

# ГАЛЬВАНОТЕХНИКА И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

## Содержание №3 за 2007 год

Осаждение металлов и сплавов	Успехи гальванотехники. Обзор мировой специальной литературы за 2005-2006 гг. <i>Елинек Т.В.</i> Использование покрытий никель-бор для замены драгоценных металлов на деталях радиоэлектроники. <i>Рогожин В.В.</i> Электроосаждение олова из кислых электролитов. <i>Смирнов К.Н., Григорян Н.С., Аверин Е.В., Харламов В. И.</i>
Конверсионные покрытия	Разработка сухой композиции аморфного фосфатирования. <i>Гиринов О.С, Григорян Н.С., Акимова Е.Ф., Харламов В.И., Мазурова Д.В., Абрашов А.А., Ваграмян Т.А.</i>
Ответы на вопросы читателей	Основные направления использования погружных электрохимических модулей (ПЭМ). <i>Кругликов С.С.</i> Регенерация раствора канифоли

**Успехи гальванотехники\***  
**Обзор мировой специальной литературы за  
2005-2006 годы**

**Елинек Т.В.**

**Advances in Metal Finishing - An Assessment of the International  
Literature 2005-2006**

**Jelinek T.V.**

**Fortschritte in der Galvanotechnik - Eine Auswertung der  
internationalen Fachliteratur 2005-2006**

**Jelinek T.W.**

**6. Установки и оборудование**

Упомянутые в этой рубрике публикации касаются лишь оборудования. Что же касается установок, то описана лишь гальваническая линия, включающая стадию обработки при помощи либо больших алмазных, либо CSB шлифовальных кругов, с автоматическим контролем всех важных для качества продукции параметров [254]. В [572] описываются преимущества возвратно-поступательных автоматов для цинкования проволоки в сравнении с горизонтальными.

В целях энергосбережения можно использовать тепло сточных вод (теплообменом) [74]. Сравниваются возможности подъемных механизмов, осевых систем и роботов для движения по сложной траектории, например, для порошкового напыления [108]. С помощью предварительного сканирования формы деталей можно программировать желаемые движения роботов, которые в настоящее время в основном настраивают непосредственно на месте, как в случае химического структурирования (съема металла) [258]. Для транспортировки жидкостей из запасных резервуаров напрямую в рабочие предложен ряд насосов объемного действия различных типов [256]. Определенные преимущества дает применение эдуктора для перемешивания жидкостей в ваннах, поскольку это позволяет получить поток, направленный на нужную часть поверхности [680]. Очень сложные процессы промывки, например, в случае очистки топливных насосов, можно осуществлять при помощи специальных насадок (распылителей), обеспечивающих вращение или качение (веерное движение)

потока [111, 275]. Для очень точного дозирования чернил, например, при производстве печатных плат, можно применять принцип дозирования подачи раствора [638]. Описан порядок действий при поиске дефектов выпрямителей и рекомендован способ их применения [752].

**7. Обработка поверхности алюминия и магния**

В работе [33], посвященной 150-летию применения алюминия, его называют металлом современности и это не может не сказываться на отрасли обработки поверхности. Обладающий хорошими антикоррозионными свойствами и декоративными качествами, алюминий является не только «инструментом архитектора» [104]. Благодаря малому весу и различным функциональным свойствам, приобретенным в результате обработки, прежде всего, анодирования, алюминий играет важную роль в автомобильной промышленности, строительстве и самолетостроении [173].

В результате двойного анодирования алюминия с растворением первого слоя получают покрытия с правильной гексагональной ячеистой структурой. После растворения алюминиевого субстрата их можно использовать в качестве наноразмерных носителей катализаторов [248].

Применяется способ так называемого «черного анодирования» алюминия, который позволяет получать материалы с определенными оптическими свойствами (эмиссии, отражения, поглощения) для самолетостроения и космоса [172]. Обработка осуществляется в два этапа путем анодного оксидирования алюминия в серной кислоте и последующей обработкой на переменном токе в электролите, содержащем сульфат никеля, ацетат корбальта и борную кислоту. Для улучшения корро-

\*Перевод обзора из немецкого журнала *Galvanotechnik*, 2007. -№1, С. 38-62. Продолжение. Начало публикации в №1,2, том. XV, 2007 г.

зионной стойкости анодированного алюминия используют золь-гель-метод, при этом золь представляет собой жидкий коллоидный раствор органического соединения, содержащий оксид алюминия [307, 567]. Остается спорным вопрос о том, перспективно ли применять после описанной процедуры дальнейшую обработку пропиткой или набивкой (уплотнением) тефлоном (PTFE) для получения либо непригорающих покрытий сковородок, либо износостойких деталей [493, 568].

Дефекты анодно оксидированных и окрашенных покрытий можно устранить протравливанием (после которого анодирование проводят заново), либо селективной обработкой посредством тампонного анодирования [171].

Установки анодирования оснащены современным оборудованием для обеспечения наилучшего качества продукции, которое требуется, например, в случае устройств, используемых в самолетах (аэробусах) [311]. Для небольших предприятий предложен прибор, позволяющий получать оптимальную толщину покрытия [636]. Твердое и декоративное анодирование можно проводить в одной установке, если предотвратить снижение активности серной кислоты путем охлаждения, а также с помощью таких мер, как проток, снижение концентрации серной кислоты либо изменение времени экспозиции [635].

Механизм оксидирования алюминия в электрической микродуге исследовали авторы [566, 746]. Описаны закономерности плазменного оксидирования алюминия [679] и магния [675].

В результате исследования химического оксидирования алюминия в смеси хромовой и фосфорной кислот показано, что образование оксидной пленки протекает так же, как и при анодировании [34]. Описан новый способ бесхроматной пассивации [547, 747], либо с небольшим содержанием в электролите хрома (III) [374, 494], а также так называемое «пассивирование с травлением» [103].

## **8. Различные методы обработки поверхности**

### **8.1 Конверсионные покрытия**

Самой актуальной проблемой в области получения конверсионных покрытий является запрет хрома (VI), прежде всего это касается процессов хромирования цинка и его сплавов. Однако технологии с использованием растворов, из которых получают покрытия, сравнимые с хроматными по защитной способности, являются значительно более дорогостоящими [100, 157, 676]. Проблемными являются резьбовые соединения, поскольку различная твердость и коэффициенты трения бес-

хромовых покрытий не обеспечивают выполнение требуемых функций, и большинство таких соединений необходимо проверять с помощью специально разработанной компьютерной программы [761]. Ведутся дальнейшие разработки, помимо уже известных, кобальтсодержащих электролитов для получения толстослойных покрытий, а также фосфорсодержащих электролитов для черного хромирования с дополнительным верхним слоем покрытия (Topcoat) [743]. Плазменные полимерные покрытия на основе кремнийорганических и фосфорсодержащих мономеров образуются на поверхности цинка в виде очень тонкого нанослоя, которым заменяют применявшиеся до сих пор конверсионные покрытия, особенно при последующем лакировании нанопленки [180]. Аналогичным образом для последующей обработки подходит метод SAM (self-assembled monolayer – самоорганизующиеся монослои), а образовавшийся ранее полимерный слой служит для улучшения адгезии [485]. Ведутся поиски способов обработки после горячего цинкования без применения хрома (VI) [197]. Между тем имеется опыт применения на практике очень сложного оборудования для бесхромового пассивирования деталей массового производства [40].

Сообщается о замене фосфатных покрытий, прежде всего функциональных. Так, получение железозосфатных пленок при волочении заменяют методом нанесения полифосфатных покрытий при комнатной температуре [26, 631, 406]. Перед лакированием вместо железозосфатных покрытий применяют нанопленки толщиной от 10 до 30 нм, получаемые при низких температурах напылением, либо окунанием [273, 471, 487, 545]. Авторы [560, 561] исследовали электролит, содержащий фторид и ванадат циркония, использование которых позволяет экономить электроэнергию.

Наблюдения в течение длительного времени показывают, что фосфатные покрытия на основе марганца подходят для таких сильно нагруженных деталей, как соединительные муфты (втулки, раструбы) протяженных трубопроводов (коммуникаций) [27]. Можно продлить срок службы растворов фосфатирования, если образующийся шлам удалять центрифугированием [468]. Следует отметить, что при электролитическом фосфатировании не образуется шлам [101]. Сообщается о промышленном получении железозосфатных покрытий без сточных вод [613]. В работе [728] описаны новые технологии травления и пассивирования нержавеющей стали.

### **8.2 Эмалирование, горячее цинкование, PVD/CVD-покрытия, диффузионные пленки, металлизация напылением**

Благодаря гладкости и твердости эмалированных поверхностей растет интерес к применению их в технике [745], а также в архитектуре [489]. Разработана эмаль с диэлектрическими свойствами, улучшающая полезные свойства кухонной посуды (блюды), в том числе для гриля [633]. В технологии эмалирования появился новый способ расчета цветовых рецептов [28]. Предварительная обработка влияет на качество эмали [102]. В частности, пескоструйная обработка с последующим оксидированием улучшает сцепление эмали с литыми изделиями [158]. Химическая стойкость эмалированных поверхностей, в том числе в щелочной среде, усиливается после обработки в парах хлорида алюминия [488]. На поврежденные эмали наносят нанопленки [309]. В обзоре [244] сопоставляются DIN- и другие нормы для эмалирования.

Горячее цинкование является важнейшим способом защиты от коррозии не только в строительном деле, но и находит применение в автомобилестроении [409]. К отрицательным сторонам этой технологии относятся проблемы энергосбережения или регенерации энергии, которые пытаются решить, например, путем изоляции или применения рубашек на ванны [31, 408]. В работе [744] исследовали влияние состава покрываемого металла на процесс горячего цинкования, в особенности примесей кремния и фосфора в стали.

Что касается PVD/CVD-методов, то плазменные покрытия режущих кромок инструментов, шестерен и др. деталей можно усовершенствовать с учетом требований настоящего времени [49]. Для этого, а также для активирования поверхности пластмасс и дальнейшего применения разработан новый источник плазмы [48, 182]. Авторы [262] занимались изучением потоков энергии в плазменных методах обработки поверхности. Для получения люминофоров применяется порошковое напыление в атмосферной плазме [692]. При взаимодействии хромсодержащих покрытий с газообразным азотом образуются чрезвычайно износостойкие PVD-хром-нитридные покрытия [379]. Для предотвращения окисления титан-алюминиевых покрытий на них наносят толстый слой алюминия после фторирования поверхности [405]. Для инструментов, снимающих стружку, применяют твердосплавные нанопленки (например, AlTiN), получаемые методом плазменного напыления [640]. Особенно устойчивы к коррозии ленты (полосы), оцинкованные либо электролитическим способом, либо горячим цинкованием, и покрытые пленкой диоксида кремния PVD-методом [693]. CrAlNi-покрытия со специальным смазочным маслом улучшают трибологические свойства шестерен [694, 698]. Пленки дисульфида молибдена с повышенным

блеском могут быть использованы в космической отрасли [696]. При сравнении стоимости различных методов нанесения покрытий на обода автомобильных фар было обнаружено, что дешевле всего обходится получение металлических покрытий осаждением из паровой фазы с последующей плазменной обработкой для получения защитного слоя [112, 179, 181].

В работе [564] исследовали фазовый состав легированного никелем цинкового покрытия при диффузии корунда. Представлена модель диффузии углерода в процессе газового науглероживания [246]. В [183] моделируются процессы при азотировании стали. В работе [373] исследовали метод термического нанесения поверхностного слоя при помощи лазера, преимуществом этого способа является возможность селективной обработки. Азотированные в газовой фазе твердые хромовые покрытия обладают высокой твердостью и износостойкостью [504]. Авторы [506, 565] изучали процесс закалки (упрочнения) и резки при помощи лазера.

Приведен взгляд на применение различных металлических покрытий, получаемых металлизацией напылением, для защиты от коррозии [308], а также на вакуум-плазменное напыление тугоплавких металлов [378].

### **8.3 Органические покрытия**

В различных публикациях по данной теме прослежено влияние типа лака и его состава на стойкость и другие свойства лаковых покрытий, а также на способ их применения [56, 59, 120, 186, 188, 192, 194, 195, 200, 245, 267, 268, 269, 291, 339, 340, 434, 437, 586, 587, 593, 594, 603, 710]. Для обеспечения особенно хорошей стойкости к погодным условиям получен порошок для порошкового покрытия на основе фторполимера [54]. Сравнительные исследования показали, что нанопигменты обеспечивают наилучшую защиту от коррозии [55].

Что касается собственно процесса лакирования, то в этой области большое внимание уделяется проблемам рентабельности в случае крупных деталей [51, 316], при электростатическом лакировании [109, 189, 334, 436]. Обсуждается улучшение экономичности при уменьшении стоимости продукции, достигаемой путем точного дозирования и смешивания [52], а также при общей оптимизации процесса [270, 382, 497] и оптимальном размещении аппликационных устройств [190, 709]. В гальванических цехах заводов практичнее использовать тубы, чем пистолеты-распылители [57]. В [106, 110] предложены меры по упрощению процесса лакирования. Для управления и моделирования технологического процесса предложено специальное отраслевое программное обеспечение

[321, 516], причем управление зачастую осуществляется непосредственно роботами [589]. Некоторые публикации посвящены изучению проблем электроролитического нанесения покрытий [58, 114, 249, 279, 433, 585]. Обсуждаются качество и его контроль при лакировании [193, 264, 265, 272, 333, 336, 349, 417, 432, 435, 523, 592, 643, 645, 647, 650]. При нанесении покрытий распылением важна правильно организованная фильтрация [46, 271, 329], причем пластмассовые детали лакируют в импульсном режиме (периодическая подача) [184]; обработка крупных деталей имеет свои особенности [129], для защиты от коррозии применяют многослойные напыляемые покрытия [381].

Расход воздуха и скорость потока, наряду с другими параметрами, определяют качество продукции и рентабельность при нанесении покрытий распылением [521, 554, 584]. Особенно экономично получение спеченных покрытий помещением деталей в расплавленный под воздействием тока слой порошка [522]. Разработан новый метод, позволяющий количественно определять важнейшие свойства поверхности перед напылением [590]. Для декоративных поверхностей различного внешнего вида имеются специальные виды порошков [644].

Описаны сложности и новинки при высушивании или обжиге лазером [118], ультрафиолетовыми лучами [185, 187, 430, 512, 703, 704, 706, 707] и облучением в ближней инфракрасной области [330, 335, 499, 759]. Удаление лакового покрытия рентабельно осуществлять с помощью лазера [115], но можно также использовать химические реагенты [116], струйную [331, 468] либо влажную [511, 626] обработку. В работе [649] сравниваются различные методы съема лаковых покрытий, в том числе криоскопические.

Что касается применяемого оборудования, то описаны модульные гибкие установки для малых и средних предприятий, а так же для производства специальной продукции [38, 117, 119, 498], импульсные устройства (Tipps) для недорогого лакирования мелких деталей массового производства [113, 314], для оптимизации установок [41, 197], для требуемой (на заказ) вентиляционной системы [53] и для обслуживания установок. Сообщается об особенностях применения роботов и их возможностях [266, 700, 702, 708]. Кроме того, предложена концепция автоматизации производства [701].

### **9. Контроль качества**

На сегодняшний день контроль качества осуществляется как путем контроля технологического процесса, так и контроля готовой продукции. При этом объективность и воспроизводимость обеспечиваются при помощи определенных систем контроля качества, среди которых в настоящее время наибольшее значение придается системе Six Sigma

[71]. Немаловажны и другие статистические приложения [618], а также система нулевых дефектов (Null-Fehler-Systeme) [690, 716]. В сравнении с механическими технологиями обработка поверхности располагает немногими сопровождающими технологический процесс методиками измерения, позволяющими охарактеризовать качество получаемых покрытий [438]. Поэтому особенно важно, чтобы измерения, необходимые для осуществления контроля качества, можно было бы оценивать с помощью вышеуказанных систем [343]. Имеет значение так же и то, чтобы применяемые для измерений и контроля качества методы способствовали получению объективных результатов. Модель так называемого черного ящика должна быть истолкована так, чтобы взаимосвязи между измеренными и истинными величинами были бы очевидны [201, 725].

Зачастую на предприятии проводится усиленный контроль качества, как показано на примере бракованных контактов в [346], однако нередко измеряют и рутинно определяемые параметры процесса [600]. Интересный метод контроля качества лакирования на предприятии состоит в том, что поставщик лакировочного материала обеспечивает его оптимальное использование на месте при помощи собственного персонала [364].

#### **9.1 Способы измерения и контроля**

При выборе метода осуществления контроля процесса следует принимать во внимание то, что большинство трудоемких и дорогостоящих способов измерения и проверки эффективны только в том случае, когда они оптимальным образом интегрированы в технологический процесс, как это показано на примере системы, описанной в [70].

Важность текущих анализов рабочих растворов и контроля параметров можно проиллюстрировать на примере фосфатирования, причем наряду с 15%-ным снижением расхода реагентов уменьшается количество параметров [72]. В связи с этим среди аналитических методов достойны упоминания спектральный анализ [530, 533] и количественные аналитические методы [531, 602]. При моделировании процесса электроосаждения металлов важнейшее значение имеет ячейка Хулла, тем более что взаимосвязи между наблюдаемыми явлениями и их причинами достаточно хорошо изучены [123, 281, 439].

Приборы для измерения вязкости должны быть совместимы [282]. В [278] рекомендован способ контроля термообработки путем индукции. Проводится контроль электропроводности растворов очистителей [298], кроме того, с помощью физических методов определяется остаточное содержание масла (эмульгируемого) [470].

Влияние поверхности субстрата можно проследить с помощью поверхностных аналитических и подобных методов. Так, остаточные загрязнения определяют посредством ССD-камеры, с помощью анализа частиц и др. [283, 599, 605, 712]. Химический состав анализируют методом химической силовой микроскопии, опираясь прежде всего на имеющиеся функциональные [345]. При изучении свойств покрытий наряду с оптическим способом [446, 598] во многих случаях наибольшее значение имеет контроль толщины покрытия [207]. Важно выбрать подходящий прибор для текущих задач [280, 652]. С помощью инфракрасного прибора можно измерять толщину лежащих друг под другом слоев [276, 601]. Трудность в определении микротвердости в основном состоит в недоработках обслуживания [279]. Минимальное время измерения при использовании прибора бесконтактного определения блеска включает устранение возможных дефектов в движущейся продукции [68]. Для контроля окраски важно использовать прибор, который согласован между производителем и потребителем [272, 534].

Для контроля качества контактов в электронике подходит ультразвуковая микроскопия [122]. Степень износа оценивается с помощью оптического метода [344]. Неудовлетворительные гладкость и блеск лаковых покрытий на пластмассах определяются в основном качеством поверхности пластмассы [200], а также тем, что в недостаточной мере учитываются особенности металлизации пластмасс [202]. Проводилось определение механических свойств, например, внутренних напряжений [653].

Хотя коррозионные испытания часто являются решающими, при выборе метода испытаний уделяется недостаточное внимание связи между практической и проверочной нагрузкой [196]. Описаны обычные для автомобильной промышленности методы контроля [445, 597]. При наличии соответствующей документации для обнаружения дефектов применим «солевой тест» [532].

Для изучения поведения покрытий при различных погодных условиях предложен метод химической люминесценции [69]. Для контроля пористости применяется общеизвестный химический способ, основанный на изменении окраски [448]. Методы контроля свойств систем защитных микропокрытий в настоящее время координирует организация Qualicor [688].

## **10. Защита окружающей среды, сточные воды, рециркуляция, техника безопасности**

Новые директивы и предписания Евросою-

за, такие как ограничение содержания в сточных водах продуктов коррозии и биохимических продуктов, являются причинами повышения стоимости продукции и усложнения производства [614]. Тем не менее преобладает мнение, что соблюдение предприятием новых требований к защите окружающей среды способствует улучшению его имиджа и тем самым обеспечивает преимущество перед конкурентами [124].

Предписания и правила являются темой многочисленных публикаций. Описывается ступенчатая реализация директивы относительно опасных веществ [125]. Сообщается об осуществлении предписаний Евросоюза, например, описан порядок действий с загрязняющими воду веществами [284, 286, 385], ответственность в случае нанесения ущерба окружающей среде [285], выполнение директивы RoHS [604], выполнение предписания по работе с вредными веществами и по защите населения и окружающей среды в случае аварии [611]. Кроме того, описана политика Евросоюза в отношении опасных химических веществ [634] и опубликованы значения максимально допустимых концентраций вредных веществ, в особенности соединений шестивалентного хрома [711, 717, 718]. Согласно подготовленному закону о поверхностно-активных веществах они должны быть разлагаемыми [454]. Интересно сравнение немецкого и итальянского законодательств по сточным водам [75, 455].

### **10.1 Сточные воды**

Наилучший путь к сокращению количества стоков состоит в том, чтобы они не образовывались вовсе. Длительный срок службы рабочих растворов обеспечивается регенерацией и рециклированием. Общими мерами для сокращения количества стоков являются сокращение уноса, применение фильтрования. К специфическим мероприятиям относятся использование сепараторов и растворов очистителей [140, 456], воздействие ультрафиолетовым излучением, либо обработка перекисью водорода для никелевых электролитов [175, 176, 313]. Из растворов пассивирования на основе хрома (III) примеси железа и цинка удаляются с помощью ионного обмена [457]. Захват (унос) химических реактивов в стоки и тем самым потери реагентов сокращает система, состоящая из ванн каскадной промывки и промывки в непроточной воде [77]. Нежелательные примеси, такие как медь и карбонаты, удаляют электролизом, либо вымораживанием [723], а соединения трехвалентного хрома — экстракцией с жидкой мембраной [536].

Другой способ уменьшения количества перерабатываемых стоков состоит в извлечении основных компонентов и примесей из отработанных

растворов. Примером может служить электрохимическое извлечение сурьмы из аккумуляторной кислоты [203, 206, 452], а также уменьшение количества мышьяка в технологической воде путем комбинирования методов осаждения, флотации и седиментации [205]. Свинец, олово и борфтористоводородная кислота выделяются электрохимическим способом из ванн непроточной промывки после содержащих олово и свинец электролитов [235]. Из растворов хроматирования и травления бериллиевых бронз ионы бериллия удаляют электролизом с мембраной [610]. Кадмий концентрируют в промывных ваннах и удаляют электрохимическим путем [414, 417]. Медь выделяют кристаллизацией из растворов [450]. Важное значение имеет оптимизированное извлечение дорогостоящего никеля из отработанных электролитов [606]. Рекуперация ценных компонентов – в первую очередь благородных металлов – из растворов электролитов играет важную роль для соблюдения предписания на вторичное использование этих компонентов в электронных приборах [453] и катализаторах [607]. Для осуществления рециклирования воды все чаще применяется ультрафильтрация [93]. Разрабатывается система извлечения магния из отработанных растворов [612].

Основная цель при переработке сточных вод состоит в том, чтобы сделать гальваническое предприятие практически безотходным [357], что можно осуществлять по частям с помощью различных организационных мер [537, 721]. В связи с этим представляет технический интерес использование вакуумных испарителей [384, 387]. Исходя из практического опыта, гальванические предприятия отказываются от собственной переработки стоков, а концентрируемые в ваннах каскадной промывки сточные воды выпариваются в вакууме [287]. Образующийся при этом конденсат используется для промывки, а соль и остаточную воду направляют в центральную установку [287]. Органические и другие компоненты сточных вод разлагаются ультрафиолетовым излучением, либо обработкой перекисью водорода [73, 288]. Цианиды и металлцианидные комплексы можно разлагать электролизом в твердом слое [762].

Для переработки шлама представляет интерес разделение компонентов шлама, поскольку при этом возможно соблюдать значения ПДК [451]. Предварительные исследования образующегося шлама подтвердили целесообразность применения коагулянтов и флокулянтов [351]. Фильтрация с помощью мембранной техники все более вытесняет классические методы [579].

### **10.2 Отходящие газы (отработанный воздух)**

В случае отработанного воздуха наилучший выход также состоит в его отсутствии, что осуществляется, к примеру, снижением VOC-эмиссии посредством применения высокотвердых лаков [204], а также поддержанием соответствующего воздушного режима в производственных помещениях [615] и при уменьшении количества аэрозолей [705].

Органические соединения разлагаются при воздействии озоном, либо ультрафиолетовым излучением [458]. Отработанный воздух, содержащий незначительное количество растворителя, для очистки пропускают через ткань, состоящую из волокон активированного угля [76]. Применяются термически регенерируемые энергосберегающие установки для сжигания отработанного воздуха [535]. Описан способ определения [608] и снижения VOC-содержания [609]. Об ожидаемых ограничениях в отношении  $\text{NO}_x$  сообщается в работе [449].

На хорошо оборудованных гальванических предприятиях (США) проверяется эффективность вентиляционной системы, однако на предприятиях, не столь хорошо оснащенных, это требует непосильных расходов [78, 388, 591].

### **10.3 Техника безопасности**

В [43] сообщается о новом европейском предписании относительно техники безопасности и взаимосвязях с действовавшими до сих пор правилами. Новые европейские граничные значения вибрационной нагрузки лучше всего соблюдать, применяя эластичные контактные шайбы [85]. Отработанный воздух обезвреживают с помощью воздушно-технических мероприятий [501].

### **11. Защита от коррозии**

Из-за большого ущерба и функциональных отказов вследствие коррозии защита от нее является одной из важнейших задач отрасли обработки поверхности [424]. Поэтому ведутся интенсивные исследования коррозионных процессов, например, механизма образования продуктов коррозии на границе раздела металл/раствор [275, 595], а также эффекта, состоящего в том, что масса продуктов коррозии при коррозионных испытаниях (экспозиции) сначала возрастает, а затем уменьшается [63, 685]. Коррозионное поведение в воде сталей с высоким и низким содержанием углерода определяется различной аэрацией и содержанием хлорида [526], изучается влияние краевых углов смачивания на коррозионный процесс [527]. Интересно отметить, что осколки античных предметов незначительно корродировали в почве, хотя подвергались воздействию 88 коррозионных

факторов [61]. Коррозия алюминиевых сплавов в морской воде зависит от вида сплава и различной, в зависимости от глубины воды, интенсивности воздействия сероводорода и бактерий [62]. В [383] изучалась эффективность электрохимических методов и была предпринята попытка уменьшения субъективности кратковременных коррозионных испытаний. Наблюдения в течение длительного времени показали, что напряжения в газовых трубопроводах увеличивают вероятность коррозии [686].

В связи с изучением вымывания цинка и меди водой с крыши было показано, что содержание биоактивных соединений этих металлов уменьшается уже в непосредственной близости от крыши [65, 169, 352].

Цинкование с последующим лакированием является оптимальным способом защиты от коррозии. В таких случаях требуется регулярный технический уход («точно по часам»), как в случае моста через Golden Gate [639]. Защита от коррозии отдельно стоящих конструкций должна быть обдумана с экологической точки зрения [524].

В Аризоне была протестирована защитная способность лаков, причем оптимальная комбинация коррозионных факторов обеспечила проведение адекватных кратковременных коррозионных испытаний [383, 447]. Грунтовочные покрытия с магниевыми пигментами обеспечивают электрохимическую защиту лакированного алюминия [174]. Для того, чтобы снизить стоимость защиты от коррозии с помощью 2К-лаков, соответствующим образом модифицировали электростатический способ [425], а также исследовали возможные при лакировании дефекты [426]. Проводящие полимеры могут быть использованы в качестве ингибиторов коррозии [64].

В связи с регенерацией Ni-Cr-покрытий в автомобильной промышленности представляет интерес оценка результатов многолетних коррозионных испытаний покрытий, полученных из электролитов на основе соединений шестивалентного и трехвалентного хрома. Согласно результатам испытаний, различие между ними состоит лишь серо-стальной окраске покрытий, полученных из соединений хрома (III) [121]. Пигментированные грунтовочные покрытия применяют для защиты от коррозии фланцев в автомобилях [760].

#### **Literatur**

- [1] Cieluch, S.: JOT 45 (2005)4, S. 90-92
- [2] Stahl, P.: JOT 45 (2005) 4, S. 96-97
- [3] Heaton, R. R. et al: metal finishing 103 (2005) 3, S. 18-24
- [4] Rudy, S. F.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 3, S. 36-38
- [5] Anon.: SMM 106 (2005) 7, S. 97-98

- [6] Schulz, D.: besser lackieren 7 (2005) 5, S. 4
- [7] Timmermann, E.-H.: besser lackieren 7 (2005) 5, S. 5
- [8] Anon.: besser lackieren 7 (2005) 5, S. 11
- [9] Davidson, D. A.: metal finishing 103 (2005) 3, S. 25-28
- [10] Durkee, J. F: metal finishing 103(2005)4, S. 56-57
- [11] Morgenschweis, Chr.: JOT 45 (2005) 4, S. 98-100
- [12] Smirnov, N. K. et al: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 13 (2005) 1, S. 18-28
- [13] Ananjewa, E. Ju. et al: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 12 (2004) 1, S. 35-41
- [14] Heiman, S. et al: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 4, S. 6-9
- [15] Klingenberg, M. L. et al: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 4, S. 42-48
- [16] Bogensperger, H.: metalloberflaeche 59 (2005) 4, S. 34-35
- [17] Jelinek, T. W: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 13 (2005) 2, S. 16-20
- [18] Horner, J. D. et al: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 6, S. 18-21
- [19] Liqun, Zhu et al: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 6, S. 49-53
- [20] Mentone, P. F: metal finishing 103(2005)6, S.4-18
- [21] Mandich, N.: metal finishing 103 (2005) 6, S. 30-36
- [22] Drowosekov, A. B. et al: zascita metallov 41 (2005) 1, S. 61-68
- [23] Sanderson, T.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 6, S. 39-43
- [24] John, S. et al: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 5, S. 62-66
- [25] Yae, S. et al: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 4, S. 58-62
- [26] Aljeschin, R. Ju.: stal 74 (2005) 5, S. 78-81
- [27] Aljeschin, R. Ju.: stal 74 (2005) 5, S. 81-83
- [28] Weber, R.: email 52 (2004) 2, S. 18-24
- [29] Kolbe, G. et al: metalloberflaeche 59 (2005) 4, S. 10-14
- [30] Anon.: metalloberflaeche 59 (2005) 6, S. 24-25
- [31] Cook, T. H.: metal finishing 103 (2005) 5, S. 50-54
- [32] Sepeur, S.: Stahl und Eisen 125 (2005) 5, S. 69
- [33] Anon.: Metall 59 (2005) 4, S. 187-190
- [34] Djokic, S. S.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 5, S. 50-54
- [35] Guenther, J.: metalloberflaeche 59 (2005) 3, S. 14-18
- [36] Golek, M.: JOT 45 (2005) 8, S. 28-30
- [37] Cornu, O.: Oberflaechen Polysurfaces 46 (2005) 2, S. 6-8



- [38] Anon.: besser lackieren 7 (2005) 11, S. 3
- [39] Schmidt, U.: besser lackieren 7 (2005) 9, S. 7
- [40] Kuhring, K.-H.: JOT 45 (2005) 7, S. 32-34
- [41] McElroy, B. et al: products finishing 69 (2005) 10, S. 40-42
- [42] Krailin, N. A.: galvanotecnika i obrabotka poverchnosti 13 (2005) 2, S. 27-32
- [43] Riester, M.: JOT 45 (2005) 7, S. 16-17
- [44] Kellenbenz, P.: JOT 45 (2005) 8, S. 32-33
- [45] Price, S.: JOT 45 (2005) 8, S. 34-35
- [46] Kleineidam, U.: JOT 45 (2005) 8, S. 24-26
- [47] Kurtz, O. et al: Galvanotechnik 96 (2005) 10, S. 2494-2498
- [48] Sung-Spitzl, H.: metalloberflaeche 59 (2005) 5, S. 18-19
- [49] Anon.: metalloberflaeche 59 (2005) 5, S. 20-21
- [50] Arndt, M. et al: Werkstatt und Betrieb 138 (2005) 6, S. 20-21
- [51] Horschig, J.: besser lackieren 7 (2005) 13, S. 3
- [52] Anon.: besser lackieren 7 (2005) 13, S. 4
- [53] Anon.: besser lackieren 7 (2005) 13, S. 6
- [54] Maltern, R.: JOT 45 (2005) 8, S. 16-17
- [55] Hirth, U.-A.: Farbe & Lack 111 (2005) 8, S. 22-26
- [56] Somborn, R.: Farbe & Lack 111 (2005) 8, S. 45-46
- [57] Flacke, B.: Farbe & Lack 111 (2005) 8, S. 569-571
- [58] Drago, T. et al: AIFM galvanotecnica e nuove finiture 15/56 (2005) 3, S. 139-146
- [59] Mechtel, M.: JOT 45 (2005) 9, S. 54-58
- [60] Helmes-Scheffler, A.: JOT 45 (2005) 9, S. 60-62
- [61] Nord, A. G. et al: zascita metallov 41 (2005) 4, S. 339-346
- [62] Sinjavskij, W. S. et al: zascita metallov 41 (2005) 4, S. 347-349
- [63] Pantschenko, Ju. M. et al: zascita metallov 41 (2005) 4, S. 403-416
- [64] Khandpur, N. et al: Indian Surface Finishing 2 (2005) 1, S. 118-126
- [65] Bertling, S. et al: wlb (2005) 1-2, S. 15-18
- [66] Arunbagiri, T. N. et al: Indian Surface Finishing 2 (2005) 1, S. 46-51
- [67] Sharma, H. et al: Indian Surface Finishing 2 (2005) 1, S. 80-85
- [68] Pape, W. et al: JOT 45 (2005) 8, S. 48-49
- [69] Wachtendorf, V. et al: Galvanotechnik 96 (2005) 10, S. 2470-2474
- [70] Walter, N.: JOT 45 (2005) 8, S. 54-55
- [71] Ruettimann, B.: Aluminium 81 (2005) 7/8, S. 606-611
- [72] Quatsoe, T.: products finishing 69 (2005) 8, S. 52-55
- [73] Guenther, L. et al: cav 38 (2005) 8, S. 50-51
- [74] Rometsch, L.: Umweltmagazin (2005) 7, S. 35-36
- [75] D'Angelo, S.: AIFM galvanotecnica e nuove finiture 15/56 (2005) 1 3, S. 168-170
- [76] Bogenrieder, C.: wlb (2005) 6, S. 46-49
- [77] Quinag, Xu et al: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 6, S. 44-48
- [78] Wenclawiak, M.: metal finishing 103 (2005) 6, S. 42-45
- [79] Janke, N.: Galvanotechnik 96 (2005) 10, S. 2478-2482
- [80] Herrmann, S. et al: PLUS 7 (2005) 7, S. 1278-1283
- [81] Anon.: JOT 45 (2005) 5, S. 22-23
- [82] Grunitz, M.: metalloberflaeche 59 (2005) 3, S. 26-27
- [83] Cieluch, S.: metalloberflaeche 59 (2005) 3, S. 28-29
- [84] Hanli, B. et al: metalloberflaeche 59 (2005) 4, S. 52-54
- [85] Dinter, N.: JOT 45 (2005) 5, S. 22-23
- [86] Cabardic, M.: metalloberflaeche 59 (2005) 4, S. 44-47
- [87] Buhlert, M. et al: Galvanotechnik 96 (2005) 10, S. 2342-2350
- [88] Venz, R.: metalloberflaeche 59 (2005) 4, S. 55-57
- [89] Schulz, D.: JOT 45 (2005) 6, S. 56-57
- [90] Lommatzsch, U.: JOT 45 (2005) 6, S. 58-61
- [91] Anon.: metalloberflaeche 59 (2005) 6, S. 44-45
- [92] Podobajev, A. N. et al: zascita metallov 41 (2005) 4, S. 395-401
- [94] Feng, S. B. et al: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 7, S. 38-41
- [95] Plieth, W. et al: AIFM galvanotecnica e nuove finiture 15/56 (2005) 3, S. 147-155
- [96] Gawne, D. I.: AIFM galvanotecnica e nuove finiture 15/56 (2005) 3, S. 156-161
- [97] Nandhakumaran, M. et al: Indian Surface Finishing 2 (2005) 1, S. 29-33
- [98] Sanadara Rajan, R. et al: Indian Surface Finishing 2 (2005) 1, S. 37-42
- [99] Balraju, J. N. et al: Indian Surface Finishing 2 (2005) 1, S. 20-25
- [100] Okulov, W. W.: galvanotecnika i obrabotka poverchnosti 12 (2004) 2, S. 35-41
- [101] Aljoschin, R. Ju.: galvanotecnika i obrabotka poverchnosti 12 (2004) 2, S. 43-46
- [102] Dickbreder, R.: email 53 (2005) 3, S. 42-51
- [103] Anon.: JOT 45 (2005) 7, S. 14
- [104] Mader, W.: metalloberflaeche 59 (2005) 7-8, S. 10-11
- [105] Maggiore, G.: besser lackieren 7 (2005) 13, S. 8
- [106] Ondratschek, D.: besser lackieren 7 (2005)

- 13, S. 8
- [107] Shah, U et al: metal finishing 103 (2005) 6, S. 20-28
- [108] Tapp, M.: JOT 45 (2005) 8, S. 18-23
- [109] Cselle, T.: Werkstatt und Betrieb 138 (2005) 6, S. 22-26
- [110] Little, M. J.: products finishing 69 (2005) 8, S. 90-92
- [111] Mileke, D.: products finishing 69 (2005) 8, S. 46-50
- [114] Fanfani, S. et al: JOT 45 (2005) 7, S. 36-39
- [113] Pozo, A. et al: besser lackieren 7 (2005) 12, S. 2
- [114] Dibon, A.: besser lackieren 7 (2005) 12, S. 4
- [115] Buechler, E.: besser lackieren 7 (2005) 12, S. 5
- [116] Eickhoff, J.: besser lackieren 7 (2005) 12, S. 16
- [117] Anon.: JOT 45 (2005) 7, S. 18-19
- [118] Bopp, M. L.: JOT 45 (2005) 7, S. 20
- [119] Anon.: JOT 45 (2005) 7, S. 22-23
- [120] Wheat, N.: metal finishing 103 (2005) 6, S. 46-50
- [121] Snyder, D. S.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 9, S. 236
- [122] Heinze, R. et al: PLUS 7 (2005) 7, S. 1258-1265
- [123] Smirnov, K. N.: galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 13 (2005) 2, S. 6-9
- [124] Olesch, G.: UmweltMagazin 2005, 7, S. 26-27
- [125] Happel, H. et al: wlb (2005) 3-4, S. 23-25
- [126] Felden, B.: baender bleche rohre 46 (2005) 6/7, S. 32-35
- [127] Klieber, H.: baender bleche rohre 46 (2005) 3/4, S. 46-48
- [128] Small, D. J.: advanced materials & processes 163 (2005) 5, S. 44-47
- [129] Anon.: metaloberflaeche 59 (2005) 7-8, S. 12-13
- [130] Rudy, S. E.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 4, S. 35-37
- [131] Krieg, M.: JOT 45 (2005) 6, S. 50-55
- [132] Carlson, J. S.: products finishing 69 (2005) 9, S. 40-42
- [133] Kuhn, A.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 5, S. 72-79
- [134] Menne, M.: metaloberflaeche 59 (2005) 5, S. 32-33
- [135] Schulz, D.: besser lackieren 7 (2005) 10, S. 9
- [136] Soffner, U.: metaloberflaeche 59 (2005) 5, S. 30-31
- [137] Anon.: Oberflaechen Polysurfaces 46 (2005) 2, S. 23-25
- [138] Neide, H.: JOT 45 (2005) 7, S. 40-42
- [139] Wichelhaus, W. et al: Galvanotechnik 96 (2005) 11, S. 2712-2717
- [140] Schulz, D.: JOT 45 (2005) 7, S. 42-48
- [141] Heimlich, H.: JOT 45 (2005) 7, S. 50
- [142] Jansen, I. et al: metaloberflaeche 59 (2005) 7-8, S. 34-35
- [143] Anon.: besser lackieren 7 (2005) 7, S. 12
- [144] Unruh, J. M. N.: Galvanotechnik 96 (2005) 9, S. 2053-2071
- [145] Bolch, Th. et al: Galvanotechnik 96 (2005) 9, S. 2095-2100
- [146] Diefenbach, S. et al: Galvanotechnik 96 (2005) 9, S. 2072-2080
- [147] Unruh, J. M. N.: Galvanotechnik 96 (2005) 10, S. 2351-2360
- [148] Whitlaw, K. et al: Galvanotechnik 96 (2005) 11, S. 2607-2618
- [149] Subramanian, B. et al: Indian Surface Finishing 2 (2005) 1, S. 64-68
- [150] Bhuvanalogini, G. et al: Indian Surface Finishing 2 (2005) 1, S. 98-103
- [151] Marikkannu, H. R. et al: Indian Surface Finishing 2 (2005) 1, S. 107-113
- [152] Ganz, J. et al: Galvanotechnik 96 (2005) 11, S. 2592-2597
- [153] Weber, J. A. et al: Inzynieria Powierzchni (2005) 1, S. 18-22
- [154] Karthikeyan, S. et al: Indian Surface Finishing 2 (2005) 1, S. 72-76
- [155] Nanjundajah, M.: Indian Surface Finishing 2 (2005) 1, S. 89-94
- [156] Bielinski, J. et al: Inzynieria Powierzchni (2005) 1, S. 36-42
- [157] Fuhrmann, B. et al: Galvanotechnik 96 (2005) 11, S. 2760-2764
- [158] Wendel, J. C.: email 53 (2005) 4, S. 61-66
- [159] Putschkov, Jr. A. et al: metalovedenije i termitscheskaja obrabotka metallov 50 (2005) 6, S. 24-27
- [160] Anon.: Aluminium 81 (2005) 9, S. 746-748
- [161] Hammer, N. et al: Werkstatt und Betrieb 138 (2005) 6, S. 27-30
- [162] Hauptmann, J. et al: metaloberflaeche 59 (2005) 12, S. 32-33
- [164] Kuhn, A. T: Galvanotechnik 97 (2006) 4, S. 849-855
- [165] Sherwood, N. J.: metal finishing 103 (2005) 9, S. 54-55
- [169] Sundberg, J. et al: metall 59 (2005) 10, S. 634-636
- [170] Jennings, M.: IDR 65 (2005) 3, S. 21-23
- [171] Kuo, Hong-Hsiang et al: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 7, S. 34-37
- [172] Shukla, S. et al: Indian Surface Finishing 2 (2005) 1, S. 55-60
- [173] Dalla Barba, W. et al: Indian Surface Finishing 2 (2005) 1, S. 161-189
- [174] Bockmaier, G. et al: Aluminium 81 (2005)

- 9, S. 777-779
- [175] Moebius, A. et al: Galvanotechnik 96 (2005) 9, S. 2054-2062
- [176] Igel, O. et al: Indian Surface Finishing 2 (2005) 1, S. 131-142
- [177] Winkler, F. et al: Galvanotechnik 96 (2005) 9, S. 2224-2235
- [178] Ruffert, Ch.: Galvanotechnik 96 (2005) 11, S. 2736-2740
- [179] Lackner, J. M. et al: Galvanotechnik 96 (2005) 9, S. 2208-2216
- [180] Grundmaier, G.: Galvanotechnik 96 (2005) 11, S. 2720-2727
- [181] Matthaeus, G.: Inzynieria Powierzchni (2005) 1, S. 9-17
- [182] Baldus, A.: SCOPE 45 (2005) 10, S. 95-99
- [183] Ratajski, J. et al: Inzynieria Powierzchni (2005) 1, S. 49-58
- [184] Anon.: JOT 45 (2005) 7, S. 26-27
- [185] Ondratschek, D.: besser lackieren 7 (2005) 6, S. 8
- [186] Oewe, H. et al: Farbe & Lack 111 (2005) 7, S. 22-26
- [187] Meichsner, G. et al: Farbe & Lack 111 (2005) 7, S. 27-31
- [188] Somborn, R.: Farbe & Lack 111 (2005) 7, S. 55-56
- [189] Svejda, P.: JOT 45 (2005) 9, S. 30-33
- [190] Gamera, J. et al: JOT 45 (2005) 9, S. 34-40
- [191] Anon.: JOT 45 (2005) 9, S. 42-46
- [192] Wixmerten, G. et al: Farbe & Lack 111 (2005) 9, S. 46-51
- [193] Somborn, R.: Farbe & Lack 111 (2005) 9, S. 56-58
- [194] Anon.: metaloberflaeche 59 (2005) 7-8, S. 15-17
- [195] Doessel, K. F.: JOT 45 (2005) 9, S. 50-53
- [196] Schulz, W. D. et al: Galvanotechnik 96 (2005) 11, S. 2598-2604
- [197] Heffer, P. et al: metal finishing 103 (2005) 7/8, S. 13-14
- [198] Suppa, M.: PLUS 7 (2005) 9, S. 1609-1615
- [199] Gardein, R. et al: Galvanotechnik 96 (2005) 9, S. 2200-2205
- [200] Buhk, M. et al: metaloberflaeche 59 (2005) 9, S. 24-28
- [201] Schmitt, R. et al: metaloberflaeche 59 (2005) 9, S. 39-42
- [202] Battjes, K.: advanced materials & processes 163 (2005) 7, S. 35-37
- [203] Bergmann, H. et al: Galvanotechnik 96 (2005) 9, S. 2240-2249
- [204] Rose, U.: besser lackieren 7 (2005) 4, S. 5
- [205] Schaefer, H. et al: wlb (2005) 9, S. 16-18
- [206] Bergmann, H. et al: Galvanotechnik 96 (2005) 11, S. 2746-2751
- [207] Wahl, D.: Galvanotechnik 96 (2005) 9, S. 2088-2094
- [208] Middeke, H.: Galvanotechnik 96 (2005) 9, S. 2081-2087
- [209] Wahl, D.: Galvanotechnik 96 (2005) 10, S. 2364-2370
- [210] Schulz, D.: baender bleche rohre 46 (2005) 5/7, S. 16-17
- [211] Schulz, J.: baender bleche rohre 46 (2005) 5, S. 40-42
- [212] Larkin, C.: Products finishing 69 (2005) 10, S. 34-38
- [213] Cressman, S.: metal finishing 103 (2005) 6, S. 9-12
- [214] Edington, J. et al: metal finishing 103 (2005) 6, S. 38-41
- [215] Fallot, J.-F.: PLUS 7 (2005) 8, S. 1415-1417
- [216] Balmasov, A. et al: zascita metallov 41 (2005) 4, S. 386-389
- [217] Krammer, R.: JOT 45 (2005) 8, S. 42-45
- [218] Schlipf, M.: JOT 45 (2005) 8, S. 46-47
- [219] Zippel, G.: JOT 45 (2005) 9, S. 80-83
- [220] Holzknrecht, E.: metal finishing 103 (2005) 8, S. 25-27
- [221] Kuhn, A.: metal finishing 103 (2005) 8, S. 28-31
- [222] Loecher, K.: JOT 45 (2005) 10, S. 56-57
- [223] Krammer, R.: JOT 45 (2005) 10, S. 60-63
- [224] Unruh, J. N. M.: Galvanotechnik 96 (2005) 11, S. 2619-2628
- [225] Neitzke, M.: Galvanotechnik 96 (2005) 12, S. 2882-2887
- [226] Broomen, E. W.: Galvanotechnik 96 (2005) 12, S. 2843-2853
- [227] Paatsch, W.: Galvanotechnik 96 (2005) 12, S. 2854-2857
- [228] Koenigshofen, A. et al: products finishing 69 (2005) 12, S. 46-50
- [229] Wang, D. I. et al: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 9, S. 39-42
- [230] Frischauf, R.: galvano organo 2005, Nr. 748, S. 48-50
- [231] Rudy, S. F.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 10, S. 32-33
- [232] Jellesen, M. S. et al: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 10, S. 36-41
- [233] McCaskie, J. et al: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 15/56 (2005) 4, S. 210-219
- [234] Jelinek, T. W.: galvanotecnika i obrabotka poverchnosti 13 (2005) 3, S. 12-21
- [235] Kruglikov, S. S. et al: zascita metallov 41 (2005) 6, S. 637-639
- [236] Sitinkova, G. T. et al: zascita metallov 41 (2005) 6, S. 656-658
- [237] Ghanem, F. et al: Plat. & Surf. Finishing

- 92 (2005) 8, S. 33-37
- [238] Wu, Y. et al: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 8, S. 38-42
- [239] Schivon, P.: metaloberflaeche 59 (2005) 10, S. 14-17
- [240] Drovosekov, A. B. et al: zascita metallov 41 (2005) 5, S. 451-457
- [241] Bellemare, S.: products finishing 69 (2005) 1, S. 50-55
- [242] Puippe, J. L.: galvano organo 2005, Nr. 747, S. 27-28
- [243] Balandin, Ju. A. et al: stal 74 (2005) 8, S. 88-90
- [244] Otto, M.: email 53 (2005) 4, S. 58-61
- [245] Danielewski, M. et al: ochrona przed korozja (2004) 9, S. 298-301
- [246] Sobusiak, T.: Inzynieria Powierzchni (2005) 1, S. 3-8
- [247] Anon.: advanced materials & processes 163 (2005) 9, S. 39
- [248] Thomas, P. et al: galvano organo 2005, Nr. 747, S. 46-49
- [249] Renz, D. et al: galvano organo 2005, Nr. 748, S. 42-43
- [250] Vollrath, K.: metaloberflaeche 59 (2005) 9, S. 30-31
- [251] Luethje, H.: JOT 45 (2005) 9, S. 64-66
- [252] Obergfoell, J.: Galvanotechnik 96 (2005) 12, S. 2838-2842
- [253] Lester, T. et al: metal finishing 103 (2005) 7/8, S. 35-38
- [254] Trenker, A.: IDR 39 (2005) 3, S. 244-245
- [255] Menard, S.: galvano organo 2005, Nr. 751, S. 52-53
- [256] Hoffmann, H. et al: metal finishing 103 (2005) 3, S. 18-24
- [257] Heimlich, P.: JOT 45 (2005) 10, S. 32-36
- [258] Kochendoerfer, S. et al: metaloberflaeche 59 (2005) 10, S. 10-13
- [259] Saad, J.: metal finishing 103 (2005) 7/8, S. 19-24
- [260] Pfeiffer, P. et al: Galvanotechnik 96 (2005) 2, S. 3012-3016
- [261] Ruggiero, P. F.: advanced materials & processes 163 (2005) 7, S. 39-40
- [262] Kersten, H. et al: Galvanotechnik 96 (2005) 12, S. 2996-2307
- [263] Barth, C.: metaloberflaeche 59 (2005) 9, S. 15-17
- [264] Sombom, R.: Farbe & Lack 111 (2005) 11, S. 52-54
- [265] Herrmann, T.: besser lackieren 7 (2005) 17, S. 10
- [266] Anon.: Oberflaechen Polysurfaces 46 (2005) 4, S. 6-7
- [267] Schwarz, M.-K.: besser lackieren 7 (2005) 15, S. 2
- [268] Wagner, G.: besser lackieren 7 (2005) 15, S. 7
- [269] Ondratschek, D.: besser lackieren 7 (2005) 15, S. 8
- [270] Timmermann, E.-H.: besser lackieren 7 (2005) 18, S. 11
- [271] Mandler, H.: besser lackieren 7 (2005) 15, S. 10
- [272] Anon.: besser lackieren 7 (2005) 18, S. 8
- [273] Gleumes, S. et al: besser lackieren 7 (2005) 18, S. 12
- [274] Gehrke, J.: besser lackieren 7 (2005) 19, S. 12
- [275] Kotenev, W. A. et al: zascita metallov 41 (2005) 6, S. 547-561
- [276] Florin, C.: besser lackieren 7 (2005) 17, S. 4
- [277] Jansen, C.: besser lackieren 7 (2005) 17, S. 11
- [278] Rudnev, W. J.: Heat Treating Progress 5 (2005) 6, S. 33-35
- [279] McGhee, D.: Heat Treating Progress 5 (2005) 6, S. 92-96
- [280] Nix, H. F. et al: metaloberflaeche 59 (2005) 12, S. 37-38
- [281] Dargis, S.: Products finishing 69 (2005) 2, S. 50-53
- [282] Gehm, L. et al: JOT 45 (2005) 12, S. 63-65
- [283] Gumme, R. et al: metaloberflaeche 59 (2005) 12, S. 39-42
- [284] Nisipeanu, P. et al: Galvanotechnik 96 (2005) 12, S. 2873-2881
- [285] Arndt, M.: Galvanotechnik 96 (2005) 12, S. 3021-3023
- [286] Froehlich, K.: besser lackieren 7 (2005) 15, S. 11
- [287] Firsova, L. P. et al: galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 13 (2005) 3, S. 49-51
- [288] Schmid, E.: Galvanotechnik 96 (2005) 5, S. 20-21
- [289] Rath, B. B.: advanced materials & processes 163 (2005) 7, S. 80
- [290] Anon.: Metall 59 (2005) 11, S. 686-687
- [291] Kull, A. et al: Farbe & Lack 111 (2005) 9, S. 22-26
- [292] Krieg, M.: metaloberflaeche 59 (2005) 9, S. 34-36
- [293] Dietz, A.: JOT 45 (2005) 9, S. 86-70
- [294] Taglauer, P. et al: metal finishing 103 (2005) 9, S. 29-33
- [295] Menne, M.: JOT 45 (2005) 12, S. 58-62
- [296] Anon.: JOT 45 (2005) 9, S. 74-78
- [297] Horschig, J.: besser lackieren 7 (2005) 16, S. 3
- [298] Kremer, M.: JOT 45 (2005) 10, S. 66-67
- [299] Unruh, J. N. M.: Galvanotechnik 96 (2005) 12, S. 2858-2872

- [300] Balmasov, A. V. et al: zascita metallov 41 (2005) 5, S. 458-462
- [301] Kusnetsov, V. V. et al: zascita metallov 41 (2005) 5, S. 463-466
- [302] Klinke, E.: metalloberflaeche 59 (2005) 12, S. 14-15
- [303] May, G.: Oberflaechen Polysurfaces 46 (2005) 4, S. 12-13
- [304] Cojocar, P. et al: A1FM Galvanotecnica e nuove finiture 15/56 (2005) 4, S. 12-13
- [305] Mubarok, Z. et al: Erzmetall 58 (2005) 6, S. 315-320
- [306] Spanko, S. P. et al: zascita metallov 41 (2005) 6, S. 585-591
- [307] Campazzi, E. et al: galvano organo 2005, Nr. 749, S. 27-28
- [308] Lester, T et al: metal finishing 103 (2005) 7/8, S. 35-38
- [309] Beafar, S. et al: email 53 (2005) 5, S. 74-83
- [310] Szklarska-Smialowska, Z.: ochrona przed korozja (2005) 9, S. 290-294
- [311] Anon.: metalloberflaeche 59 (2005) 12, S. 22-25
- [312] Bjerklie, S.: metal finishing 103 (2005) 9, S. 52-53
- [313] Fisher, B.: Products finishing 69 (2005) 12, S. 56-61
- [314] Nordmann, H.: JOT 45 (2005) 12, S. 38-39
- [315] Heimlich, P.: JOT 45 (2005) 10, S. 32-36
- [316] Tombrink, M.: besser lackieren 7 (2005) 9, S. 10
- [318] Wuenning, J. G.: Heat Treating Progress 5 (2005) 6, S. 76-80
- [319] Hirt, G. et al: Metall 59 (2005) 11, S. 706-709
- [320] Zhao, L. et al: Schweissen und Schneiden 57 (2005) 10, S. 564-568
- [321] Graf, S.: besser lackieren 7 (2005) 15, S. 9
- [322] Palm, P.: metalloberflaeche 59 (2005) 10, S. 136-138
- [323] Anon.: metalloberflaeche 59 (2005) 10, S. 39-40
- [324] Brand, C.: galvano organo 2005, Nr. 748, S. 50-51
- [325] Anon.: Aluminium 81 (2005) 11, S. 984-985
- [326] Anon.: metalloberflaeche 59 (2005) 11, S. 22-23
- [327] Schulz, D.: Oberflaechen Polysurfaces 46 (2005) 5, S. 117
- [328] Binkowska, P.: JOT 46 (2006) 1, S. 40-41
- [329] Anon.: besser lackieren 7 (2005) 16, S. 10
- [330] Baer, K. O.: besser lackieren 7 (2005) 16, S. 16
- [331] Anon.: metalloberflaeche 59 (2005) 10, S. 20-22
- [332] Sepeur, S. et al: Farbe & Lack 111 (2005) 10, S. 20-25
- [333] Somborn, R.: Farbe & Lack 111 (2005) 10, S. 62-64
- [334] Herre, F. et al: galvano organo 2005, Nr. 748, S. 38-40
- [335] Bopp, M.-L.: JOT 45 (2005) 10, S. 80-82
- [336] Herrmann, T.: besser lackieren 7 (2005) 17, S. 10
- [337] Anon.: Oberflaechen Polysurfaces 46 (2005) 4, S. 6-7
- [338] Schwarz, M.-K.: besser lackieren 7 (2005) 15, S. 2
- [339] Horschig, J.: besser lackieren 7 (2005) 15, S. 5
- [340] Wagner, G.: besser lackieren 7 (2005) 15, S. 7
- [341] Ondratschek, D.: besser lackieren 7 (2005) 15, S. 8
- [342] Middeke, H.: PLUS 7 (2005) 9, S. 1649-1655
- [343] Rudy, S. F.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 9, S. 24-25
- [344] Zecchino, M. et al: advanced materials & processes 163 (2005) 7, S. 32-34
- [345] Akari, S. et al: JOT 45 (2005) 10, S. 96-98
- [346] Henry, C.: Products finishing 69 (2005) 11, S. 42-44
- [347] Anon.: galvano organo 2005, Nr. 747, S. 32-35
- [348] Anon.: galvano organo 2005, Nr. 748, S. 29-31
- [349] Gruenberger, A.: JOT 45 (2005) 10, S. 68-73
- [350] Horschig, J.: besser lackieren 7 (2005) 20, S. 10
- [351] Sirvain, M.-A.: galvano organo 2005, Nr. 748, S. 22-26
- [352] Odnevall Wallinder, I. et al: Metall 59 (2005) 10, S. 629-633
- [353] Richter, C.: metal finishing 103 (2005) 9, S. 10-12
- [354] Wolfrat, A. et al: metalloberflaeche 59 (2005) 10, S. 42-43
- [355] Fromm, L.: baender bleche rohre 46 (2005) 8/9, S. 16-17
- [356] Graves, B. A.: products finishing 69 (2005) 11, S. 50-53
- [357] Mizrahi, I.: galvano organo 2005, Nr. 747, S. 50-53
- [358] Thomas, F. G.: metal finishing 103 (2005) 9, S. 44-46
- [359] Roegner, F.-H. et al: metalloberflaeche 59 (2005) 10, S. 28-30
- [360] Fuchs, W.: JOT 45 (2005) 10, S. 46-47
- [361] Kuhn, A.: metal finishing 103 (2005) 9, S. 16-21

- [362] Heuer, S.: JOT 45 (2005) 10, S. 42-47
- [363] Durkee, J. B.: metal finishing 103 (2005) 9, S. 56-58
- [364] Clin, I.: galvano organo 2005, Nr. 748, S. 6-7
- [365] Martyak, N. M. et al: Galvanotechnik 97 (2006) 1, S. 48-55
- [366] Lehmann, B.: Metall 59 (2005) 14, S. 701-702
- [367] Jelinek, T. W.: Galvanotechnik 97 (2006) 1, S. 69-93
- [368] Unruh, J. N. M.: Galvanotechnik 97 (2006) 2, S. 306-313
- [369] Lahtinen, R. et al: metal finishing 103 (2005) 11, S. 25-29
- [370] Adler, U.: Metall 59 (2005) 11, S. 703-705
- [371] Brooman, E. W.: Galvanotechnik 97 (2006) 1, S. 58-66
- [372] Frisch, F.: JOT 45 (2005) 12, S. 46-48
- [373] Friedl, R.: SMM 106 (2005) 25/26, S. 29-33
- [374] Clin, I.: galvano organo 2006, Nr. 749, S. 40-41
- [375] Horschig, J.: besser lackieren 7 (2005) 19-26
- [376] Horschig, J.: besser lackieren 7 (2005) 21, S. 10
- [377] Dambrowsky, N. et al: Galvanotechnik 97 (2006) 1, S. 188-192
- [378] Azarmi, F.: advanced materials & processes 163 (2005) 8, S. 37-39
- [379] Berger, M.: Oberflaechen Polysurfaces 46 (2005) 5, S. 6-7
- [380] Somborn, R.: Farbe & Lack 111 (2005) 11, S. 54-56
- [381] Kaempf, H. et al: metaloberflaeche 59 (2005) 11, S. 25-26
- [382] Timmermann, E.-H.: besser lackieren 7 (2005) 18, S. 11
- [383] Schloeffel, P.: Galvanotechnik 97 (2006) 3, S. 534-540
- [384] Fischer, P.: Galvanotechnik 96 (2005) 11, S. 1018-1019
- [385] Nisipeanu, P. et al: Galvanotechnik 97 (2006) 1, S. 94-99
- [387] Firsova, L. et al: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 13 (2005) 3, S. 49-58
- [388] Dini, J. W.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 10, S. 14, 46
- [389] Shkunin, R. R.: metal finishing 103 (2005) 9, S. 22-28
- [390] Kanegsberg, B.: metal finishing 103 (2005) 9, S. 8-14
- [391] Anon.: Oberflaechen Polysurfaces 46 (2005) 4, S. 8-9
- [392] Fode, P.: Oberflaechen Polysurfaces 46 (2005) 4, S. 10-11
- [393] Anon.: Oberflachen Polysurfaces 46 (2005) 4, S. 22-23
- [394] Unruh, J. M. N.: Galvanotechnik 97 (2006) 3, S. 585-597
- [395] McCaskie, J. E.: Galvanotechnik 97 (2006) 3, S. 563-574
- [396] Krass, A. et al: Galvanotechnik 97 (2006) 2, S. 318-326
- [397] Jordan, M.: Galvanotechnik 97 (2006) 2, S. 314-317
- [398] Endress, B.: PLUS 8 (2006) 1, S. 95-101
- [399] Isakov, S. S. et al: stal 74 (2005) 12, S. 55-59
- [401] Rudy, S. F.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 12, S. 24-25
- [402] Unruh, J. N. M.: Galvanotechnik 97 (2006) 4, S. 842-848
- [403] Brooman, W.: Galvanotechnik 97 (2006) 2, S. 297-308
- [404] Bianchi, A. et al: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 15/56 (2005) 5, S. 272-279
- [405] Tschau, H.-E. et al: metaloberflaeche 59 (2005) 11, S. 31 -34
- [406] Gleumes, S. et al: besser lackieren 7 (2005) 18, S. 12
- [407] Nanis, L.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 11, S. 27-31
- [408] Cook, T. E.: metal finishing 103 (2005) 11, S. 31-37
- [409] Clin, I.: galvano organo 2005, Nr. 753, S. 32-33
- [410] Anon.: Stahl und Eisen 125 (2005) 11, S. 16-18
- [411] Anon.: metaloberflaeche 59 (2005) 11, S. 20-21
- [412] Gavne, D. T.: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 15/56 (2005) 1, S. 220-226
- [413] Jenicek, A. et al: Schweissen und Schneiden 57 (2005) 11, S. 620-628
- [414] Sirotkin, W. I. et al: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 13 (2005) 3, S. 33-38
- [415] Domratshev, R. A. et al: Galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 13 (2005) 3, S. 39-43
- [416] Hankinson, K.: metal finishing 103 (2005) 11, S. 13-17
- [417] Warentsov, W. K. et al: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 13 (2005) 3, S. 26-32
- [418] Schultrich, B.: Galvanotechnik 97 (2006) 3, S. 696-704
- [419] Anon.: JOT 46 (2006) 1, S. 38-39
- [420] Raimondi, F.: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 15/56 (2005) 5, S. 268-271
- [421] Moseler, M.: JOT 45 (2005) 11, S. 43
- [423] Anon.: JOT 46 (2006) I, S. 46-49
- [424] Rudy, S. F.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 11, S. 18-19
- [425] Boehmstedt, H.-J.: JOT 45 (2005) II, S. 28-30

- [426] Anon.: galvano organo 2005, Nr. 753, S. 23-26
- [427] Aichholzer, W.: besser lackieren 7 (2005) 21, S. 2
- [428] Ondratschek, K.; besser lackieren 7 (2005) 21, S. 5
- [429] Horschig, J.: besser lackieren 7 (2005) 21, S. 16
- [430] Scheibe, A. et al: metalloberflaeche 59 (2005) 12, S. 26-29
- [431] Nothelfer-Richter, R. et al: Farbe & Lack 111 (2005) 12, S. 42-46
- [432] Somborn, R.: Farbe & Lack 111 (2005) 12, S. 50-52
- [433] Gehrke, J.: besser lackieren 7 (2005) 19, S. 12
- [434] Frischmann, L. et al: Farbe & Lack 112 (2006) 1, S. 32-37
- [435] Somborn, R.: Farbe & Lack 112 (2006) 1, S. 47-48
- [436] Pulli, K. et al: JOT 46 (2006) 1, S. 26-27
- [437] Eigenbrod, V. et al: JOT 45 (2005) 11, S. 40-42
- [438] Schreiner, A.: Galvanotechnik 97 (2006) 3, S. 576-584
- [439] Dargis, R.: Products finishing 69 (2005) 2, S. 50-52
- [445] Riedl, A.: Galvanotechnik 97 (2006) 2, S. 420-427
- [446] Hammacher, D.: besser lackieren 7 (2005) 20, S. 3
- [447] Schulz, U. et al: Galvanotechnik 97 (2006) 1, S. 166-172
- [448] Leisner, P. et al: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 15/56 (2005)5, S. 284-288
- [449] Baukal, Ch.: metal finishing 103 (2005) 11, S. 18-24
- [450] Eyssautier, C. et al: galvano organo 2005, Nr. 752, S. 44-46
- [451] Chezaud, D.: galvano organo 2005, Nr. 752, S. 48-50
- [452] Bergmann, H. et al: Galvanotechnik 97 (2006) 1, S. 200-204
- [453] Anon.: galvano organo 2005, Nr. 752, S. 51-54
- [454] Anon.: JOT 46 (2006) 1, S. 14
- [455] Circla, P. et al: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 15/56 (2005)5, S. 280-282
- [456] Cushnie, G. et al: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 11, S. 22-26
- [457] Jeannier, E.: galvano organo 2005, Nr. 753, S. 34
- [458] Schaeberle, C.: JOT 45 (2005) 11, S. 34-35
- [459] Valero, G.: metal finishing 104 (2006) 1, S. 15-20
- [460] Anon.: metalloberflaeche 60 (2006) 1/2, S. 20-21
- [461] Roberts, H. et al: Erzmetall 59 (2006) 2, S. 63-68
- [462] Grimme, R. et al: metalloberflaeche 59 (2005) 11, S. 35-37
- [463] Koehler, M.: JOT 45 (2005) 12, S. 34-37
- [464] Anon.: JOT 45 (2005) 12, S. 54-55
- [465] Fode, P.: metalloberflaeche 59 (2005) 11, S. 14-15
- [466] Schreinert, R.: JOT 45 (2005) 12, S. 56-57
- [467] Anon.: Oberflaechen Polysurfaces 46 (2005) 5, S. 22-23
- [468] Anon.: besser lackieren 7 (2005) 19, S. 4
- [469] Schmid, R.: metal finishing 103 (2005) 11, S. 41-44
- [470] Ondratschek, D.: besser lackieren 7 (2005) 20, S. 8
- [471] Koerner, H.: metalloberflaeche 59 (2005) 12, S. 34-35
- [472] Jelinek, T. W.: galvanotecnika i obrabotka poverchnosti 13 (2005) 4, S. 12-25
- [473] Rane, S. et al: Indian Surface Finishing 2 (2005) 3, S. 375-383
- [474] Mandich, N.: metal finishing 103 (2005) 10, S. 18-23
- [475] Unruh, J. N. M.: Galvanotechnik 97 (2006) 5, S. 1087-1099
- [476] Snyder, D. L. et al: Galvanotechnik 97 (2006) 5, S. 117-1121
- [477] Saxena, V. et al: Galvanotechnik 97 (2006) 4, S. 827-840
- [478] Lahtinen, R. et al: metal finishing 103 (2005) 13, S. 33-36
- [479] Gruenwald, E. et al: Galvanotechnik 97 (2006) 4, S. 820-824
- [480] Kusnetstov, W. W. et al: zascita metallov 42 (2006) 1, S. 83-89
- [481] Endres, E. et al: metalloberflaeche 60 (2006) 3, S. 21-23
- [482] Hekli, M.: Oberflaechen Polysurfaces 47 (2006) 1, S. 8-9
- [483] Judina, T. F. et al: galvanotecnika i obrabotka poverchnosti 13 (2005) 4, S. 27-31
- [484] LaPlante, J.: metal finishing 103 (2005) 12, S. 18-24
- [485] Harm, U. et al: Galvanotechnik 97 (2006) 3, S. 676-681
- [486] Schmidt, N.: JOT 46 (2006) I, S. 41-45
- [487] Koerner, H.: JOT 45 (2005) 11, S. 58-61
- [488] Hessenkemper, H. et al: email 53 (2005) 6, S. 90-94
- [489] Huhn, A.: email 53 (2005) 6, S. 95-99
- [490] Brondum, K. et al: products finishing 69 (2005) 3, S. 48-53
- [491] Murday, J. S.: advanced materials &

- processes 163 (2005) 12, S.21-23
- [492] Ginder, M: advanced materials & processes 163 (2005) 12, S. 25-28
- [493] Zemanova, M. et al: Galvanotechnik 97 (2006) 5, S. 1100-1103
- [494] Volk, P.: Galvanotechnik 97 (2006) 5, S. 1122-1129
- [495] Paesold, D.: email 54 (2006) 1, S. 2-5
- [496] Hasselmann, U. et al: metalloberflaeche 60 (2006) 3, S. 14-16
- [497] Krueger, T.: JOT 45 (2005) 11, S. 10-11
- [498] Springfield, P.: besser lackieren 9 (2006) 2, S. 10
- [499] Anon.: metalloberflaeche 60 (2006) 1/2, S. 43-44
- [500] Thrika, R. K.: Indian Surface Finishing 2 (2005) 3, S. 443-445
- [501] Bannert, P. et al: Galvanotechnik 97 (2006) 5, S. 1076-1085
- [502] Huster, R. et al: Galvanotechnik 97 (2006) 2, S. 442-447
- [503] Moiescu, C. et al: metalloberflaeche 60 (2006) 3, S. 34-35
- [504] Pokorska, J.: metalovedenije i termitscheskaja obrabotka metallov 50 (2005) 11, S. 38-40
- [505] Thomas, M. et al: JOT 45 (2005) 11, S. 44-47
- [506] Weissmantel, St. et al: Galvanotechnik 97 (2006) 4, S. 948-958
- [507] Bucher, V.: Galvanotechnik 97 (2006) 4, S. 814-818
- [508] Erkens, G. et al: Galvanotechnik 97 (2006) 5, S. 1224-1235
- [509] Ho, S. S. et al: IDR 66 (2006) 1, S. 28-31
- [510] Roessler, A.: JOT 46 (2006) 1, S. 34-37
- [511] Ritter, H.: JOT 45 (2005) 11, S. 56-57
- [512] Ondratschek, D.: besser lackieren 9 (2006) 1, S. 8
- [513] Patil, N. V: advanced materials & processes 163 (2005) 12, S. 39-40
- [514] Brandhorst, K. et al: metal finishing 103 (2005) 10, S. 42-43
- [515] Groff, G: metal finishing 103 (2005) 10, S. 44-48
- [516] Rother, K.: JOT 46 (2006) 3, S. 26-30
- [517] Grau, M.: JOT 46 (2006) 3, S. 32-36
- [518] Stenzel, V. et al: JOT 46 (2006) 3, S. 38-41
- [519] Anon.: JOT 46 (2006) 3, S. 50-52
- [520] Anon.: JOT 46 (2006) 3, S. 54-55
- [521] Anon.: besser lackieren 8 (2006) 4, S. 4
- [522] Ondratschek, D.: besser lackieren 9 (2006) 4, S. 8
- [523] Somborn, R.: Farbe & Lack 112 (2006) 3, S. 52-54
- [524] Kena, P.: galvano organo 2005, Nr. 753, S. 28-29
- [525] Herrmann, T.: besser lackieren 8 (2006) 4, S. 10
- [526] Glasov, N. N. et al: zascita metallov 42 (2006) 1, S. 43-51
- [527] Bagda, E. et al: Farbe & Lack 112 (2006) 3, S. 36-42
- [528] Endress, B.: PLUS 8 (2006) 3, S. 417-422
- [529] Endress, B.: PLUS 8 (2006) 2, S. 232-238
- [530] Koch, K. R.: Stahl und Eisen 125 (2005) 11, S. 134-173
- [531] Ward, W. et al: metal finishing 103 (2005) 10, S. 13-17
- [532] Fullen, W. J.: metal finishing 103 (2005) 12, S. 12-17
- [533] Aurich, J. et al: LABO 37 (2006) 2, S. 12-13
- [534] Fischer, H.: metal finishing 103 (2005) 10, S. 24-27
- [535] Decker, D.: besser lackieren 8 (2006) 1, S. 16
- [536] Senthilnathan, J. et al: Indian Surface Finishing 2 (2005) 3, S. 392-402
- [537] Vinogradov, S. S.: galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 13 (2005) 4, S. 37-47
- [538] Walsh, D.: metal finishing 103 (2005) 12, S. 25-29
- [539] Horschig, J.: besser lackieren 7 (2005) 21, S. 6
- [540] Anon.: do it magazin 9 (2005) 4, S. 6-8
- [541] Kirchner, M.: Products finishing 70 (2006) 3, S. 8-9
- [542] Schnick, R.: besser lackieren 7 (2005) 19, S. 7
- [543] Kipp, J.: JOT 45 (2005) 11, S. 64-65
- [544] Landau, U.: Galvanotechnik 97 (2006) 4, S. 798-812
- [545] Julvez, M.: galvano organo 2005, Nr. 753, S. 36-38
- [546] Kuenne, B. et al: JOT 46 (2006) 4, S. 16-17
- [547] Schneider, W.: besser lackieren S (2006) 1, S. 10
- [548] Nowack, N. et al: metalloberflaeche 60 (2006) 3, S. 24-27
- [549] Charlamov, W. J. et al: galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 14 (2006) 1, S. 19-26
- [550] Winokurov, E. G. et al: zascita metallov 42 (2006) 2, S. 221-224
- [551] Watkowski, J. et al: metal finishing 104 (2006) 1, S. 25-27
- [552] Curioni, M. et al: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 16/57(2006) 1, S. 26-28
- [553] Anon.: metalloberflaeche 60 (2006) 4, S. 39-40
- [554] Hermann, T.: JOT 46 (2006) 2, S. 24-25
- [555] Haep, M.: metalloberflaeche 60 (2006) 4, S. 28-29
- [556] Kotov, W. L. et al: zascita metallov 42 (2006) 2, S. 168-172



- [557] Pawlowski, W. A.: zascita metallov 42 (2006) 2, S. 185-189
- [558] Dubpernell, G.: Plat. & Surf. Finishing 93 (2006) 4, S. 34-43
- [559] Celujkin, W. N. et al: galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 14 (2006) 1, S. 28-31
- [560] LaFlamme, D.: Products finishing 70 (2006) 2, S. 54-60
- [561] Droniou, P. et al: metal finishing 103(2005) 12, S. 41-43
- [562] Bjerklie, S.: metal finishing 103 (2005) 12, S. 46-47
- [563] Tarasov, S. Ju. et al: metalovedenije i termitscheskaja obrabotka metallov 50 (2005) 12, S. 31-33
- [564] Antonov, B. D. et al: zascita metallov 42 (2006) 1, S. 57-60
- [565] Betz, J.: metaloberflaeche 60 (2006) 3, S. 36-38
- [566] Malyshev, N.: metaloberflaeche 60 (2006) 1/2, S. 28-29
- [567] Zemanova, M. et al: metal finishing 103 (2005) 10, S. 33-34
- [568] Kuhn, A.: metal finishing 103 (2005) 10, S. 35-38
- [569] Lichtshev, W. A.: galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 14 (2006) 1, S. 14-18
- [570] Hickl, M.: metaloberflaeche 60 (2006) 4, S. 44-45
- [571] Gallerani, P. et al: products finishing 70 (2006) 3, S. 60-65
- [572] Sujev, B. M.: stal 75 (2006) 1, S. 58-59
- [573] Creighton, J. et al: products finishing 70 (2006) 4, S. 42-45
- [574] Pelzl, G.: metaloberflaeche 60 (2006) 4, S. 30-31
- [575] Rudy, S. F.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 3, S. 30-31
- [578] Rudy, S. F.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 4, S. 20-21
- [579] Lamparter, W.: cav 39 (2006) 3, S. 32-33
- [580] Allen, M.: Galvanotechnik 97 (2006) 5, S. 1248-1255
- [581] Eisenlohr, J.: besser lackieren 8 (2006) 2, S. 3
- [582] Schmachtenberg, E. et al: Kunststoffe 96 (2006) 1, S. 50-54
- [584] Powers, H.: Products finishing 70 (2006) 3, S. 34-39
- [585] Gilbert, L. et al: Products finishing 70 (2006) 3, S. 40-44
- [586] McCreight, K.: metal finishing 104 (2006) 1, S. 38-41
- [587] Pidoll, U.: JOT 46 (2006) 4, S. 14-15
- [588] Schmidt, H.: JOT 46 (2006) 4, S. 44-45
- [589] Horschig, J.: besser lackieren 8 (2006) 8, S. 2
- [590] Ondratschek, D.: besser lackieren 8 (2006) 7, S. 8
- [591] Stooss, S.: JOT 46 (2006) 4, S. 24-30
- [592] Timmermann, E.-H.: besser lackieren 8 (2006) 6, S. 10
- [593] Reitenspies, J. et al: Farbe & Lack 112 (2006) 5, S. 24-28
- [594] Somborn, R.: Farbe & Lack 112 (2006) 5, S. 55-56
- [595] Grundmeier, G. et al: Farbe & Lack 112 (2006) 2, S. 24-28
- [596] Durkee, J. B.: PLUS 8 (2006) 4, S. 653-655
- [597] Schiller, A.: Galvanotechnik 97 (2006) 4, S. 940-944
- [598] Durkee, J.: metal finishing 104 (2006) 2, S. 27-30
- [599] Ondratschek, D.: besser lackieren 8 (2006) 5, S. 8
- [600] Amberg, J.: cav 39 (2006) 3, S. 74-75
- [601] Anon.: Oberflaechen Polysurfaces 47 (2006) 1, S. 6-7
- [602] Smith, J. R. et al: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 16/57(2006) 1, S. 12-25
- [603] Ondratschek, D.: besser lackieren 8 (2006) 3, S. 8
- [604] Lomax, P.: metal finishing 104 (2006) 1, S. 28-31
- [605] Kaindl, J.: Inspect 7 (2006) 3, S. 70-73
- [606] Rienhoff, H. et al: Galvanotechnik 97 (2006) 5, S. 1258-1264
- [607] Grehl, M. et al: Erzmetall 59 (2006) 2, S. 81-86
- [608] Menall, J. A. et al: metal finishing 104 (2006) 2, S. 42-47
- [610] Kruglikov, S. S. et al: Galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 14 (2006) 1, S. 37-44
- [611] Anon.: metaloberflaeche 60 (2006) 4, S. 36-38
- [612] Seebacher, H. et al: Metall 60 (2006) 4, S. 203-209
- [613] Anon.: besser lackieren 8 (2006) 6, S. 2
- [614] Tarantseva, K. R. et al: zascita metallov 42 (2006) 2, S. 204-209
- [615] Rebischung, J. Cl. et al: galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 14 (2006) 1, S. 46-53
- [616] Holeczek, H.: Oberflaechen Polysurfaces 47 (2006) 1, S. 22-24
- [617] Geremia, K.: advanced materials & processes 164(2006) 1, S. 49-51
- [618] Corzine, B.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 4, S. 18-19
- [619] Hach, H.-F.: JOT 46 (2006) 5, S. 68-71
- [620] Langenberger, J.: JOT 46 (2006) 2, S. 32-35
- [621] Schulz, D.: JOT 46 (2006) 2, S. 36-37
- [622] Uhlmann, E. et al: JOT 46 (2006) 2, S. 44-47

- [623] Cabaravdic, M. et al: metalloberflaeche 60 (2006) 1/2, S. 30-32
- [624] Vohrer, U. et al: metalloberflaeche 60 (2006) 1/2, S. 37-40
- [625] Gillner, A.: Kunststoffe 96 (2006) 1, S. 89-94
- [626] Zollitsch, C.: JOT 46 (2006) 2, S. 38-39
- [627] Wright, D. A. et al: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 3, S. 18-22
- [628] Rudy, S. F.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 5, S. 25-26
- [629] Dubpernell, G.: Plat. & Surf. Finishing 92 (2005) 5, S. 34-44
- [630] Arslambekov, W. A. et al: zascita metallov 42 (2006) 2, S. 132-137
- [631] Carpenter, M.: metal finishing 104 (2006) 2, S. 37-41
- [632] Nittel, K. D.: Draht (2006) 1, S. 18-21
- [633] Meinen, R. et al: email 54 (2006) 2, S. 18-24
- [634] Peters, M.: email 54 (2006) 2, S. 26-32
- [635] Jozefowicz, M.: metal finishing 103 (2005) 10, S. 39-40
- [636] Van Gorp, P.: metal finishing 103 (2005) 12, S. 30-31
- [637] Drufke, R.: metal finishing 104 (2006) 4, S. 35-37
- [638] Meyer, W.: Farbe & Lack 112 (2006) 3, S. 44-47
- [639] Bjerklie, S.: metal finishing 104 (2006) 2, S. 33-36
- [640] Arndt, M.: Oberflaechen Polysurfaces 47 (2006) 1, S. 20-21
- [641] Awakowicz, P. et al: metalloberflaeche 60 (2006) 5, S. 37-40
- [642] Man, E. S. et al: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 16/57 (2006) 2, S. 94-100
- [643] Anon.: besser lackieren 8 (2006) 2, S. 8
- [644] Gomez, E.: metal finishing 104 (2006) 2, S. 37-40
- [645] Somborn, R.: Farbe & Lack 112 (2006) 4, S. 54-56
- [646] Winkler, J.: Farbe & Lack 112 (2006) 2, S. 35-39
- [647] Somborn, R.: Farbe & Lack 112 (2006) 2, S. 47-48
- [648] Anon.: besser lackieren 8 (2006) 6, S. 16
- [649] Hanli, B. et al: metalloberflaeche 60 (2006) 1/2, S. 23
- [650] Linder, E. et al: Products finishing 70 (2006) 4, S. 38-41
- [651] Horschig, J.: besser lackieren 8 (2006) 2, S. 4
- [652] Lomax, P.: Products finishing 70 (2006) 5, S. 40-44
- [653] Botschenin, W. I. et al: zascita metallov 42 (2006) 2, S. 217-230
- [654] Gotcher, A.: advanced materials & processes 164 (2006) 2, S. 32-33
- [655] Mitschele, M.: JOT 46 (2006) 3, S. 56-58
- [656] Anon.: JOT 46 (2006) 3, S. 60-62
- [657] Rochowicz, M. et al: JOT 46 (2006) 3, S. 64-68
- [658] Wandres, S. et al: JOT 46 (2006) 3, S. 67-68
- [659] Schulz, D.: JOT 46 (2006) 3, S. 70-72
- [660] Quitmayer, J.: metal finishing 104 (2006) 2, S. 20-25
- [661] Durkee, B. J.: metal finishing 104 (2006) 2, S. 52-53
- [662] Brinksmeier, E. et al: IDR 40 (2006) I, S. 36-46
- [663] Anon.: Aluminium 82 (2006) 3, S. 199-201
- [664] Bandini, M.: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 16/57 (2006) 1, S. 29-32
- [665] Monev, M. et al: Galvanotechnik 97 (2006) 6, S. 1382-1386
- [666] Roventi, G.: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 16/57 (2006) 2, S. 76-86
- [667] Enders, B.: Galvanotechnik 97 (2006) 7, S. 1654-1660
- [668] Lau, D. Y. K. et al: Galvanotechnik 97 (2006) 7, S. 1628-1647
- [669] Unrnh, J. N. M.: Galvanotechnik 97 (2006) 7, S. 1668-1674
- [670] Noel, S. et al: galvano organo 2006, Nr. 756, S. 44-47
- [671] Gadschov, J. et al: Galvanotechnik 97 (2006) 8, S. 1850-1854
- [672] Kusnetsov, W. W. et al: zascita metallov 42 (2006) 3, S. 272-278
- [673] Moebius, A.: Oberflaechen Polysurfaces 47 (2006) 3, S. 18-19
- [674] Feld, C. C.: metalloberflaeche 60 (2006) 5, S. 21-23
- [675] Schmidt, J. et al: metalloberflaeche 60 (2006) 4, S. 14-18
- [676] Schtscherbakov, I. S.: zascita metallov 42 (2006) 3, S. 300-305
- [677] Helmes-Scheller, A.: JOT 46 (2006) 5, S. 64-66
- [678] Schlegel, C.: email 54 (2006) 2, S. 34-38
- [679] Rudnev, W. S. et al: zascita metallov 42 (2006) 1, S. 61-66
- [680] Gabe, D. R.: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 16/57 (2006) 1, S. 34-37
- [681] Oehr, H.: Galvanotechnik 97 (2006) 6, S. 1387-1391
- [682] Durkee, J. B.: metal finishing 104 (2006) 4, S. 63-65
- [683] Bjerklie, S.: metal finishing 104 (2006) 1, S. 8
- [684] Hey, N. et al: advanced materials & processes 164 (2006) 3, S. 47-49
- [685] Sytsch, L. G. et al: stal 75 (2006) 3, S. 53-54
- [686] Garber, K.: stal 75 (2006) 3, S. 65-67

- [688] Schoppig, J.: Galvanotechnik 97 (2006) 6, S. 1366-1368
- [689] Westkaemper, E. et al: Galvanotechnik 97 (2006) 7, S. 1662-1666
- [690] Koppitz, F.-D.: Galvanotechnik 97 (2006) 6, S. 1392-1396
- [691] Allen, D. M.: Galvanotechnik 97 (2006) 6, S. 1530-1540
- [692] Haehnel, M. et al: Galvanotechnik 97 (2006) 6, S. 1520-1523
- [693] Schuhmacher, B. et al: Galvanotechnik 97 (2006) 8, S. 1978-1983
- [694] Anon.: SMM 107 (2006) 10, S. 112-i 14
- [695] Anon.: SMM 107 (2006) 10, S. 116-118
- [696] Vermeulen, J. I.: galvano organo 2006, Nr. 757, S. 24-28
- [697] Trojan, K.: metaloberflaeche 60 (2006) 7/8, S. 26-27
- [698] Anon.: metaloberflaeche 60 (2006) 7/8, S. 28
- [699] Donaldson, J. G.: Plat. & Surf. Finishing 93 (2006) 6, S. 1-21
- [700] Anon.: JOT 46 (2006) 5, S. 22-23
- [701] Ondratschek, D.: besser lackieren 8 (2006) 8, S. 7
- [702] Mills, P.: metal finishing 104 (2006) 4, S. 43-49
- [703] Slavinsky, T.: metal finishing 104 (2006) 4, S. 50-56
- [704] Maloney, D. L.: metal finishing 104 (2006) 4, S. 57-59
- [705] Joseph, R.: metal finishing 104 (2006) 3, S. 20-24
- [706] Walters, C.: metal finishing 104 (2006) 3, S. 33-36
- [707] Eddy, D. P. et al: metal finishing 104 (2006) 3, S. 37-42
- [708] Riedel, D.: JOT 46 (2006) 5, S. 34-35
- [709] Raspers, W.: JOT 46 (2006) 5, S. 54-56
- [710] Grundmeier, G. et al: Galvanotechnik 97 (2006) 8, S. 1986-1975
- [711] Brodalla, D.: Galvanotechnik 97 (2006) 6, S. 1406-1411
- [712] Anon.: Quality Engineering (2006) 5, S. 44-45
- [713] Jansen, J. A.: advanced materials & processes 164 (2006) 2, S. 39-42
- [714] Artamonov, W. W. et al: metalovedcnije i termitscheskaja obrabotka metallov 51(2006) 3, S. 41-42
- [715] Weinberg, H.: metall 60 (2006) 5, S. 275-277
- [716] Merkus, S. et al: JOT 46 (2006) 7, S. 36-38
- [717] Zak, J.: Plat. & Surf. Finishing 93 (2006) 5, S. 18-19
- [718] Valero, G.: metal finishing 104 (2006) 4, S. 15-20
- [719] Fessler, B.: JOT 46 (2006) 5, S. 44-52
- [720] Olesch, T.: LABO 37 (2006) 5, S. 58-59
- [721] Fresner, J.: Galvanotechnik 97 (2006) 7, S. 1642-1645
- [722] Anon.: metall 60 (2006) 6, S. 368
- [723] Fischer, P.: metall 60 (2006) 6, S. 373-376
- [724] Casatelli, I. M.: metal finishing 104 (2006) 4, S. 30-32
- [725] Mais, E.-R.: Galvanotechnik 97 (2006) 8, S. 1862-1868
- [726] Anon.: metaloberflaeche 60 (2006) 5, S. 18-20
- [727] Kuhn, A. T: Galvanotechnik 97 (2006) 8, S. 1845-1849
- [728] Luke, D. et al: Galvanotechnik 97 (2006) 6, S. 1369-1381
- [729] Harnau, G.: Oberflaechen Polysurfaces 47 (2006) 1, S. 17-19
- [730] Anon.: besser lackieren 8 (2006) 4, S. 16
- [731] Rudy, S. S.: Plat. & Surf. Finishing 93 (2006) 4, S. 27-28
- [732] Schulz, D.: JOT 46 (2006) 4, S. 18-19
- [733] Georg, O.: JOT 46 (2006) 4, S. 46-47
- [734] Mertig, U.: JOT 46 (2006) 4, S. 56-59
- [735] Dargis, R.: Products finishing 70 (2006) 5, S. 46-49
- [736] Ben-Tsur, L.: metal finishing 104 (2006) 4, S. 18-21
- [737] Endress, B.: Galvanotechnik 97 (2006) 8, S. 1855-1861
- [738] Winokurov, W. G. et al: zascita metallov 42 (2006) 3, S. 312-316
- [739] Whitlaw, K. et al: Oberflaechen Polysurfaces 47 (2006) 3, S. 6-11
- [740] Horvick, E. W.: Plat. & Surf. Finishing 93 (2006) 6, S. 142-148
- [741] Jelinek, T. W.: Galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 14 (2006) 2, S. 10-14
- [743] Wyrostek, M. et al: metal finishing 104 (2006) 4, S. 22-29
- [744] Wesolowski, J. et al: metall 60 (2006) 5, S. 299-302
- [745] Behler, F.-J.: metaloberflaeche 60 (2006) 7/8, S. 31-33
- [746] Rakotsch, A. G. et al: zascita metallov 42 (2006) 2, S. 173-184
- [747] Bauer, R. et al: galvano organo 2006, Nr. 755, S. 83-85
- [748] Anon.: SMM 107 (2006) 11, S. 56-61
- [749] Heimes-Scheller, A.: metaloberflaeche 60 (2006) 6, S. 43-45
- [750] Wichelhaus, W. et al: Galvanotechnik 97 (2006) 7, S. 1740-1743

- [751] Baer, K.: Stahl und Eisen 126 (2006) 4, S. 84-88
- [752] Trikha, R. K.: Indian Surface Finishing 2 (2005) 4, S. 526-528
- [753] Jordanova, I.: Galvanotechnik 97 (2006) 7, S. 1748-1758
- [754] Simon, J.: metaloberflaeche 60 (2006) 5, S. 34-36
- [755] Canzano, C: Products finishing 70 (2006) 7, S. 56-58
- [756] Bopp, M.-L.: JOT 46 (2006) 6, S. 24
- [757] Domnick, J.: JOT 46 (2006) 6, S. 32-36
- [758] Spang, P.: JOT 46 (2006) 6, S. 38-39
- [759] Lambke, R.: besser lackieren 8 (2006) 9, S. 6
- [760] Stellnberger, K.-H.: JOT 46 (2006) 5, S. 60-63
- [761] Anon.: metaloberflaeche 60 (2006) 6, S. 30-31
- [762] Nowack, N. et al: Galvanotechnik 97 (2006) 8, S. 1978-1983
- [763] Szyszka, B. et al: JOT 46 (2006) 5, S. 14-18

## **Использование покрытий никель-бор для замены драгоценных металлов на деталях радиоэлектроники (Статья обзорного характера)**

**Рогожин В.В.**

*На основании проведенных исследований, широких производственных испытаний и внедрений предложены основные пути использования покрытий никель-бор для замены драгоценных металлов на изделиях электронной техники и приборостроения. Показано, что сочетанием химического и гальванического способов осаждения покрытий никель-бор, а также применением многослойных покрытий возможно в ряде случаев полностью устранить покрытия из драгоценных металлов или существенно снизить их толщину на некоторых изделиях. Перспективными областями внедрения таких покрытий является производство интегральных микросхем, СВЧ-устройств, печатных плат, электрических контактов и т.п.*

## **The Use of Nickel-boron Coatings As a Substitute for Precious Metals in the Manufacture of Electronic Devices**

**Rogozhin V.V.**

Electroless or electrochemical nickel-boron coatings are proposed as a substitute for certain precious metals, e.g., in the production of metallo-ceramic boards of micro-circuit devices the consumption of gold can be reduced by 70% by depositing nickel-boron underlayer. Moreover, gold can be replaced completely, if double-layer coating is applied: Ni 6 to 9  $\mu$ +Ni-B 0,7 to 1,4 $\mu$ . Required functional characteristics of the coatings are achieved by appropriate combination of nickel-based layers and thermal post-treatment (Table 1). In the production of BCBs Ni-B coating (0,1-0,3% B) 3 to 4  $\mu$  thick prevent thermal diffusion of the base metal into gold top-coat and good US-welding allowing to remove gold from contact

areas. Electroless gold plating allows to reduce the coating thickness owing to better uniformity and quality (table 2). High gold deposition rate is achieved on multicomponent nickel-based underlayer (Table 3). Reduction of palladium consumption in the activation stage of metallized conducting areas on the microcircuit devices is possible using palladium-free activators in a combination with electroless nickel-boron plating. Such coating (3-4%) allows to replace soldering with silver by cheap copper. Optimum thickness of such coatings, which ensures adequate packaging is equal to 4-5 mm (Table 4). Thus Ni-B coatings can considerably reduce the consumption of precious metals in the manufacture of electronic devices.

При изготовлении радиоэлектронных деталей широко используются драгоценные металлы: золото, серебро, палладий, некоторые сплавы, что позволяет значительно улучшить технологические параметры процессов изготовления таких деталей, стабилизировать функциональные свойства и увеличить надежность. Постоянное повышение стоимости драгоценных металлов, которая имеет значительную долю в себестоимости изделий, заставляет исследователей изыскивать возможные пути снижения использования таких металлов в практике без ухудшения качества [1-3].

Как показали наши исследования, более широкое использование покрытий никель-бор для ра-

диоэлектронных изделий может дать дополнительные возможности для решения этой проблемы [4-6].

Многолетний опыт разработок и внедрения покрытий никель-бор позволяет сделать некоторые обобщения и дать рекомендации по применению таких покрытий в электронной технике для замены некоторых драгоценных металлов.

Возможны следующие пути экономии драгоценных металлов на изделиях электронной техники: 1) при использовании метода химического осаждения - уменьшение средней толщины покрытий без ухудшения их функциональных свойств; 2) селективное нанесение покрытия драгметаллом заданной толщины только для зоны сборки изде-

лия, на остальных участках толщину снижают; 3) локальное нанесение покрытия, когда оно наносится лишь на функциональные участки изделий; 4) полная замена драгметаллов на некоторых типах изделий путем использования покрытий, обладающих функциональными характеристиками, близкими к драгоценным металлам [3, 7].

Применение покрытий никель-бор будет оправдано на тех изделиях, где используются высокотемпературные сборочные операции термокомпрессии, пайки, сварки, часто приводящие к окислению обычных металлических покрытий. Легирование никелевых покрытий бором способствует образованию тонких защитных оксидных пленок, предохраняющих поверхность никеля от окисления, но легко удаляемых при сборочных операциях.

Например, довольно распространенными радиоэлектронными изделиями являются металлокерамические корпуса интегральных схем (МКК ИС), для которых оказался пригодным комбинированный способ нанесения покрытий с различными функциями: на место посадки полупроводникового кристалла локально наносится золото толщиной 4-5 микрон, на остальные участки - гальваническое покрытие никель-бор, обеспечивающее высокую термостойкость изделия при сборочных операциях, а также возможность проведения го-

рячего лужения внешних выводов корпуса схемы. Подобная технология позволяет на 70% снизить затраты золота при изготовлении корпусов интегральных микросхем [8].

Использование гальванического покрытия никель-бор в качестве «финишного» функционального слоя, выполняющего роль золотого покрытия, позволяет в ряде случаев полностью устранить золото, но с необходимыми изменениями в операциях посадки полупроводникового кристалла и последующей УЗ сварки. Для этого оптимальной оказалась двухслойная конструкция покрытия никель матовый/никель-бор блестящий [9].

Первый слой гальванического никеля толщиной 6-9 мкм, осаждаемый из сернокислого электролита [10], обеспечивает пластичность двухслойного покрытия и защиту от коррозии корпуса ИС. Для дальнейшего повышения этих характеристик у первого слоя покрытия производится его отжиг в водородной печи при температуре 500-600°C, когда достигаются лучшие показатели по пластичности и коррозионной стойкости (таблица 1).

Второй слой - покрытие никель-бор толщиной 0,7-1,4 мкм с содержанием бора 0,4- 0,6 % - не окисляется при посадке кристалла на монтажную площадку корпуса ИС и позволяет обслуживать внешние выводы корпуса припоем ПОС-61 с ис-

**Таблица 1. Влияние температуры отжига никелевого подслоя на микротвердость, пластичность и коррозионную стойкость двухслойного покрытия никель (9 мкм), никель-бор (1 мкм) на внешних выводах корпусов ИС.**  
**Table 1. Effect of heat treatment temperature of Ni underlayer on microhardness, ductility and corrosion resistance of duplex coating (Ni 9 μ + Ni-B 1 μ) on external current leads of microcircuit boards**

Температура отжига, °С Heat-treatment temperature, °C	Микротвердость Мпа Microhardness, МПа	Колво изгибов до излома Number of bents before break	Коррозионные Испытания Corrosion tests
Без отжига Without heat-treatment	3060	Нет стабильности No stability	Отказов нет No failures
300	1700	5-6	коррозия corrosion
400	1600	5-6	Отказов нет; no failures
500	1800	6-7	Отказов нет; no failures
600	1800	6-7	Отказов нет; no failures
860	-	-	Диффузия никеля в основу Nickel diffusion into substrate

пользованием слабоактивных флюсов. Покрытие никель-бор толщиной 0,7-1,4 мкм, осажденное на подслое никеля, выдерживает без растрескивания необходимые три изгиба под углом 90°.

Способность двухслойного покрытия никель/никель-бор к ультразвуковой сварке и герметизации шовно-роликовой сваркой обеспечивается сочетанием свойств второго и первого слоев.

Использование гальванического покрытия никель-бор в качестве «финишного» слоя, выполняющего функцию золотого покрытия, позволяет в ряде случаев полностью устранить золото с металлокерамических корпусов ИС. При этом, однако, возникает ряд трудностей при проведении таких сборочных операций как крепление полупроводникового кристалла к корпусу и ультразвуковая сварка траверсов корпуса алюминиевой проволокой.

Прочность сварных соединений алюминиевой проволоки с покрытием никель-бор на траверсах металлокерамических корпусов ИС зависит от состояния поверхности покрытия никель-бор, микротвердости и микрогеометрии подслоя никеля.

Включение более 1% бора в покрытие, вызывающее образование на поверхности осадка большого количества оксидов бора или боридов никеля и высокая шероховатость траверсов корпуса, снижающая площадь эффективного контакта при сварке, приводят к понижению прочности сварных соединений. Снижение параметра шероховатости поверхности траверсов и уменьшение микротвердости никелевого подслоя облегчают его деформацию при сварке, способствуют повышению и стабилизации усилия отрыва алюминиевой проволоки от траверсов корпуса.

Анализ ультразвуковой свариваемости траверсов металлокерамических корпусов ИС показал, что, в связи с более высокой микротвердостью покрытия никель-бор, режим его ультразвуковой сварки должен несколько отличаться от режима сварки золота по мощности и длительности воздействия.

Использование алюминиевой проволоки диаметром 27 мкм не обеспечивало стабильных результатов по прочности сварных соединений при сварке покрытия никель/никель-бор. Сварку траверсов металлокерамических корпусов ИС целесообразно проводить более толстой алюминиевой проволокой диаметром 35 мкм. Прочность сварных соединений такой проволокой с покрытием никель-бор, осажденным по выровненному подслою никеля, составляет на траверсах корпусов ИС величину 9-14 г [11].

Большое внимание уделялось возможности использования покрытий никель-бор для электрических контактов из-за повышенных характеристик таких покрытий, сравнимых с золотом. При

достаточно больших контактных нагрузках покрытия никель-бор могут представить интерес при использовании их на одном из контактов в паре с контактом, покрытым золотом или многослойным покрытием никель-бор/золото. Последнее с содержанием бора 0,2% хорошо противостоит истиранию и имеет, согласно нашим проверкам, достаточно стабильное переходное сопротивление в пределах 3-6 мОм. Преимущества электрических характеристик покрытий никель-бор по сравнению с золотом достигаются после климатических воздействий.

Например, после 8 суток сульфидного старения при повышенной влажности переходное сопротивление многослойного покрытия возросло только в 1,3 раза, тогда как у золота 3л.5 в 2,3 раза [12].

Высокие барьерные свойства и способность покрытий никель-бор давать низкие значения переходного сопротивления после термовоздействия на воздухе были использованы для повышения выхода годных деталей при изготовлении репрограммируемого постоянного запоминающего устройства (ПЗУ) в стеклокерамическом корпусе с выводной рамкой из сплава Н-42.

Воздействие высокой температуры при посадке кристалла и герметизации корпуса на воздухе при температуре 450°С в течение 8-10 мин. приводит к образованию на выводной рамке толстой пленки оксидов железа и никеля. Пленка оксидов затрудняет ультразвуковую сварку и вызывает увеличение переходного сопротивления сварных соединений. При переходном сопротивлении более 1 Ом не обеспечиваются нормальные условия функционирования схемы памяти, что приводит к снижению выхода годных интегральных микросхем.

Для улучшения способности к микросварке и стабилизации переходного сопротивления на выводную рамку было рекомендовано осаждать покрытие никель-бор (0,4-0,6 % бора) толщиной 1-1,5 мкм. Сборка ИС с покрытием никель-бор не приводила к потемнению выводной рамки. Усилие отрыва для сварного соединения алюминиевой проволоки АК 0,9 диаметром 35 мкм с покрытием никель-бор составило 6-8 г, что на 2 г выше, чем для сплава Н42. Переходное сопротивление сварных соединений во всех случаях было менее 1 Ом, что позволило поднять общий выход годных ИС на 5-10%.

На пленочных микросхемах была исследована возможность применения в качестве подслоя под золото гальванического покрытия никель-бор, обладающего более высокими барьерными свойствами, чем никелевое покрытие. Для устранения диффузии меди обычно золото осаждают на подслое гальванического никеля. Однако, на схемах СВЧ-диапазона, где требуется высокая электропроводность поверхностного металлического слоя,

толщина подслоя никеля ограничена и не всегда предотвращает диффузию меди в золото.

Проведенные исследования показали, что оптимальная толщина покрытия никель-бор в качестве барьерного слоя должна составлять 2,5–3,0 мкм. Барьерный слой толщиной 1–1,5 мкм не предотвращал диффузию меди в золото. При толщине покрытия никель-бор более 4 мкм наблюдалось отслаивание напыленных слоев медь-хром от поликоревой подложки из-за высоких внутренних напряжений в осадке никель-бор.

На микроплатах с покрытием никель-бор (2,5–3,0 мкм) – золото (2–4 мкм) цвет золотого покрытия при посадке кристаллов транзисторов не изменялся в течение 5–10 минут процесса. Это позволяло производить посадку на микроплату от 10 до 30 полупроводниковых кристаллов без ухудшения свойств слоя золота. Сварные соединения кристалл – контактная площадка микроплаты соответствовали предъявляемым требованиям по прочности сварки.

Одним из путей повышения надежности монтажа при оборке узлов электронной аппаратуры является применение процессов сварки. На печатных платах, изготовленных по существующей технологии с покрытием проводников и контактных площадок сплавами на основе олова, сварку производить нельзя.

Операция сварки будет возможна на покрытиях из золота или сплава никель-бор (0,1–0,3%В).

При сварке алюминиевой проволокой диаметром 35 мкм, которая применяется при монтаже бескорпусных ИС, необходима традиционная подготовка поверхности покрытия никель-бор. Прочность сварных соединений после подготовки поверхности составляла 17–19 г. Печатные платы с покрытием никель-бор после проведения климатических испытаний соответствовали требованиям технических условий по сопротивлению изоляции [13].

Гальванические покрытия никель-бор были применены на печатных платах электронных кварцевых часов для обеспечения сварки контактных площадок с целью замены на них золотого покрытия. Аналогичная технология прошла успешные испытания в производстве печатных плат (с целью сокращения толщины золотого покрытия) для пластиковых банковских карт, Sim-карт сотовой связи а также для концевых контактов ламелей печатных плат.

До последнего времени металлокерамические корпуса интегральных схем штырькового типа, выполненные по пленочной технологии покрывались гальваническим путем последовательно никелем и золотом. Для обеспечения электрического контакта с внешним источником тока при таком способе используется токоподводящая рамка, которая впоследствии сошлифовывается, что повышает расход золота и трудоемкость процесса. Крупным недостатком гальванического способа яв-

ляется, кроме того, большой разброс толщин покрытия по изделию вследствие экранирования силовых линий штырьковыми выводами.

Снижения расхода золота возможно добиться путем повышения качества золотых покрытий и равномерности их толщины. Интересным путем в этом направлении может быть использование растворов химического золочения, особенно для деталей сложного профиля. Такой электролит на основе гидразинного восстановителя был первоначально разработан для подслоя из покрытия никель-фосфор [4,6]. Процесс реагирования восстановителя на таком подслое протекает по каталитическому механизму. Наши исследования показали, что значительно большей каталитичностью к этому процессу обладают покрытия никель-бор, на которые золото осаждалось с в 2 раза большей скоростью, чем на покрытие никель-фосфор. Золото осаждалось практически беспористым уже при очень малых толщинах. Это позволило рекомендовать для практики такие покрытия существенно меньшей толщины, чем гальванические, устранив при этом токоподводящую технологическую рамку, на которую прежде тоже осаждалось золото.

Производственная проверка возможности замены подслоя из сплава никель-фосфор на покрытие никель-бор, нанесенное на металлизированную керамическую основу держателя СВЧ транзистора, показала значительное улучшение качества изделий, отмеченное при их пайке и последующем гальваническом золочении. Одновременно высокая термостойкость покрытия никель-бор, как показали производственные испытания, позволяет без ущерба для сборки деталей снижать толщину золотого покрытия с 3,0 до 1,5–2,0 мкм, что значительно снижает себестоимость покрытия.

Проверка методом металлографического шлифа по ГОСТ 9.302-88 на микроскопе ММП-4 подтвердила минимальный разброс толщины покрытий на всех участках корпуса и качественный их характер (табл.2).

При химическом осаждении золотых покрытий на подслое никель-бор требуется дополнительная операция термоотжига готовых изделий в восстановительной атмосфере при температуре 450–500 °С в течение 45–60 мин. Термоотжиг необходим для обеспечения должной адгезии золотого покрытия к основе из никель-бора. Недостаточная адгезия золотого покрытия к подслою никель-бор вызвана начальным пассивным состоянием сплава никель-бор к реакции контактного осаждения золота. Адгезия золотого покрытия при ультразвуковой сварке значительно улучшается, если подслое никель-бор легирован таллием, серой или оловом [14] (табл.3).

При этом достигается высокая скорость как нанесения самого подслоя, так и золотого покрытия.



**Таблица 2. Толщины никелевого и золотого покрытий.**

**Table 2. Thickness of Ni and Au coatings**

Участок корпуса микросхемы Area on the microcircuit device	Средняя толщина покрытия, мкм Average coating thickness, $\mu\text{m}$			
	Золото, gold		никель-бор; Ni-B	
	Расчетная calculated	фактич. actual	Расчетная calculated	фактич. actual
1.монтажная площадка assembly platform	3.0	2.6	6.0	5.2
2. траверсы, ободок traverse, board's rim	3.0	3.0	6,0	-
3.верхние концы выводов (торец); upper part of board's pin	3.0	2.7		6.0
4.разброс толщины, мкм; scattering thickness dispersion, $\mu\text{m}$		0.2		0.45

Значительные количества солей палладия расходуются в практике на активацию токоведущих дорожек из молибдено-марганцевых и вольфрамовых паст на керамических корпусах интегральных схем различного назначения. Пассивность таких паст в растворах химического никелирования обусловлена наличием на поверхности труднорастворимых оксидных пленок.

Нами предложены различные способы активирования металлизированной керамики, переводящие оксидные пленки в состояние высшей валентности по металлу. Такие оксиды хорошо растворимы непосредственно в щелочных растворах химического никелирования, что позволяет проводить прямое химическое никелирование поверхности без использования активирующих солей драгоценных металлов [4-6].

**Таблица 3. Характеристики никелевых сплавов, применяемых в качестве подслоя при химическом золочении.**

**Table 3. Nickel alloys used as an underlayer for electroless gold plating**

Вид никелевого Подслоя Type of Ni underlayer	Скорость осаждения подслоя, мкм/ч Deposition rate, $\mu\text{m/h}$	Усилие отрыва при УЗ сварке, г* Bond strength after US-welding	Скорость золочения на подслое, мкм/ч Gold deposition rate on the underlayer
никель-бор-галлий; Ni-B-Ta	12	4-5	3.5-4.0
никель-фосфор; Ni-P	14	6-8	2.0-2.5
никель-бор-олово; Ni-B-Sn	6	9.7	2.5-3.0
никель-бор-фосфор; Ni-B-P	17	9.7	3.0-3.5

\* - режим УЗ-сварки: нагрузка – 30 г, время сварки – 35 мкс., мощность – 4,5-6,5 ед.. Мощность УЗ сварки приводится в относительных единицах, согласно градуировке сварочного аппарата УЗСМ-2.5.  
Conditions of US-welding: pressure load 30 g, welding time 35 ms; power 4,5 to 6,5 umts. Power is given in relative units according to the calibration of welding device УЗСМ-2.5.

Разработанные способы химической активации токоведущего рисунка корпусов интегральных схем позволили сэкономить до 0,53 граммов палладия на 1 м<sup>2</sup> поверхности металлизации.

Сократить расходы серебра, используемого в качестве припоя при высокотемпературной пайке токоведущих выводов, можно, применяя покрытие никель-бор (3-4% В). Такие покрытия имеют более высокую температуру плавления, чем покрытия никель-фосфор, в результате чего в качестве припоя можно использовать недорогой медный припой. Такой припой хорошо смачивает поверхность покрытия никель-бор и обеспечивает высокую адгезию и прочность паяного соединения.

Согласно требованиям к радиоэлектронным изделиям усилие отрыва паяных выводов ИС должно быть не менее 250 г. Необходимая величина отрывающих усилий, обеспечивающая при пайке медью 100 %-й выход годных изделий, достигается при толщинах покрытия никель-бор, равных 5.0 мкм. При меньших (3,0 и 2,5 мкм) толщинах покрытия примерно 20-40% отрывных нагрузок не удовлетворяют требованиям (Табл.4).

**Таблица 4. Воздействие динамической нагрузки на паяные медью выводы ИС.  
Table 4. Action of dynamic load on copper-soldered leads**

Толщина покрытия никель-бор, мкм Thickness of Ni-B coating, μm	Среднее значение прочности, кг Average strength, kg	Число значений прочности больше 1кг, шт. Number of readings above 1 kg	Минимальное значение прочности спая, кг Minimum strength of the joint, kg
2.5	0.34	1	0.05
3.0	0.65	18	0.16
5.0	0.79	33	0.6

Снижение усилия отрыва при проведении высокотемпературной пайки медью с уменьшением толщины покрытия никель-бор обусловлено нарушением целостности запорного никелевого слоя и диффузией припоя через слой металлизации до керамической основы.

При толщине покрытия никель-бор 5.0 мкм металлографически наблюдается четкая граница раздела припоя и металлизации. При меньших толщинах (<3.0 мкм) граница раздела припоя и металлизации прерывается отдельными участками меди, проникающими в металлизацию до половины ее толщины.

Проведенные исследования позволили рекомендовать покрытие никель-бор толщиной не менее 5.0 мкм, как функциональное покрытие МКК ИС для проведения высокотемпературной пайки медью взамен пайки, осуществляемой серебряносодержащим припоем ПСр-72.

Аналогичные результаты получены и при испытании данного покрытия на УЗ-сварку. Минимальное усилие отрыва - 3 г гарантировано (отсутствуют отслоения сварной точки) как до операции пайки медью, так и после нее, а также после термодублирования - при толщине покрытия 4.5-5.0 мкм.

На основании проведенных исследований можно заключить, что применение покрытий никель-бор, нанесенных методами химико-гальванической металлизации способно привести к значительной экономии драгоценных металлов на изделиях радиоэлектроники.

### Литература

1. Райнов Д.А. – Электронная промышленность. -1980. N3. - С.5.
2. Karaces W.N. Plat. and Surface Finishing.- 1983. N 7. - P.14.
3. Груев И.Д.Матвеев Н.И.Сергеева Н.Г. Электрохимические покрытия изделий радиоэлектронной аппаратуры. Справочник. М.: Радио и связь, 1988.-304 с.

4. Флеров В.Н. Химическая технология в производстве радиоэлектронных деталей. М.: Радио и связь, 1988.-104 с.

5. Рогожин В.В. Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности: Мат. между. конф.-Москва, 2001. -С.95.

6. Флеров В.Н. Прусов Ю.В. Рогожин В.В., Курносин Г.А. Химия и химическая технология :Сборник трудов НГТУ.- Н. Новгород.- 2003 -39, №1. -С.70.

7. Курносов А.И. Материалы для полупроводниковых приборов и интегральных микросхем.- М.: Высшая школа, 1980. -328 с.

8. Плохов В.А., Рогожин В.В., Дягилев В.А., Рябов Е.И., Флеров В.Н. Теоретические основы технологии нанесения химических покрытий из металлов и сплавов: Тез. докл. Украинской респуб. Конф. -Киев, 1988. -С.24.

9. Плохов В.А., Костяновский М.А., Дягилев

В.А. Электронная техника. Серия 7. ТОПО.- 1987. № 1(140). -С.12.

10. Плохов В.А., Костяновский М.А., Флеров В.Н. Защита металлов.- 1987-23, № 2. - С. 324.

11. Плохов В.А., Дягилев В.А., Флеров В.Н. Электронная техника. Серия 6. Материалы.- 1986-5, 216 - С. 70.

12. Плохов В.А., Рябов Е.И., Флеров В.Н., Дягилев В.А., Рогожин В.В. Электронная техника. Серия 7. ТОПО. -1987 1, 140 - С.31.

13. Плохов В.А., Рогожин В.В., Дягилев В.А., Рябов Е.И., Флеров В.Н. Теоретические основы технологии нанесения химических покрытий из металлов и сплавов: Материалы Украинской респуб. Конф. - Киев,1988. - С.34.

14. Дягилев В.А., Рогожин В.В., Грибанова Ю.Н. Прогрессивная технология и вопросы экологии в гальванотехнике и производстве печатных

плат: Тезисы докл. конф. - Пенза.1996. - С.41.

15. Курноскин Г.А., Дьяконов В.А., Флеров В.Н. Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология.- 1980-23, N.6. -С.742.

16. Курноскин Г.А., Рождественский А.О., Флеров В.Н. ЖПХ.- 1986. N 12.- С.142.

17.Рогожин В.В., Флеров В.Н., Рябов Е.И. Электронная техника. Сер. 7, ТОПО. -1987-1,140-С. 34.

**Нижегородский государственный технический университет, Нижний Новгород, ул. Минина 24, Россия.**

**State Technical University, Nizhnii Novgorod, Russia.**

## Электроосаждение олова из кислых электролитов

Смирнов К.Н., Григорян Н.С., Аверин Е.В., Харламов В.И.

*Исследованы процессы электроосаждения олова из сернокислых и метилсульфоновых электролитов. Установлено, что скорость окисления Sn(II) в метилсульфоновом электролите ниже, чем в сернокислом, что связано с меньшей концентрацией в первом растворенного кислорода. В качестве антиоксиданта предложено использовать вещество из ряда ароматических аминов, которое эффективно предотвращает окисление Sn(II) и является электрохимически нейтральным. Подобрано новое ПАВ из ряда сульфоалкилированных-полиалкоксимированных нафтолов, позволяющее исключить из состава блескообразующих композиций формальдегид и расширить диапазон плотностей тока осаждения блестящих покрытий.*

## Electrodeposition of Tin from Acid Baths

Smirnov K.N., Grigoryan N.S., Averin E.V., Kharlamov V.I.

Electrodeposition of tin from sulfate and methansulfonic baths has been studied. In sulfate solutions Sn(II) was oxidized into Sn(IV) and then hydrolyzed into metastannic acid. Oxidation rate of Sn(II) was found to be lower in the methansulfonic solution (Figs 1, 2) due to lower concentration of dissolved oxygen. This leads to an increase in the acidity of the solution: one mole of acid for one mole of oxidized Sn(II) (Fig.4). Acidity of the methansulfonic solution is gradually reducing both during the storage and operation (Fig.4) due to the oxidation of Sn(II), however, the hydrolysis rate is negligible and the solution is being clear. An additive belonging to the class of aromatic amines has been proposed to prevent the oxidation of Sn(II) (Fig. 1,2,3). This additive is electrochemically inactive. A new brightener – sulfoalkyl-polyalkoxilated naphthol has been found which allowed to eliminate formaldehyde from the additives combination. This additive

in a combination with benzylidene acetone enables to enlarge the current density range where bright coatings are obtained. Cathodic reduction of benzylidene acetone proceeds at limiting current density (Fig.7). These data were used in order to calculate the consumption of brightening composition as a whole and to work out the instructions for bath replenishment in the course of industrial operation. Temperature of the bath should not be above 30°C provided bright coatings should be obtained especially for shaped parts and lower current densities. Therefore tanks should be equipped with cooling systems. In order to remove fine fraction of metastannic acid from the solution addition of polyacrylamide was used as a flocculant (Fig.9) and maximum degree of purification was reached at its concentration equal to 5 mg per 1 g of metastannic acid (as metal tin).

### Введение

Гальваническое нанесение блестящих покрытий оловом находит широкое применение в электронике и электротехнике. Блестящие оловянные покрытия длительное время сохраняют способность к пайке, отлично выполняют функцию металлорезиста и более устойчивы к окислению по сравнению с матовыми покрытиями [1].

В связи с необходимостью исключения из составов паяемых сплавов высокотоксичного свинца, разработкам новых технологий оловянирования уделяется большое внимание. Для осаждения блестящих оловянных покрытий, как в России, так и за рубежом, в основном применяются сернокислые электролиты [2]. За последние 10 лет в зару-

бежной промышленности все более широкое применение находят электролиты оловянирования на основе метилсульфоновой кислоты. Несмотря на более высокую стоимость метилсульфоновых электролитов, их применение оправдано функциональными свойствами осаждаемых покрытий. Установлено, что блестящие оловянные покрытия, полученные из метилсульфоновых электролитов, не имеют склонности к образованию вискерсов [3]. Этот факт связывают, прежде всего, с включением органических соединений в состав покрытий [4].

Вместе с тем, кислые электролиты имеют ряд существенных недостатков. В процессе эксплуатации происходит постепенное окисление Sn(II) до Sn(IV) при взаимодействии с кислородом

воздуха, растворенном в кислых электролитах. Накопление Sn(IV) и последующий гидролиз с образованием мелкодисперсной нерастворимой фазы метаоловянной кислоты (особенно характерно для сернокислых электролитов) приводит к ухудшению технологических характеристик электролитов (снижению рассеивающей способности, скорости осаждения олова) и свойств покрытий (блеск, паяемость, пористость).

Кроме того, на большинстве предприятий России в составах блескообразующих композиций применяются высокотоксичный формальдегид и биологически жесткие ПАВ (например, ОП-10 или его аналоги).

### Методика эксперимента

Составы исследуемых электролитов приведены в таблице 1.

Табл. 1

Электролит Solution	Компонент Component	Содержание, г/л (М) Content, g/l (M)
1	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	150 (1,53)
	Sn <sup>2+</sup> (мет.)	20 (0,17)
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	150 (1,53)
	Sn <sup>2+</sup> (мет.)	20 (0,17)

Электролит 1 готовился анодным растворением олова ОВЧ-000 в 50%-ной метилсульфоновой кислоте в ячейке с разделенным катодным и анодным пространствами. Электролит 2 готовился растворением соли сернокислого олова («х.ч.») в растворе серной кислоты («х.ч.»). Для приготовления всех растворов применялась дистиллированная вода.

Качество покрытий определялось тестированием электролитов в угловой ячейке Хулла. Рассеивающая способность электролитов по металлу (РСМ) определялась в щелевой ячейке Моллера с пятисекционным разборным катодом [5].

### Экспериментальные результаты

#### Окисление и гидролиз солей олова

Исследование процесса окисления Sn(II) растворенным кислородом воздуха проводили в электролитах, помещенных в открытые ячейки. Зеркало электролита составляло 100 см<sup>2</sup>, объем раствора – 1 л. Установлено, что скорости окисления Sn(II) в сернокислом и метилсульфоновом электролитах существенно различаются. Так, в процессе хранения полное окисление Sn(II) в электролите 1 происходит за 35 суток, а в электролите 2 – за 80 суток (рис.1,2, кр.1). Вероятно, это связано с тем, что растворы содержат различную концентрацию окислителя (растворенного кислорода). Предположение подтверждается результатами поляризационных измерений. Установлено, что величина предельного диффузионного тока ионизации кислорода, а,

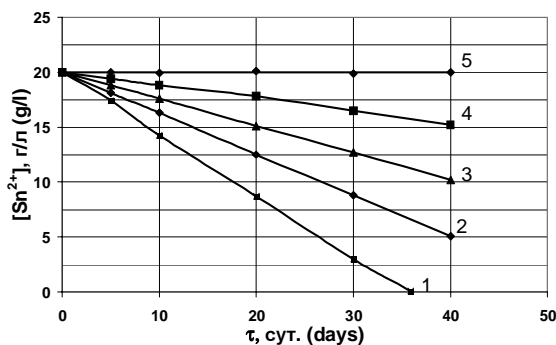


Рис. 1. Изменение концентрации ионов Sn<sup>2+</sup> в процессе хранения электролита 2: 1. – без антиоксиданта; 2. – пирогаллол – 0,017 М; 3. – аскорбиновая кислота – 0,017 М; 4. – гидрохинон – 0,017 М; 5. – P-1 – 0,017 М. † 20 ± 2 °С.

Fig.1. Concentration of Sn<sup>2+</sup> ions changing during the storage of the bath 2:

1. – without antioxidant; 2. – with pyrogallol 0,017M; 3. – with ascorbic acid, 0,017M; 4. – with hydroquinone, 0,017M; 5. – with P-1 additive, 0,017M. † 20 ± 2 °C

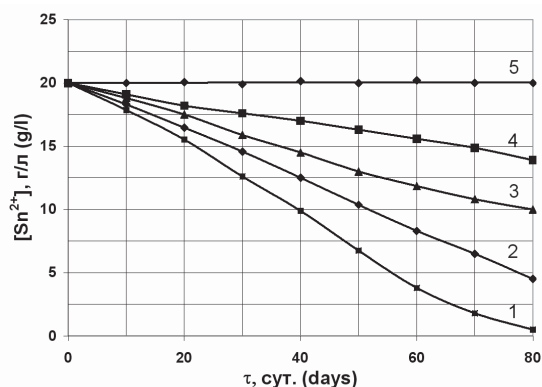
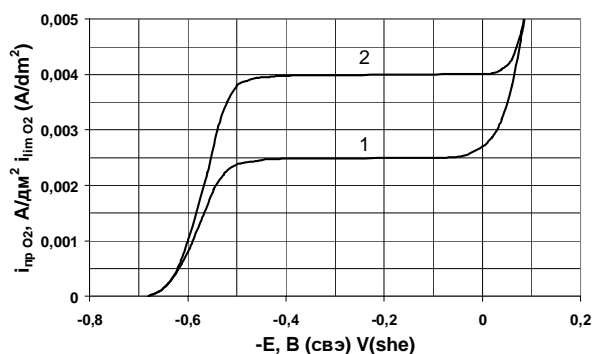


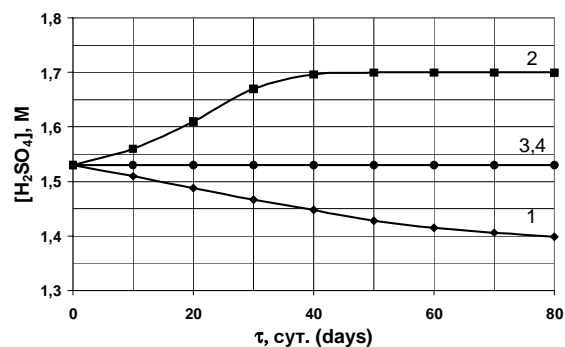
Рис. 2. Изменение концентрации ионов Sn<sup>2+</sup> в процессе хранения электролита 1: 1. – без антиоксиданта; 2. – пирогаллол – 0,017 М; 3. – аскорбиновая кислота – 0,017 М; 4. – гидрохинон – 0,017 М; 5. – P-1 – 0,017 М. † 20 ± 2 °С.

Fig. 2. Effect of antioxidants on the oxidation of Sn<sup>2+</sup> during storage: 1. – without antioxidants; 2. – pyrogallol 0,017M; 3. – ascorbic acid 0,017M; 4. – hydroquinone 0,017M; 5. – P-1 0,017M. † 20 ± 2 °C

следовательно, и его концентрация в метилсульфоновом электролите, почти в 2 раза меньше, чем в сернокислом (рис.3)



**Рис. 3. Катодные потенциодинамические поляризационные кривые ионизации кислорода.**  
Составы электролитов: 1. –  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  – 170 г/л (1,73 М);  
2. –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 170 г/л (1,73 М)  
**Fig. 3. Cathodic potentiodynamic polarization curves for the process of oxygen ionization.** Solutions composition, g/l (M): 1. –  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  170 (1,73); 2. –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  170 (1,73)



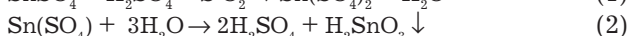
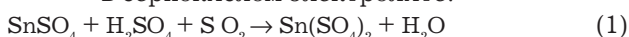
**Рис. 4. Изменение кислотности метилсульфонового (1,3) и сернокислового (2,4) электролитов оловянирования в процессе хранения:** 1,2 – без антиоксиданта; 3,4 – 0,017 М P-1.  
**Fig. 4. Changes in the acidity of methylsulfonic (1,3) and sulfate (2,4) bath in the course of storage:** 1, 2. – without antioxidants; 3, 4. – with P-1 0,017M

Следует отметить, что присутствие в электролитах блескообразующих добавок не влияет на скорость окисления Sn(II).

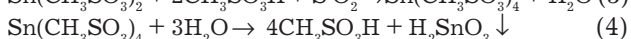
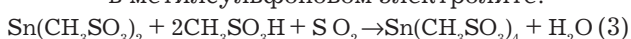
Известно, что четырехвалентное олово даже в сильноокислой среде склонно к гидролизу с образованием нерастворимой метаоловянной кислоты.

Химические реакции, связанные с окислением и гидролизом солей олова протекают по следующим схемам:

– в сернокислном электролите:



– в метилсульфоном электролите:



Анализ приведенных уравнений показывает, что в соответствии со стехиометрией, в случае полного прохождения реакций (1)–(2) кислотность сернокислового раствора повышается на 1 моль на каждый моль окисленного Sn(II), а в случае метилсульфонового раствора (реакции 3,4) – на 2 моля.

Кислотность сернокислового электролита непрерывно повышается в течение 35–40 суток (рис.4). Это свидетельствует о том, что в электролите происходит как окисление олова (II) до четырехвалентного состояния, так и его последующий гидролиз до метаоловянной кислоты. При этом электролит мутнеет.

Кислотность метилсульфонового электролита в процессе хранения наоборот снижается (рис.4). В этом случае в растворе происходит окисление Sn(II), однако скорость гидролиза с образованием метаоловянной кислоты незначительна. Электролит в процессе хранения остается прозрачным.

#### Выбор антиоксиданта

Наиболее известными веществами, рекомендуемыми для предотвращения окисления Sn(II) в кислых электролитах являются пирогаллол, гидрохинон и аскорбиновая кислота. Однако как показали эксперименты, эти вещества недостаточно эффективно предотвращают окисление Sn(II) в процессе хранения и эксплуатации (рис.1,2).

На основании результатов исследований в качестве антиоксиданта было выбрано водорастворимое вещество из ряда ароматических аминов (P-1). Как показали длительные эксперименты, в его присутствии окисление Sn(II) не происходит, что подтверждается и данными о влиянии антиоксиданта на изменение кислотности электролитов (рис.4 кр.3 и 4).

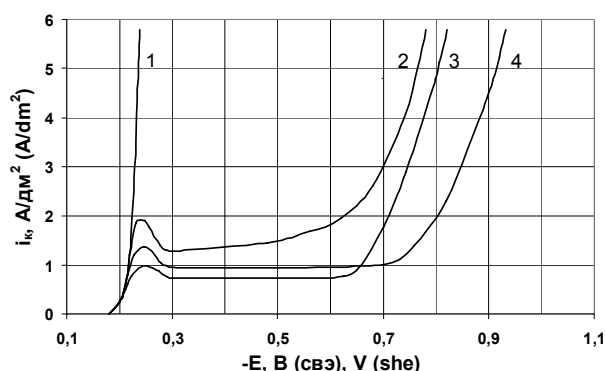
В процессе электролиза окисление или восстановление антиоксиданта не происходит, т.е. P-1 является электрохимически нейтральным. Таким образом, в отличие от известных антиоксидантов, добавка P-1 химически и электрохимически стабильна и ее расход в процессе эксплуатации электролита будет определяться только уносом.

#### Выбор блескообразующей композиции

В качестве основного блескообразователя использовался бензилиденацетон, применяемый в большинстве блескообразующих композиций для кислых электролитов оловянирования.

На рис.5 приведено влияние основных компонентов блескообразующей композиции с формальдегидом на катодный процесс. Результаты исследований показывают, что введение в электролиты этоксилированных жирных спиртов (напри-

мер, ОС-20) приводит к существенному увеличению поляризации процесса электроосаждения олова и появлению на поляризационных кривых площадки предельного адсорбционного тока. Введение в состав композиции бензилиденацетона увеличивает поляризацию катодного процесса. В присутствии бензилиденацетона блестящие оловянные покрытия осаждаются при плотностях тока более  $2,5 \text{ А/дм}^2$ . Введение в электролит формальдегида снижает величину предельного адсорбционного тока, а блестящие покрытия начинают осаждаться при  $1,5 \text{ А/дм}^2$ .



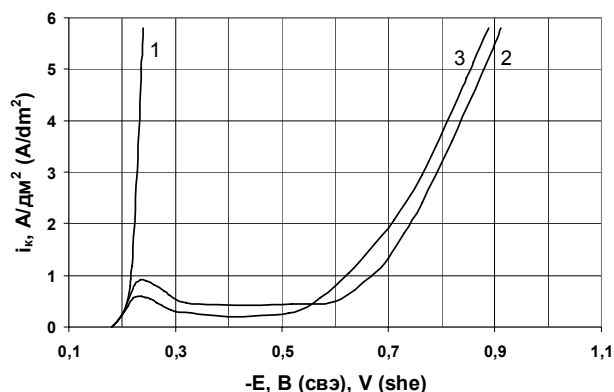
**Рис. 5. Катодные потенциодинамические поляризационные кривые, полученные в электролите 1:** 1. – без добавок; 2. – ОС-20 – 30 г/л; 3. – ОС-20 – 30 г/л, бензилиденацетон – 0,65 г/л; 4. – ОС-20 – 30 г/л, бензилиденацетон – 0,65 г/л, формальдегид – 5 мл/л.  $V$  2 мВ/с.

**Fig.5. Cathodic potentiodynamic polarization curves for the solution 1 with and without additives:** 1. – without additives; 2. – with OS-20, 30 g/l; 3. – with benzylideneacetone, 0,65 g/l; 4. – with OS-20, 30 g/l + benzylideneacetone 0,65 g/l + formaldehyde, 5 ml/l,  $V$  2 mV/sec

С целью исключения из состава электролита токсичного формальдегида были опробованы ПАВ различных классов. Установлено, что отказаться от использования формальдегида невозможно, если в состав добавок входят этоксилированные или пропокселированные жирные спирты. Поэтому для разработки новой добавки необходимо было подобрать новое ПАВ, которое должно обладать свойствами эмульгатора, смачивателя и ингибировать катодный процесс

Такими свойствами обладает вещество из ряда сульфолкилированных-полиалкоксиллированных нафтолов (С-1). Такое ПАВ в сочетании с бензилиденацетоном значительно расширяет диапазон плотностей тока осаждения блестящих покрытий ( $0,4-6,0 \text{ А/дм}^2$ ).

Поляризационные измерения показали, что новое ПАВ значительно эффективнее ингибирует процесс осаждения олова (рис.6), а величина предельного адсорбционного тока почти в 3 раза мень-



**Рис. 6. Катодные потенциодинамические поляризационные кривые, полученные в электролите 1:** 1. – без добавок; 2. – С-1 – 30 мл/л; 3. – С-1 – 30 мл/л, бензилиденацетон – 0,65 г/л.  $V$  2 мВ/с.

**Fig. 6. Cathodic polarization curves obtained in the following solutions:** 1. – without additives; 2. – C-1, 30 ml/l; 3. – C-1 30 ml/l + benzylideneacetone 0,65 g/l;  $V$  2 mV/sec

ше, чем в электролите с формальдегидом. Видимо, улучшение качества покрытий при низких плотностях тока связано с усилением ингибирующего действия новой добавки.

Наряду с осаждением олова на катоде протекают и другие реакции – ионизация кислорода, выделение водорода и восстановление блескообразователя (бензилиденацетона). Исследование кинетики восстановления бензилиденацетона представляет наибольший интерес, поскольку расход блескообразователя во многом определяет основные технологические характеристики процесса и качество получаемых покрытий.

Поляризационные измерения, проведенные в деаэрированных фоновых электролитах, показали, что восстановление бензилиденацетона происходит на предельном диффузионном токе (рис.7). Данные по предельному току восстановления блескообразователя можно в дальнейшем использовать для расчета электрохимического расхода блескообразующей композиции в целом и выработке рекомендаций по корректировке электролита в условиях промышленной эксплуатации.

#### **Технологические свойства электролитов**

Установлено, что  $PC_m$  метилсульфонового и сернокислого электролитов в присутствии новой добавки выше, чем в электролитах с формальдегидом (рис.8). По мере увеличения катодной плотности тока величина  $PC_m$  электролита практически не изменяется, несмотря на достаточно высокий выход по току. Это можно объяснить тем, что поляризуемость процесса осаждения олова в рабо-

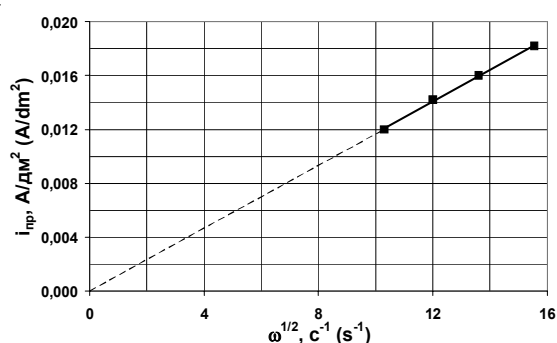


Рис. 7. Зависимость предельного тока восстановления бензилиденацетона в фоновом электролите от скорости вращения дискового электрода. Состав электролита, (г/л):  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  – 170,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$  – 24, С-1 – 30 мл/л, бензилиденацетон – 0,65.

Fig. 7. Limiting current for the reduction of benzylideneacetone in a supporting electrolyte as a function of the square root of rotation speed:  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  170 g/l;  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$  24 g/l; C-1 30 ml/l; benzylideneacetone 0,65 g/l

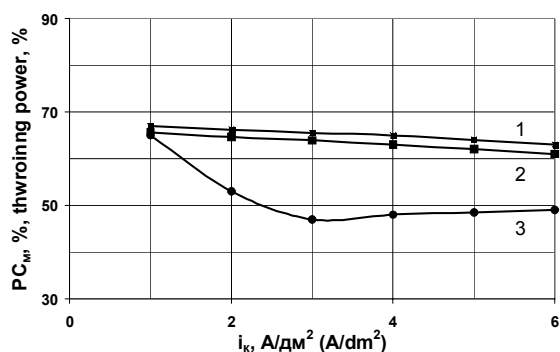


Рис. 8. Зависимость рассеивающей способности по металлу от катодной плотности тока в электролитах оловянирования: 1. – электролит 1, С-1 – 30 мл/л, бензилиденацетон – 0,65 г/л; 2. – электролит 2, С-1 – 30 мл/л, бензилиденацетон – 0,65 г/л; 3. – электролит 2, ОС-20 – 30 мл/л, бензилиденацетон – 0,65 г/л, формальдегид – 5 мл/л.

Fig. 8. Throwing power for metal as a function of cathodic current density for the solutions: 1. – bath #1, C-1 30 ml/l, benzylideneacetone 0,65 g/l; 2. – bath #2, C-1 30 ml/l; benzylideneacetone 0,65 g/l; 3. – bath #2, OS-20 30 ml/l, benzylideneacetone 0,65 g/l, formaldehyde 5 ml/l

чем интервале катодных плотностей тока у электролитов с новой добавкой значительно выше, чем в электролитах с формальдегидом (рис.5,6).

Оптимизация концентраций бензилиденацетона и С-1 проводилась тестированием электролитов в ячейке Хулла. Установлено, что для обоих электролитов оптимальная концентрация бензилиденацетона находится в пределах 0,5–0,8 г/л, а С-1 20–40 мл/л. Блестящие покрытия осаждаются в интерва-

ле катодных плотностей тока 0,4 – 6,0 А/дм<sup>2</sup>.

При механическом перемешивании электролитов допустимая плотность тока, позволяющая осаждать блестящие покрытия, существенно повышается – до 10,0 А/дм<sup>2</sup>.

Блеск покрытий снижается при повышении температуры электролитов более 30<sup>0</sup>С. При 50<sup>0</sup>С диапазон осаждения блестящих покрытий составляет всего 2,0–5,0 А/дм<sup>2</sup>.

Полученные данные показывают, что для осаждения высококачественных блестящих покрытий оловом в промышленных условиях температуру электролита следует поддерживать не выше 30<sup>0</sup>С, особенно при нанесении покрытий на изделия сложного профиля и в случаях проведения электролиза при низких плотностях тока. Гальванические ванны с кислыми электролитами блестящего оловянирования следует оборудовать системами охлаждения.

При эксплуатации электролитов необходима периодическая корректировка блескообразующей добавкой. Электрохимический расход добавки определялся тестированием качества покрытий в ячейке Хулла. В начале эксперимента электролиз проводился до полного ухудшения качества покрытия. Первая корректировка электролитов по добавке проводилась через 25 А\*часов/литр в количестве 70% от исходной концентрации. При этом блеск покрытий восстанавливался во всем диапазоне плотностей тока. Полученные результаты соответствуют данным расхода бензилиденацетона, рассчитанным на основании величин предельных диффузионных токов. В дальнейшем корректировка проводилась через каждые 4–5 А\*часов/литр 30%-ным количеством добавки. В течение всего времени исследования электролиты сохраняли свои свойства.

### Выбор флокулянта

В условиях промышленной эксплуатации кислых электролитов для осаждения олова и его сплавов не всегда удается избежать накопления метаоловянной кислоты. Ее частицы чрезвычайно мелкодисперсны, поэтому их взвесь практически не отстаивается и не поддается фильтрации.

Вместе с тем, удаление из электролитов мелкодисперсной фазы необходимо, так как ее включение в покрытие приводит к ухудшению его свойств.

Нами были исследованы различные вещества, используемые в качестве флокулянтов. Наиболее эффективным для кислых электролитов оловянирования оказался флокулянт из группы полиакриламидов, в дальнейшем обозначенный как П-1.

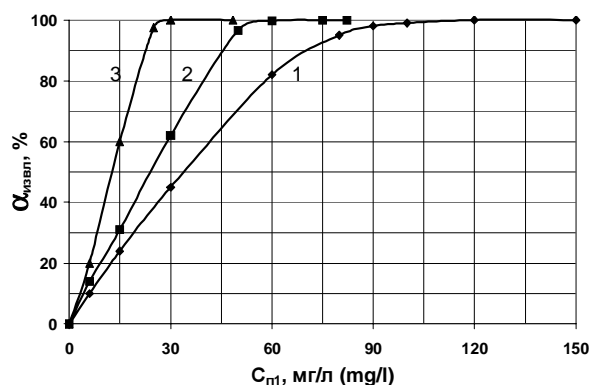
На (рис.9) представлена зависимость степени извлечения метаоловянной кислоты от концентрации флокулянта при различном содержании взвеси.

Эксперименты позволили установить, что



для достижения максимальной степени очистки необходимо введение в раствор флокулянта из расчета 5 мг на каждый грамм взвеси метаоловянной кислоты (в пересчете на металл). Для промышлен-

ных условий эксплуатации концентрацию флокулянта П-1, необходимую для полного удаления нерастворимой фазы, можно подобрать экспериментальным путем, вводя в пробу электролита раствор флокулянта небольшими порциями.



**Рис. 9. Зависимость степени извлечения ( $\alpha$ ) взвеси метаоловянной кислоты из сернокислого электролита оловянирования от концентрации флокулянта ( $C_{n1}$ ) П-1.**

Концентрация взвешенных частиц (в пересчете на металлическое олово), г/л: 1. – 20,4; 2. – 10,6; 3. – 5,8.

**Fig. 9. The effect of flocculant concentration ( $C_{n1}$ ) on the degree of the removal of suspended metastannic acid ( $\alpha$ ) from sulfate tin plating solution.**

Suspended particles concentration (with respect to metal tin), g/l: 1. – 20,4; 2. – 10,6; 3. – 5,8

**Список литературы:**

1. Guhl, D.; Honselmann, F.: Metalloberfläche 54(2000)4, S. 34
2. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. Под ред. М.А.Шлугера, М.: Машиностроение, 1985. - 1.- 240 с.
3. Zhang, Y.; Xu, Ch. Etal.: Metalloberfläche 54(2000)5, S. 30
4. Zhang, Y.; Abys, J.A.: Plus 2(2000)7, S. 1067
5. ГОСТ 9.309.-86

**НПП «СЭМ.М», Москва, Россия  
SEM.M.Company, Moscow, Russia**

## Разработка сухой композиции аморфного фосфатирования

Гиринов О.С., Григорян Н.С., Акимова Е.Ф.\* , Харламов В.И.,  
Мазурова Д.В., Абрашов А.А., Ваграмян Т.А.

*Разработана сухая композиция аморфного фосфатирования и корректировки фосфатирующего раствора, содержащая (г на 100 г сухой смеси):  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  или  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  75; м-НБС 10;  $\text{Mo}^{6+}$  (в виде  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ) 0,3;  $\text{H}_3\text{Cit}$  3; АЛМ 5; пропиол 1;  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (95%) 2; диоксид кремния 2. Композиция позволяет получать (при концентрации ее в рабочем растворе 10 г/л) адгезионные фосфатные слои массой 0,6-0,8 м<sup>2</sup>, при температуре 45-55<sup>o</sup>С, не уступающие по основным характеристикам слоям, сформированным в растворах на основе жидкой композиции КФА-8.*

*Изучен процесс формирования фосфатных слоёв из растворов на его основе.*

### Dry Formulation for Amorphous Phosphating

Girinov O.S., Grigoryan N.S., Akimova E.F., Kharlamov V.I.,  
Mazurova D.V., Abrashov A.A., Vagramyan T.A.

The goal of this work was to develop a dry formulation for amorphous phosphate treatment. Monophosphates of sodium potassium and ammonium were selected as phosphate-bearing components of dry mixtures. Phosphate films with best adhesion, corrosion characteristics and mass 0,4 to 1 g/m<sup>2</sup> were shown (Fig.1) to form over phosphate ions concentration range 3 to 20 g/l irrespectively of the cation nature. However, protective properties of the coatings obtained in the presence of an alkaline metal are somewhat better than for those obtained in the presence of ammonium (Fig.2). Potassium has no advantages in comparison with sodium, and taking into account prices sodium monophosphate has been selected finally. Sodium metabenzosulfonate (м-НБС) as an accelerator is in the intermediate position between hydroxylamine and molybdate accelerator (Fig.3). Steady-state potential measurements of steel specimens have revealed that more dense films are formed in the presence of hydroxylamine (Fig.4,

curves 3, 4) than in the presence of molybdate and м-НБС (curves 1,2,5,6). However long storage of the mixture containing molybdate have shown deterioration – formation of solid mass, and dry mixture with hydroxylamine turns to a liquid state, while in the presence of м-НБС no changes have been observed in the course of long-term (1,5 years) storage. Citric acid was included to ensure required pH value (4,5-5,5) and its final concentration after the dissolution should be 0,07 to 0,3 g/l (Fig.5). Surfactants were also included in order to combine phosphating and cleaning stages (Fig.6). Specially evaporated paste-type 95%-ig phosphoric acid was also added to the mixture (2%) in order to use the mixture also for the replenishment. All phosphate film obtained with use of this final mixtures have shown good corrosion properties of phosphate films. Such mixture contain  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  or  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  75% (by wt.), м-НБС 10%,  $\text{Mo}^{6+}$  (as  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ) 0.3%,  $\text{H}_3\text{Cit}$  3%, АЛМ 5%, propinole 1%,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (95%-ig) 2%, silicon dioxide 2%.

#### Введение

Фосфатные покрытия в сочетании с лакокрасочными находят широкое применение для защиты металлов от коррозии. В последние годы в различных отраслях промышленности все больше применяют порошковые лакокрасочные покрытия. Порошковые покрытия более толстые, чем элект-

рофоретические, их толщина достигает 100 мкм. Поэтому для обеспечения хорошей адгезии масса фосфатного адгезионного подслоя должна быть не большой, не более 2 г/м<sup>2</sup>. В связи с этим в качестве адгезионных слоев под порошковые краски используются главным образом аморфные фосфатные покрытия.

В мировой и отечественной практике фосфатирующие растворы на производстве готовятся из жидких концентратов, поставляемых производителем, использование которых связано с рядом неудобств. Жидкие концентраты на 60–70% состоят из воды, что делает экономически не выгодной их транспортировку, особенно на дальние расстояния. Кроме того, жидкие концентраты при перевозке в зимний период могут замерзнуть, теряя при этом свои эксплуатационные свойства.

В последние годы на рынке появились как импортные сухие концентраты аморфного фосфатирования, в частности немецких фирм Henkel и Chemetall, так и отечественный, разработанный в Санкт-Петербурге, которые находят ограниченное применение в России.

В патентах имеются скудные данные о примерном составе сухих композиций, а какие-либо сведения о принципах разработки сухих препаратов, закономерностях процесса фосфатирования из растворов на основе сухих препаратов, свойствах получаемых покрытий в научной литературе отсутствуют. Вместе с тем, сухие концентраты принципиально отличаются от жидких и закономерностями формирования слоя из приготовленных на их основе растворов, и влиянием технологических параметров на свойства покрытий и особенно корректировкой растворов в ходе их эксплуатации.

Целью настоящей работы являлась разработка сухой композиции для нанесения аморфных фосфатных адгезионных покрытий, не уступающей по основным показателям применяемым в настоящее время жидким концентратам аморфного фосфатирования, а также всестороннее изучение процесса формирования фосфатных слоев из растворов на её основе.

### **Методика эксперимента**

Сухие композиции готовили путём смешения и измельчения компонентов в ступке до получения однородной массы. Затем полученную смесь просеивали через сито. Крупные частицы, не прошедшие сквозь сито, перетирали ещё раз и снова просеивали.

Фосфатирующий раствор готовили растворением необходимого количества сухой композиции в воде и доводили рН до необходимого значения раствором 1н NaOH.

В качестве образцов использовали пластины холоднокатаной стали марки 08КП размером 150х70 мм. Массу фосфатного слоя ( $m_{\text{сд}}$ ) и массу стравившегося металла ( $m_{\text{стр}}$ ) определяли гравиметрическим методом согласно ГОСТ 9.402–80 (п. 5) [2].

Для ускоренной оценки защитной способности фосфатных покрытий на стали определяли т.н. защитную способность по Акимову (ЗСА) капель-

ным методом с применением раствора на основе сульфата меди (реактив Акимова) в соответствии с ГОСТ 9.302–88 (п. 6) [3].

Измерения потенциалов проводили в термостатированной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 при помощи потенциостата П-5848. В качестве электрода сравнения применяли хлоридсеребряный электрод.

Коррозионные испытания стальных образцов с эпоксиполиэфирным порошковым покрытием, нанесённым на фосфатный подслоя, проводили в соответствии с международным стандартом VDA-Prufblatt 621-415, принятым в автомобильной промышленности (т.н. SCAB-тест). Метод заключается в циклическом чередовании воздействия агрессивной среды (5% NaCl), тропической атмосферы и условий внутри помещения. Критерием оценки защитных свойств фосфатного покрытия в сочетании с ЛКП являлась средняя ширина слоя отслоившегося ЛКП от надреза, которая после 5 циклов испытаний не должна превышать 2 мм.

Порошковое покрытие наносили методом электростатического напыления порошкового лакокрасочного материала с последующим оплавлением в печи в течение 20 минут при температуре 180°C. Толщина ЛКП составляла 60–80 мкм.

### **Результаты эксперимента и их обсуждение**

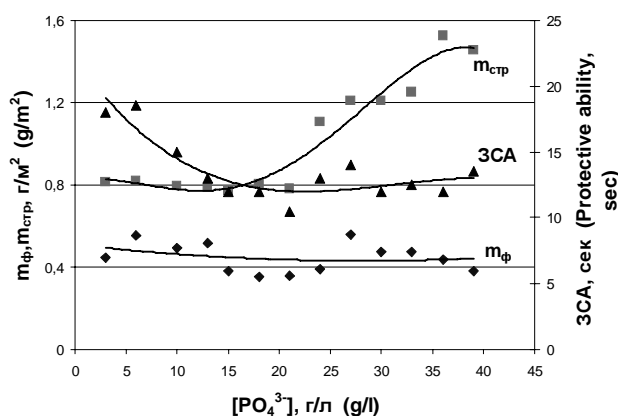
При разработке сухой смеси исходили из того, что она должна обеспечивать такое же содержание и соотношение компонентов в рабочем растворе, как в растворе на основе жидкого концентрата аморфного фосфатирования КФА-8, наиболее распространённого в настоящее время в России.

Жидкие концентраты для приготовления растворов аморфного фосфатирования состоят из фосфорной кислоты (до 30%), ускорителей и других специальных добавок, как, например, моющих поверхностно-активных веществ, применяемых при совмещении процессов фосфатирования и обезжиривания.

Потребители разбавляют жидкие концентраты водой и зацелачивают раствор едким натром до значений рН 4–4,5. Таким образом, слоеобразующий ион в растворе присутствует главным образом в виде дигидрофосфат иона - ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ). При выборе фосфатсодержащего соединения для сухой композиции исходили не только из того, что оно должно быть сухим, но и что оно должно обеспечивать как можно большую кислотность при растворении в воде. С учетом литературных данных (константы диссоциации фосфорной кислоты и гидролиза ее солей) в качестве возможных фосфатсодержащих компонентов сухих смесей были выбраны однозамещенные фосфаты натрия, калия и аммония.

Для определения их содержания в сухой смеси было исследовано влияние концентрации фосфат-ионов в фосфатирующем растворе, приготовленном с применением монофосфата калия, натрия или аммония, на основные характеристики процесса.

Установлено (рис.1), что во всех случаях, независимо от природы катиона в монофосфате, с ростом концентрации фосфат иона от 3 до 40 г/л масса слоя ( $m_{\phi}$ ) практически не менялась и составляла около 0,4 г/м<sup>2</sup>, а масса стравившегося металла ( $m_{стр}$ ) не изменялась до 15-20 г/л, а затем резко возрастала.



**Рис.1** Зависимость массы фосфатного слоя ( $m_{\phi}$ ), массы стравившегося металла ( $m_{стр}$ ) и защитной способности по Акимову (ЗСА) от концентрации фосфат ионов;  $t$  45°C;  $\tau_{\text{фосф}}$  10 мин; pH 4,8;

**Fig.1.** Effect of phosphate ions concentration on the mass of phosphate layer ( $m_{\phi}$ ), amount of stripped metal ( $m_{стр}$ ) and Akimov's protecting ability (ZCA).  $t$  45;  $\tau$  10 min; pH 4,8.

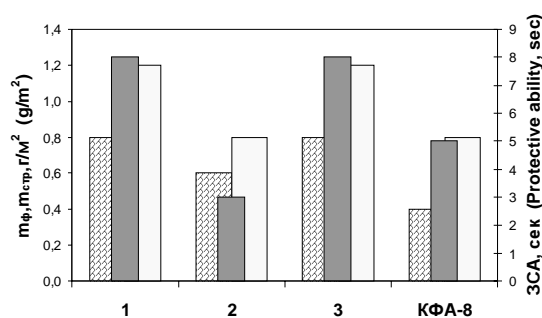
Известно, что наилучшую адгезию и коррозионные характеристики имеют аморфные адгезионные слои массой 0,4 – 1 г/м<sup>2</sup>. Таким образом, интервал от 3 до 20 г/л является допустимым в рабочем растворе, а за оптимальное значение была выбрана концентрация фосфат иона 6 г/л. Количество однозамещенного монофосфата в сухой смеси рассчитывалось, исходя из того, чтобы оптимальная концентрация фосфат иона в рабочем растворе достигалась при растворении 10 г сухой композиции.

Были приготовлены сухие составы на основе однозамещенных фосфатов Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и определены основные характеристики процесса в растворах на их основе.

Установлено, что из растворов на основе сухих смесей во всех случаях формируются слои с требуемыми свойствами. Как видно из приведенных на рис.2 данных, масса формирующихся покрытий ( $m_{\phi}$ ) находится в пределах 0,6-0,8 г/м<sup>2</sup>. По защитной способности (ЗСА) покрытия, сформированные в растворе с монофосфатом аммония,

(2) несколько уступают покрытиям, сформированным в растворе с монофосфатом щелочного металла (1 и 3). Кроме того, видно, что применение монофосфата калия не дает преимуществ по сравнению с монофосфатом натрия. С учетом полученных результатов, а также с учетом цен в качестве однозамещенного фосфата металла в составе сухой смеси был выбран монофосфат натрия.

Результаты были сопоставлены с характеристиками широко используемого в настоящее время раствора на основе жидкого концентрата КФА-8.

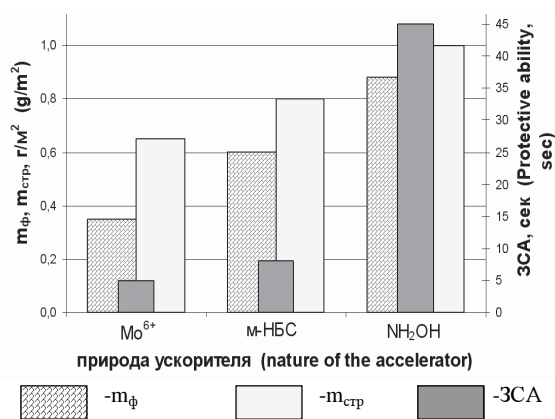


**Рис.2** Зависимость основных характеристик процесса от природы катиона однозамещенного фосфата (1.-NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 2.- (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> и 3.-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>);  $t$  45°C; pH 4,8;  $\tau_{\text{фосф}}$  10 мин; [PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>] 6 г/л;

**Fig.2.** Effect of the nature of the cation in the monophosphate salt on major process characteristics (1. – Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; 2. – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> and 3. – KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>);  $t$  45°C; pH 4,8;  $\tau$  10 min; [PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>] 6 г/л

В качестве ускорителя в жидком концентрате аморфного фосфатирования применяются соединения шестивалентного молибдена или гидроксиламин сернокислый. Нами была исследована возможность их применения в составе сухой композиции. Кроме того, в качестве ускорителя аморфного фосфатирования был опробован мета-нитробензолсульфонат натрия (в дальнейшем м-НБС или лудигол – торговое название). В литературе это вещество наряду с другими азотсодержащими органическими соединениями упоминается, как возможный ускоритель процессов фосфатирования. Однако какие-либо научные данные о его влиянии на характеристики процесса фосфатирования отсутствуют.

При исследовании влияния концентрации м-НБС на основные характеристики процесса установлено, что покрытия с требуемой массой и наилучшими коррозионными характеристиками формируются в интервале концентраций ускорителя 0,6-1,5 г/л. Установлено также, что по основным показателям лудигол занимает промежуточное положение между гидроксиламином и молибдатным ускорителем. Так, например, массы фосфат-



**Рис.3** Зависимость основных характеристик процесса от природы ускорителя; pH 4,8; t 45°C; τ фосф 10 мин  
**Fig.3.** Effect of the nature of the acceleration on major process characteristics; pH 4,8; t 45°C; τ 10 min

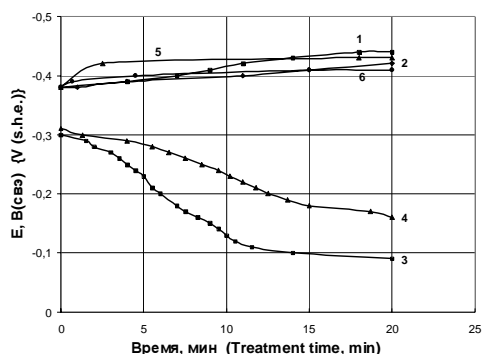
ного слоя при применении молибдата, лудигола и гидросиламина равны, соответственно, 0,35, 0,6 и 0,9 г/м<sup>2</sup>, а ЗСА – 5, 10 и 45 сек. (рис. 3)

Для объяснения различия в защитных свойствах покрытий, полученных с разными типами ускорителей, было проведено измерение стационарного потенциала стальных образцов в процессе фосфатирования.

Известно, что наступление пассивного состояния металлов характеризуется смещением их потенциала в менее отрицательную сторону. Смещение потенциала указывает на то, что при наступлении пассивного состояния затормаживается протекание процесса электрохимического окисления металла.

Как видно из приведённых на рис.4. результатов при использовании в качестве ускорителя гидросиламина (кр.3 и 4) наблюдается существенное смещение потенциала в менее отрицательную область, что свидетельствует о формировании плотной фосфатной плёнки. В присутствии молибдата и м-НБС (кр. 1,2,5 и 6) формируются более пористые и сопоставимые по характеристикам покрытия. Следует отметить, что природа однозамещенного фосфата при использовании в качестве ускорителя молибдата и м-НБС практически не влияет на стационарный потенциал, в то время как в присутствии гидросиламина при использовании монофосфата аммония формируются менее плотные фосфатные слои, чем при использовании монофосфата натрия.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Пассивирующий фосфатный слой обладает электроизоляционными свойствами и тот факт, что при завершении процесса фосфатирования электрический контакт с металлом не прерывается, свидетельствует о наличии в слое пор [4,5].



**Рис.4.** Изменение стационарного потенциала стальных образцов в процессе фосфатирования в зависимости от природы ускорителя и однозамещенного фосфата; pH 4,8; t 45°C; кривые 1,3,5- NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; кривые 2,4,6- (NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; 1,2-[м-НБС]1г/л; 3,4-[NH<sub>2</sub>OH] 1,5г/л; 5,6-[Mo<sup>6+</sup>] 0,03г/л  
**Fig.4.** Effect of the nature of the accelerator and monophosphate on a steady-state potential of steel specimens; pH 4,8; t 45°C; curves 1,3,5 – NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; curves 2,4,6 – (NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; 1,2 – [м-НБС] 1 г/л; 3,4 – [NH<sub>2</sub>OH] 1,5 г/л; 5,6 – [Mo<sup>6+</sup>] 0,03 г/л

По хронопотенциограмме можно прогнозировать коррозионные характеристики суммарного покрытия фосфат+ЛКП, поскольку фосфатный слой обязательно вносит свой вклад. Однако нельзя однозначно предполагать, что чем плотнее фосфатный слой, тем лучше будут коррозионные характеристики суммарного покрытия фосфат + ЛКП, потому что последнее зависит и от адгезии ЛКП, а адгезия в свою очередь может сильно зависеть и от пористости покрытия. Поэтому окончательный вывод можно делать лишь на основании коррозионных испытаний.

Таким образом, было установлено, что все исследованные ускорители в принципе могут использоваться в сухом концентрате фосфатирования. Вместе с тем было обнаружено, что при длительном хранении препарат с молибдатным ускорителем обнаруживает тенденцию к слеживанию и комкованию, а сухая композиция с гидросиламином в процессе хранения меняет свое агрегатное состояние с твердого на жидкое. Что касается композиции с м-НБС, то изменения ее агрегатного состояния при длительном хранении (в течение 1,5 лет) не происходит.

В связи с этим, несмотря на более высокие коррозионные характеристики гидросиламина, в качестве ускорителя для сухой композиции был выбран метанитробензолсульфонат натрия.

Жидкие концентраты аморфного фосфатирования содержат до 30% фосфорной кислоты, введение которой в состав сухой композиции неизбежно приведет к изменению её агрегатного состояния. Для обеспечения требуемой кислотности в состав сухой композиции вместо фосфорной кислоты была введена органическая кислота. Органическая кисло-

та подбиралась таким образом, чтобы она не только обеспечивала требуемые значения pH, но и позволяла регулировать шламообразование в процессе фосфатирования. Количество образующегося при фосфатировании шлама напрямую связано с массой стравившегося металла, однако его можно снижать путем введения в раствор веществ, образующих комплексные соединения с железом. Как правило, для этих целей используют органические полиосновные кислоты или оксикислоты. Исходя из стоимостных характеристик и доступности, были выбраны щавелевая, виноградная, нитрилуксусная и лимонная кислоты. Было исследовано их влияние на характеристики процесса и обнаружено, что масса фосфатного слоя, масса стравившегося металла и ЗСА мало зависят от природы кислоты. Масса слоя во всех случаях колебалась в диапазоне 0,5 – 0,6 г/м<sup>2</sup>, а масса стравившегося металла составляла около 0,7 г/м<sup>2</sup>. Вместе с тем, количество образующегося шлама было существенно ниже при использовании лимонной кислоты – 0,03 г/м<sup>2</sup> против 0,16; 0,65 и 0,76 г/м<sup>2</sup> для нитрилтриуксусной, щавелевой и виноградной кислот, соответственно. Таким образом, использование лимонной кислоты оказалось более предпочтительным.

Из приведенных на рис. 5 данных видно, что требуемая исходная pH раствора фосфатирования, а именно 4,5–5,5 единиц, обеспечивается при концентрации лимонной кислоты в растворе 0,07–0,3 г/л. С другой стороны, при концентрации лимонной кислоты выше 0,3 г резко возрастает масса стравившегося металла. Масса фосфатного слоя с ростом концентрации лимонной кислоты до 0,5 г/л снижается от 0,85 до 0,41 г/м<sup>2</sup>, затем стабилизируется. Исходя из полученных данных, за оптимальную принята концентрация лимонной кислоты – 0,3 г/л.

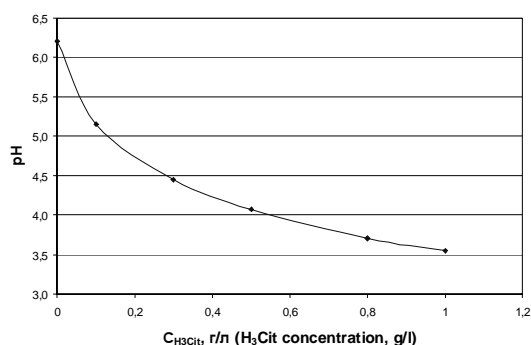


Рис. 5. Зависимость pH рабочего раствора от концентрации лимонной кислоты;

t 45°C; τ фосф 10 мин; [м-НБС] 1 г/л

Fig.5. Effect of citric acid concentration on process solution pH; t 45°C; τ 10 min; [m-NBC] 1 g/l

В современной практике при подготовке изделий под окраску стадию нанесения аморфных фосфатных покрытий зачастую совмещают со ста-

дией обезжиривания за счет введения в фосфатирующий раствор поверхностно-активных веществ.

Из литературы известны поверхностно-активные вещества, введение которых в раствор фосфатирования не препятствует процессу фосфатирования. Были выбраны наиболее эффективные и часто применяемые в промышленности ПАВ (dihipon или АЛМ в сочетании с пропинолом) и проведено сравнительное исследование моющей способности растворов фосфатирования в зависимости от температуры. Выбранные ПАВ сравнивали со специальной моющей композицией КМ-25, которую используют на практике фосфатирования для предварительного обезжиривания черных металлов. Установлено, что максимально близки по моющей способности к КМ-25 (кр. 5) растворы, содержащие АЛМ в сочетании с пропинолом (кр. 3 и 4) при температуре 45–50°C (рис.6). При использовании монофосфата аммония в качестве однозамещенного фосфата моющая способность выше, чем при использовании монофосфата натрия.

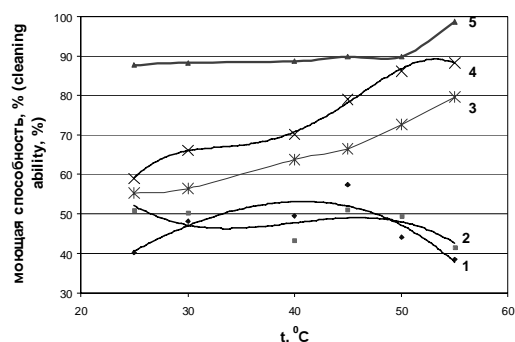


Рис.6. Зависимость моющей способности фосфатирующего раствора (pH 7) от природы поверхностно-активных веществ и температуры;

τ фосф 5 мин; 1,3,5- NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; 2,4,6-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>;  
1,2- Dihipon; 3,4-АЛМ+пропинол; 5-КМ-25;

Fig. 6. Effect of surfactant nature and temperature on cleaning ability of a phosphate solution (pH 7); τ 5 min; 1,3,5 – NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; 2,4,6 – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; 1,2 – Dihipon; 3,4 – АЛМ+propinole; 5 – КМ-25

Температура является одним из определяющих параметров процесса фосфатирования и может существенно влиять на все его характеристики. Установлено, что в интервале температур 20–60°C формируются слои с требуемой массой. При этом с ростом температуры масса фосфатного слоя возрастает, однако при температуре более 50°C на поверхности фосфатированных образцов появляется труднорастворимый порошкообразный налет белого цвета («опудривание»), который снижает защитную способность фосфатных покрытий и неизбежно приведет к снижению адгезии последующего лакокрасочного покрытия.

На производстве, однако, при фосфатировании сильно зажиренных поверхностей может возникнуть необходимость повышения температуры раствора для увеличения его моющей способности. Как известно из литературы и из нашего опыта, в присутствии молибдатного ускорителя не происходит появления порошкообразного налета на покрытиях при повышенных температурах. В связи с этим была исследована возможность устранения опудривания покрытий при температуре выше 50°C введением в раствор небольшого количества молибдатов.

Было установлено, что введение в раствор даже небольшого количества молибдата (30 мг/л) устраняет эффект опудривания покрытий при температуре выше 50°C. При этом определено, что отношение массы фосфатного слоя к массе стравившегося металла несколько выше, чем в растворах без  $\text{Mo}^{6+}$ . С этим, видимо и связано исчезновение порошкообразного налета.

Т.о. при использовании комбинированного ускорителя м-НБС в сочетании с молибдатом, за рабочую температуру процесса фосфатирования может быть принята 45°C, а при фосфатировании сильно зажиренных поверхностей температура процесса может быть повышена до 55°C.

С учетом полученных данных в состав сухого концентрата было введено 0,3% шестивалентного молибдена в виде молибдата аммония. Для того, чтобы не ухудшилась стабильность препарата при длительном хранении, в его состав ввели антислеживатель - оксид кремния с размером частиц 120 мкм (торговое название Аэросил или белая сажа).

Исследования показали, что для предотвращения слеживаемости сухой композиции достаточно 2% белой сажи, причем это количество не оказывает влияния на процесс фосфатирования во всех изученных нами условиях.

Серьезной проблемой процессов фосфатирования является корректировка рабочего раствора в ходе эксплуатации. Зачастую в практике фосфатирования корректировку рабочего раствора производят не исходным составом, а специальным корректирующим, что создает определенные неудобства для потребителя. В связи с этим была поставлена задача разработки единого сухого состава как для приготовления, так и для корректировки рабочего раствора.

Согласно общепринятой практике корректировку фосфатирующего раствора осуществляют по значению общей кислотности, поскольку именно она отражает содержание слоеобразующего дигидрофосфат иона в растворе. Эксперименты показали, что при поддержании общей кислотности на постоянном уровне за счет введения исходного сухого концентрата рН фосфатирующего раство-

ра в ходе эксплуатации постепенно увеличивается. Так, например, в ходе обработки 0,84 м<sup>2</sup> поверхности рН раствора возросла с 4,5 до 6,5 единиц. Это сопровождалось ростом массы фосфатного слоя и снижением массы стравившегося металла, а на поверхности образцов наблюдалось появление порошкообразного налета, не исчезающего при последующей корректировке.

Была также исследована возможность корректировки рабочего раствора по значению рН введением фосфорной кислоты. Для поддержания значений рН в допустимом интервале (4,5-5,5 единиц) в ходе фосфатирования 3 м<sup>2</sup> обработанной поверхности на 1 л раствора было израсходовано около 5 мл концентрированной фосфорной кислоты. Однако при такой корректировке происходило постепенное снижение общей кислотности, увеличивалось травление и ухудшалось качество фосфатных слоев.

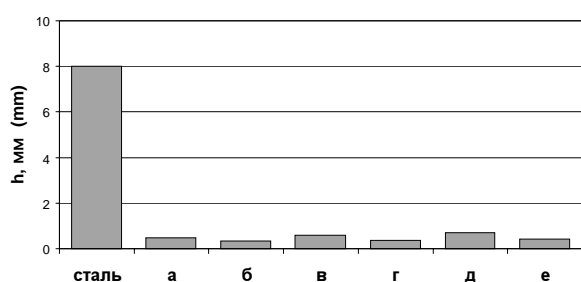
Эти эксперименты выявили необходимость повышения кислотности исходной сухой смеси с тем, чтобы ею можно было осуществлять корректировку рабочего раствора. С учетом полученных результатов было решено ввести фосфорную кислоту в исходную сухую смесь. Для того, чтобы не изменялось агрегатное состояние сухой смеси, фосфорную кислоту в ее состав вводили не в виде обычной концентрированной 74%-ной, а в виде упаренной пастообразной 95%-ной. Необходимое количество такой кислоты в сухой смеси было определено экспериментально в ходе отработки режима корректировки раствора фосфорной кислотой и составило 2%. Было установлено, что корректировка фосфатирующего раствора введением 1,3 г/л исходной сухой композиции, содержащей такое количество фосфорной кислоты, через каждые 0,84 м<sup>2</sup>/л обработанной поверхности позволяет поддерживать параметры  $K_{\text{общ}}$  и рН в допустимых пределах в ходе обработки 3,5 м<sup>2</sup>/л поверхности. При этом качество формируемых покрытий не ухудшается и их масса и масса стравившегося металла практически не меняются.

В практике аморфного фосфатирования совмещенные растворы фосфатирования и обезжиривания меняют после обработки 3 м<sup>2</sup> поверхности на 1 литр раствора, в результате того, что они сильно загрязняются маслами. Таким образом, разработанный сухой концентрат позволяет осуществлять корректировку рабочего раствора в течение требуемого времени.

Следует отметить, что введение такого незначительного количества пастообразной фосфорной кислоты (2%) в исходную сухую композицию не только не повлияло на ее агрегатное состояние, но и не вызвало ее слеживаемости при длительном хранении.

На рис.7 приведены результаты циклических коррозионных испытаний, т.н. SCAB-теста фосфатных покрытий в сочетании с эпоксиполиэфирным порошковым покрытием. Испытывались

образцы с фосфатным слоем, сформированным в растворах на основе сухой композиции, содержащих монофосфат аммония или натрия, с ускорителем м-НБС или м-НБС в сочетании с молибдатом при температурах 45 и 55°C. Коррозионные испытания показали, что все исследованные фосфатные слои удовлетворяют требованиям по коррозионным характеристикам, причем для покрытий, сформированных в растворе на основе  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , глубина проникновения коррозии меньше, чем в присутствии  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Кроме того, температура 45°C предпочтительнее, чем 55°C с учетом коррозионных характеристик фосфатных слоев в сочетании с порошковым покрытием.



**Рис.7 Результаты циклических коррозионных испытаний (SCAB-теста) фосфатных покрытий с эпоксиполиэфирным порошковым покрытием;**  
 а.- $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и б.- $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  с м-НБС при  $t$  45°C;  
 в.- $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и г.- $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  с м-НБС при  $t$  55°C;  
 д.- $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и е.- $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  с м-НБС+ $\text{Mo}^{6+}$  при  $t$  55°C;  
 h-ширина проникновения коррозии.

**Fig. 7. Results of cycling corrosion tests (SCAB-tests) for phosphate coatings with epoxy polyester powder coating;**  
 (a)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ; (б)  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ + м-НБС at 45°C; (в)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ;  
 (г)  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ +м-НБС at 55°C; (д)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ;  
 (е)  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ +м-НБС+  $\text{Mo}^{6+}$  at 55°C;  
 h – width of corrosion penetration

Таким образом, в результате проделанной работы разработана сухая композиция аморфного фосфатирования и корректировки фосфатирующего раствора, содержащая (г на 100 г сухой смеси):  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  75; м-НБС 10;  $\text{Mo}^{6+}$  (в виде  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ) 0,3;  $\text{H}_3\text{Cit}$  3; АЛМ 5; пропиол 1;  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (95%) 2; диоксид кремния 2. Композиция позволяет получать (при концентрации ее в рабочем растворе 10 г/л) адгезионные фосфатные слои массой 0,6-0,8 м<sup>2</sup> при температуре 45-55°C, не уступающие по основным характеристикам слоям, сформированным в растворах на основе жидкой композиции КФА-8.

### Литература

1. Патент №2143012 от 20.12.1999 РФ, «Композиция для аморфного фосфатирования металлических поверхностей»
2. ГОСТ 9.402-80. ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей перед окрашиванием
3. ГОСТ 9.308-85. ЕСЗКС. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы ускоренных коррозионных испытаний
4. Freeman D. B. Phosphating and metal pretreatment. Woodhead-Faulkner, Cambridge, 1986. -130 p.
5. Rausch W. Die Phosphatierung von Metallen. Eugen G. Leuze Verlag. 1974.

**РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва,  
\*ОАО НИИ ЛКП с ОМЗ «Виктория», Хотьково,  
Московская обл.  
D.I. Mendeleev University, Moscow,  
Institute of LKP and «Victoria» Co, Khotkovo,  
Moscow region, Russia**



## Ответы на вопросы читателей Answers to Readers Questions

**Вопрос:** В нескольких номерах Вашего журнала публиковались примеры использования погружных электрохимических модулей (ПЭМ). Не могли бы Вы кратко обобщить основные направления их использования.

**Ответ:** Основные направления использования погружных электрохимических модулей (ПЭМ).

1. Погружной электрохимический модуль (ПЭМ) используется для регенерации технологических растворов и прекращения их сброса, также извлечения из ванн улавливания компонентов с целью предотвращения их выноса в сточные воды.

ПЭМ – это устройство, с помощью которого какую-либо емкость (ванну) с технологическим раствором или промывной водой можно превратить в мембранный электролизер. ПЭМ позволяет проводить процессы мембранного электролиза непосредственно в ваннах существующей гальванической линии без каких-либо переделок. Таким образом, устраняется потребность в специальном мембранном электролизере, дополнительной площади для его размещения, трубопроводах и насосах, связывающих его с рабочими ваннами.

Принципиальная схема двух- и трехкамерного мембранного электролизера на базе ПЭМ показана на рис. 1.

### 2. Мембраны и электроды

Число и полярность электродов, а также количество мембран определяются поставленной задачей, т.к. каждая мембрана пропускает или, наоборот, не пропускает определенные виды ионов, а электроды, расположенные по обе стороны мембраны, при пропускании тока заставляют эти ионы двигаться в требуемом направлении. Помимо этого, большой (а иногда и решающий) вклад в изменение состава раствора внутри ПЭМ и в ванне вносят электрохимические реакции, протекающие на электродах. Так, реакция образования водорода (на катоде) всегда снижает рН кислых растворов, повышает содержание щелочи в щелочных растворах и превращает нейтральный раствор в щелочной; реакция образования кислорода на аноде дает противоположный результат.

### 3. Компоненты процесса

Если необходимо удалить из раствора или промывной воды какие-либо ионы, то для решения этих задач мембранный электролиз обычно позволяет использовать сразу несколько возможных вариантов:

- (1) с помощью переноса через мембрану внутрь погружного модуля,

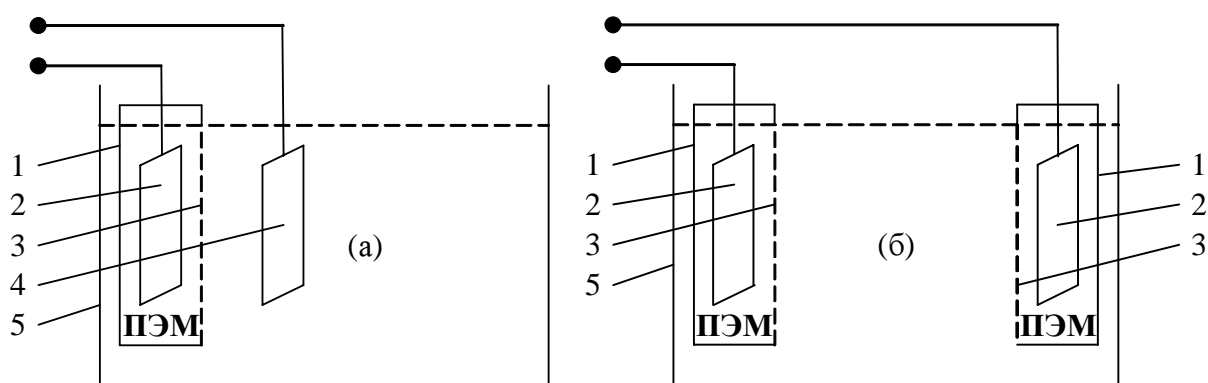


Рис. 1. Схема двухкамерного (а) и трехкамерного (б) мембранных электролизеров.

1 – корпус ПЭМ; 2 – внутренний электрод; 3 – ионообменная мембрана; 4 – внешний электрод; 5 – ванна с рабочим раствором или промывной водой (корпус мембранного электролизера)

Fig. 1. Two- (a) and three-compartment (б) membrane cells.

1 – the cell; 2 – inner electrode; 3 – ion-exchange membrane; 4 – external electrode; 5 – tank with a process solution or reclaim tank

(2) путем участия в электродной реакции,  
(3) за счет образования нерастворимых соединений с другими компонентами раствора.

#### 4. Примеры практического применения ПЭМ

##### 4.1. В ванне улавливания после операции хромирования

Хорошим примером, иллюстрирующим эти варианты, может служить процесс удаления ионов хромата из промывной воды в ванне улавливания после операции хромирования. ПЭМ с анионообменной мембраной установлен в ванне улавливания (рис. 1а). Анод – внутри модуля, катод – непосредственно в ванне улавливания. В ходе электролиза хромат-ионы удаляются из промывной воды:

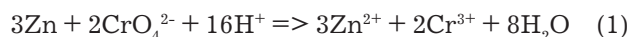
- (1) – путем переноса внутрь модуля;
- (2) – восстановления на катоде с образованием ионов  $\text{Cr}^{3+}$ ;
- (3) – за счет образования нерастворимого хромата  $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3$ .

Сочетание этих трех механизмов позволяет снизить вынос ионов хромата в сточные воды на 95–99% при минимальном расходе электроэнергии и возвращении до 50% хромата из модуля в рабочую ванну. Установив в ванну улавливания два модуля – один с анодом и анионитовой мембраной и второй с катодом и катионитовой мембраной (рис. 1б), удастся устранить доступ ионов хромата к катоду и их восстановление. При этом большая часть хромат-ионов переносится внутрь модуля, а затем в виде хромовой кислоты возвращается в ванну хромирования. За счет этого процент рекуперации хромата увеличивается с 50% до 98 – 99%.

Следует особо отметить, что в обоих рассматриваемых вариантах хромовая кислота, накапливающаяся внутри модуля с анодом и возвращаемая в ванну хромирования, не содержит ионов катионных примесей, присутствовавших в электролите хромирования (железо, медь и др.).

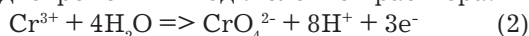
##### 4.2. В ванне химической обработки в хромат-содержащих растворах

Другая комбинация мембран и электродов используется для регенерации различных хромат-содержащих растворов, применяемых для осветления и пассивирования цинка, меди и кадмия или снятия соответствующих покрытий с основы. В процессе эксплуатации этих растворов  $\text{Cr(VI)}$  восстанавливается до  $\text{Cr(III)}$ , обрабатываемый металл ( $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$  или  $\text{Cu}$ ) растворяется. В результате в растворах накапливаются ионы трехвалентного хрома и растворяющегося металла, уменьшается концентрация ионов хромата и кислотность раствора в соответствии с уравнением реакции (для  $\text{Zn}$ ):



В литературе описан ряд экспериментов, в которых ПЭМ используют для регенерации технологических растворов и очистки промывных вод [1–16].

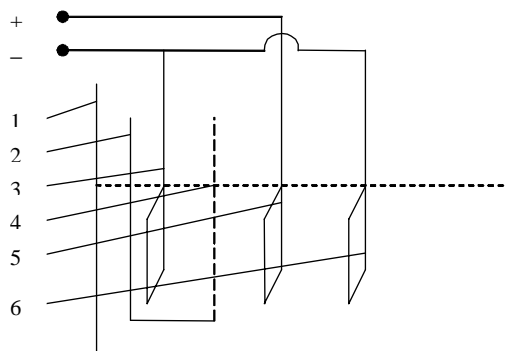
Если в ванне с таким раствором находится ПЭМ с катионитовой мембраной, внутренним катодом и внешним нерастворимым анодом (рис. 1а), то в процессе электролиза ионы  $\text{Zn}^{2+}$  будут переходить в ПЭМ, а ионы  $\text{Cr}^{3+}$  будут окисляться на аноде с одновременным подкислением раствора:



Регулируя силу тока, можно произвольно ускорять или замедлять реакцию (2) и т.о. поддерживать постоянный состав рабочего раствора, отвечающий оптимальным значениям отношения  $\text{Cr(VI)}/\text{Cr(III)}$ . При этом полностью ликвидируются периодические сбросы отработанного раствора, а корректировка сводится к минимуму – компенсации уноса раствора с обрабатываемыми деталями.

##### 4.3. В ванне улавливания после нанесения покрытия в цианидном электролите

Использование ПЭМ позволяет решить одновременно несколько задач: снизить вынос в ванну последующей проточной промывки ионов металла (цинка, кадмия, меди, серебра, золота), щелочи и цианида. Схема процесса (рис. 2) принципиально отличается от приведенной на рис. 1



**Рис. 2. ПЭМ в ванне улавливания после обработки в цианидном растворе**

1 – корпус ванны улавливания; 2 – корпус ПЭМ; 3 – внутренний электрод (катод); 4 – катионитовая мембрана; 5 – внешний электрод (анод); 6 – внешний электрод (катод).

**Fig.2. IEM in the reclaim tank after a cyanide-plating tank.** 1 – the tank; 2 – IEM; 3 – inner electrode (cathode); 4 – cationic membrane; 5 – external electrode (anode); 6 – external electrode (cathode)

Металл осаждается на внешнем катоде (6), цианид окисляется на внешнем аноде (5), а ионы щелочного металла переходят в ПЭМ, образуя там раствор щелочи, которую периодически добавляют в гальваническую ванну, куда также периодически завешивают на анодную штангу внешний катод (6) для анодного растворения осадка металла.

Аналогичную схему процесса используют в ванне улавливания после цинкования в щелочном электролите.

#### **4.4. В ванне улавливания после гальванических ванн с сульфатными растворами**

В уловителях такого типа используют схему, представленную на рис. 1а. В ПЭМ устанавливают анионитовую мембрану и накапливающуюся в нем серную кислоту периодически добавляют в гальваническую ванну. Металл, выделяющийся на внешнем катоде, возвращают в рабочую ванну путем периодического завешивания катода на анодную штангу в гальванической ванне. В промышленности этот процесс используют на участках меднения и кадмирования.

#### **4.5. В ванне улавливания после гальванических ванн с хлоридными растворами**

Если электролит в рабочей ванне содержит ионы хлорида, то в ПЭМ устанавливают аноды не анионитовую, а катионитовую мембрану, которая препятствует переносу ионов хлорида в ПЭМ и тем самым предотвращает выделение хлора на аноде. Материал анода должен быть устойчив в кислых растворах, содержащих небольшое количество хлорида (титан или ниобий с электропроводным покрытием). Катод, как и в других случаях, периодически завешивают на анодную штангу в гальваническую ванну.

В промышленности данный процесс используют при цинковании и кадмировании в хлористо-аммонийных электролитах, а также при никелировании.

#### **4.6. Травильные растворы в производстве печатных плат**

Разработан и используется в промышленности процесс электрохимической регенерации щелочных медно-аммиачных травильных растворов в электролизерах без разделения катодного и анодного пространств. Для кислых хлоридных травильных растворов применяются электролизеры с катионитовой мембраной. Оба типа электролизеров характеризуются высокой производительностью и оправдывают себя лишь в условиях крупномасштабного производства. ПЭМ целесообразно использовать в тех случаях, когда сила тока в установке для регенерации не превышает нескольких десятков ампер, т.е. количество стравливаемой меди не превышает 1 кг в неделю.

При регенерации щелочных растворов (рис. 1а) часть отработанного травильного раствора, находящегося в ванне 5, заливают в ПЭМ, где находится катод, на котором в ходе электролиза осаждается медь. После извлечения заданного количества меди раствор из ПЭМ переливают в ванну 5, а взамен оттуда заливают новую порцию травильного раствора. Процесс повторяют до тех пор, пока концентрация ионов меди в растворе, находящемся в ванне 5, не снизится до заданного уровня.

При регенерации кислого медно-хлоридного раствора катодом, на который осаждается медь, служит внешний электрод, а внутри ПЭМ находится анод и вспомогательный раствор серной кислоты. В данном случае в ПЭМ устанавливают катионитовую мембрану, препятствующую переносу ионов хлорида в анолит и их последующий разряд на аноде с образованием газообразного хлора.

Для регенерации раствора на основе персульфата аммония или пероксида водорода и серной кислоты используют схему, представленную на рис. 1б. Ионы меди переходят из травильного раствора, находящегося в ванне 5, в ПЭМ и разряжаются на катоде. Анод отделен от травильного раствора катионитовой мембраной. Таким образом, регенерируемый раствор отделен от обоих электродов во избежание разложения окислителя, которое могло бы происходить и на катоде, и на аноде.

### **5. Экономические факторы**

Электрохимическая регенерация технологических растворов и очистка промывной воды в ванне улавливания с помощью ПЭМ дает значительный экономический эффект, т.к. она снижает потребление химикатов, расходуемых при приготовлении растворов, их корректировке и обезвреживании отработанных растворов и сточных вод. Начальные затраты, естественно, зависят от требуемой производительности: в расчете на один ПЭМ они обычно лежат в пределах 20000 – 35000 руб. По заводским данным, срок окупаемости не превышает нескольких месяцев [1]. Установка ПЭМ в ваннах улавливания после всех технологических операций, где используются растворы, содержащие хромовую кислоту или ее соли, а также ионы цинка, кадмия, никеля и др., позволяет небольшим гальваническим участкам обойтись вообще без очистных сооружений, а для крупномасштабных производств резко снизить нагрузку на очистные сооружения по объему стоков и по количеству удаляемых из них токсичных компонентов. В итоге стоимость очистных сооружений и дополнительные затраты на оснащение цеха погружными модулями оказываются гораздо ниже, чем в отсутствие ПЭМ. Эксплуатационные расходы и энергопотребление также резко снижаются при исполь-

зовании ПЭМ. В качестве примера можно сослаться на опыт работы ОАО «Уралвагонзавод» (г. Нижний Тагил), где использование погружного модуля на участке хромирования дало годовой экономический эффект около 140000 руб., а срок окупаемости составил 3,5 месяца [16].

### **Литература**

1. Кругликов С.С., Тураев Д.Ю., Кудрявцев В.Н., Ярлыков М.М. Гальванотехника и обработка поверхности. -2001.-9, №4. -С.39.
2. Тураев Д.Ю., Кругликов С.С. Успехи в химии и химической технологии. -2001, вып.ХV, Тез.докл, ч.5, -С.59.
3. Кузнецов В.В., Смирнов В.А., Тураев Д.Ю., Кругликов С.С., Кудрявцев В.Н. Гальванотехника и обработка поверхности.-2002. -10, №3. -С.41.
4. Кругликов С.С., Тураев Д.Ю. Гальванотехника и обработка поверхности.- 2002. -10, №3. -С.57.
5. Кругликов С.С., Тураев Д.Ю., Кузнецова Н.С. Гальванотехника и обработка поверхности. -2003. -11, №1. -С.37.
6. Кузнецов В.В., Анисимов С.М., Кругликов С.С., Тураев Д.Ю. Гальванотехника и обработка поверхности. -2004.-12, №2-С.34.
7. Кругликов С.С., Тураев Д.Ю., Бородулин А.А. Защита металлов. -2005. -41, №3. -С.1.
8. Сироткин В.М., Кругликова Е.С., Бобылева Е.А., Тураев Д.Ю. Гальванотехника и обработка поверхности. -2005. -13, №1. -С.44
9. Тураев Д.Ю., Кругликов С.С., Парфенова А.В. Журнал прикладной химии. -2005. -78, №9. -С.1469.
10. Кругликов С.С., Кочергина Л.И., Белкина Л.Н., Яшина О.А. Гальванотехника и обработка поверхности. -2005. -3, №1. -С.69.
11. Сироткин В.И., Казакова К.В., Кругликов С.С. Гальванотехника и обработка поверхности. -2005. -13, №3. -С.33.
12. Кругликов С.С., Бобылева Е.А., Соловых Т.В., Сироткин В.И., Кругликова Е.С. Тез.докл.3-й Междун.конф. «Покрyтия и обработка поверхности-2006», -2006. -М.ЦМТ, -С.119.
13. Кругликов С.С., Казакова К.В. Тез.докл.3-й Междун.конф. «Покрyтия и обработка поверхности-2006», -2006. -М.ЦМТ, -С.110.
14. Кругликов С.С., Смирнова Т.А., Андрианова Н.А. Тез.докл.3-й Междун.конф. «Покрyтия и обработка поверхности-2006», -2006, -М.ЦМТ, -С.111.
15. Тураев Д.Ю., Веселовская А.И., Кругликов С.С. Успехи в химии и хим. Технологии. -2006.-XX, -№9. -С.72.
16. Курушина Н.В., Клещевникова И.В. Экология производства -2006.-3, бюл.№2.

### **Immersed Electrochemical Modules (IEM) – Major Areas of Application**

IEM is a membrane half-cell with an internal electrode (cathode or anode - depending on a particular case) installed together with a counter-electrode in a tank with a process solution or in a reclaim tank (Fig.1). In the course of the electrolysis a combination of the electrolytic migration of ions through the membranes and electrode reactions allow to maintain practically constant composition of a process solution by removing from it reaction products sometimes by converting them back into reactants, e.g. Cr(III) into Cr(VI). Ionic impurities, e.g. Fe<sup>3+</sup> in chromium plating solutions, are also removed. The operation of IEM in reclaim tanks (Fig.2) reduces the input of chromate and metal ions into flowing rinses by 90 to 99% due to the transfer of these ions into the module or cathodic discharge and the formation of metal deposit. A number of examples given include the regeneration of chromate-based solutions used for the passivation or stripping of metals (Zn, Cd, Cu, etc.), regeneration of etchants used in the manufacture of PCBs (acid ones based on cupric chloride, ammonium persulfate or hydrogen peroxide and alkaline ones based on ammonium chloride) as well as the use IEM in numerous reclaim tanks in plating lines (recuperation of solutions components: Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, CrO<sub>3</sub> etc.). Special attention is given to cyanide-based solutions used for plating Zn, Cd, Cu, Ag and Au, where in addition to the recuperation of metals IEM allows to destroy cyanid by anodic oxidation (Fig.2).

**Кругликов С.С. РХТУ им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия  
Kruglikov S.S. D.I. Mendeleev University,  
Moscow, Russia**

**Вопрос:** Спирто-бензиновая смесь используется для отмывки печатных плат от канифоли. В настоящее время обезвреживание отработанного раствора канифоли в спирто-бензиновой смеси осуществляется путем его сжигания. Существуют ли другие технологические процессы утилизации или регенерации данного вида отхода?

**Ответ:** На кафедре общей и биологической химии (E-mail: [pyp@stup.ac.ru](mailto:pyp@stup.ac.ru)) Пензенского государственного университета (Ул. Красная, 40, г. Пенза, 440026) разработана технология регенерации раствора канифоли в спирто-бензиновой смеси, которая обеспечивает практически полное возвращение канифоли и не менее 80% спирто-бензиновой смеси в производство. Технология прошла успешное промышленное испытание.