

# ГАЛЬВАНОТЕХНИКА И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

## Содержание №1 за 2009 год

Осаждение металлов и сплавов	Успехи гальванотехники. Обзор мировой специальной литературы за 2006-2007 годы. <i>Елинек Т.В.</i>
Химические покрытия	Физико-механические и коррозионные свойства химических никель-медь-фосфорных покрытий. <i>Бабяк С.И., Евграфов В.А., Моргунов А.В., Скопинцев В.Д.</i>
Конверсионные покрытия	Чёрное хромирование цинка и его сплавов с последующей финишной обработкой в пассивационном растворе на основе трёхвалентного хрома. <i>Дингверт Б.</i>
Подготовка поверхности	Современные методы очистки растворов обезжиривания от масла и нефтепродуктов. <i>Попов А.Н., Асеева А.В., Ермошенкова О.В.</i>
Экология	Регенерация раствора травления меди в производстве печатных плат методом мембранного электролиза. <i>Кругликов С.С., Тураев Д.Ю., Бузикова А.М.</i>
Персоналии	К 80-летию профессора Кругликова С.С.
Хроника	Научно-практический семинар в Чехии Седьмое международное научнопрактическое совещание на базе ООО "Гранит-М"

УДК 621.35 ;504.064.43;541.135

**Успехи гальванотехники\***  
**Обзор мировой специальной литературы за 2006-2007**

**ГОДЫ**  
**Елинек Т.В.**

**Advances in Metal Finishing - An Assessment of the  
International Literature 2006-2007**

**Jelinek T.V.**

**Fortschritte in der Galvanotechnik - Eine Auswertung der  
internationalen Fachliteratur 2006-2007**

**Jelinek T.W.**

**7. Обработка поверхности алюминия  
и магния**

Алюминий – второй по объёму применения металл после стали, который и после обработки поверхности сохраняет свои важнейшие функциональные свойства. Поэтому необходимо знать все факторы, от которых зависят эти свойства, такие как состав сплава, условия его получения и обработка [486, 568]. Как показывают электрохимические исследования, при гальванической обработке алюминиевых сплавов особое значение имеет механизм цинкатной обработки [27, 349].

Комбинация гальванических покрытий и покрытий, полученных методом напыления, имеет повышенную износостойкость, как например, это имеет место у двухслойных покрытий химический никель-нитрид титана в [29]. Методом электрохимической анодной обработки возможно также создание покрытия оксида титана в труднодоступных местах, чьи твердость, жаро- и коррозионную стойкость можно изменять варьированием плотности тока [137]. Электрокерамическое твердое, пластичное и коррозионностойкое покрытие создается при электрохимической обработке ранее нанесенного гомогенного слоя оксида титана [485].

С помощью подходящих установок гальванические покрытия можно нанести селективно [569]. Путём микроплазменного напыления на деталях из алюминия (и титана) можно создавать жаростойкие оксидные покрытия толщиной до 340

мкм [38]. Возникающий при электролизе расплава солей плазменный разряд позволяет вырастить на алюминии, магнии или титане оксидный слой, который состоит из трех подслоев с различными свойствами [138]. Вследствие их жаростойкости плазменные покрытия заменяют анодные оксидные покрытия в двигателях гоночных автомобилей и мотоциклов [525]. Анодные оксидные покрытия имеют красивый декоративный вид, если поверхность алюминия электролитически обработать в электролите на основе фосфорной кислоты, механизм действия которой описан в [350]. В [790] сообщается о влиянии условий металлургического получения заготовок на свойства анодных покрытий. Сравнение растворов анодного оксидирования различного состава показало, что их модифицирование может привести к снижению энергозатрат [394].

В области послеобработки поверхности перед нанесением органических покрытий наиболее обсуждаемой проблемой является официальный запрет на использование шестивалентного хрома в хромировании. В качестве замены было предложено пассивирование из растворов на основе трехвалентного хрома, при котором создается плёнка, сопоставимая по свойствам с плёнкой из растворов шестивалентного хромирования [36, 308, 392, 476]. Исследования также рекомендуют хром(III)-пассивацию, но с добавлением фторидов [37]. Кроме того, фосфатные покрытия, механизм образования которых исследуется в [789], могут содержать хроматы. Требования к предварительной обработке перед нанесением порошковых покрытий для хроматных, хромат-фосфатных или алюминийоксид-фосфат-молибдатных покрытий

\* Перевод обзора из немецкого журнала *Galvanotechnik*, 2008 99. -№1, С. 34-62. Продолжение. Начало публикации в № 3,4 том. XVI, 2008 г.

содержатся в следующих статьях [733], [35], [136]. Также рекомендуют новый раствор, в котором одновременно обезжиривают и наносят органическое фосфатное покрытие [513]. Ошибки при лакировании могут привести к возврату детали на стадию металлургического получения, конкретно к процессу непрерывной разливки [824, 834].

Для обработки поверхности магния в [347, 732] описаны исследования с образованием самоорганизующихся покрытий на наноподложке. Механизм и кинетика процесса образования цинкфосфатных покрытий на поверхности магниевых сплавов исследуются в [212]. Декоративные и цветные поверхности магния получают, если сначала наносят титановое, танталовое или ниобиевое покрытие, а затем электролитически или напылением осаждают тонкий слой интерференционного тона [480].

## **8. Различные способы обработки поверхности**

### **8.1. Конверсионные покрытия**

Преыдушие годы в публикациях затрагивалась тема конверсионных покрытий, прежде всего в связи с необходимостью замены хромирования на основе шестивалентного хрома преимущественно на, так называемое, толстое хромирование [478]. Достаточная коррозионная устойчивость достигается также, если пассивация цинка на основе хром(III) проводится из растворов, содержащих частицы диоксида кремния [521]. Хороших результатов можно добиться от электролитических покрытий и покрытий горячим цинком со слоем на основе кремния, титана или силанов [565]. На покрытии цинк-кобальт пассивирующая пленка будет особенно плотная, если она образуется в магнитном поле [652].

Фосфатные покрытия годятся, прежде всего, как предварительная подготовка перед лакированием [731] и при обработке деталей из различных металлов [760]. Чтобы можно было управлять процессом фосфатирования, исследуют механизм и рабочие параметры [346]. Необходимость обезжиривания и промывки при одноступенчатом органическом фосфатировании в каждом конкретном случае определяется на основе построения диаграммы [127].

Изменение концентрации углерода и хрома в приповерхностном слое высокопрочных сталей, на которых защитный оксидный слой получают пассивацией в азотной или лимонной кислотах, четко прослеживаются в ходе этого процесса [1, 387, 783]. Оксидные слои на жаропрочных титан-алюминиевых сплавах для турбин выигрывают в прочности за счет фторирования [409].

### **8.2. Эмалирование, горячее цинкование, диффузионные покрытия методами PVD/CVD, металлизация распылением**

Эмалирование за счет инноваций пытается компенсировать потери, с которыми в прошлом приходилось мириться [653]. Так за счет комбинации пигментов и наполнителей можно придать теплую или холодную цветовую гамму со всевозможным многообразием нюансов [33]. С помощью варьирования температуры отверждения, а также добавок для вздутия получают пенистые эмали с различными по размеру пузырьками, которые помимо придания декоративного эффекта особенно хорошо изолируют [34]. С новыми усовершенствованными пигментами эмалированные поверхности выглядят как металл [348, 481].

Для дополнительных антикоррозионных покрытий высокопрочных сталей разработаны специальные эмали [482], а для эмалирования магния – специальная новая технология [299, 733]. Эмалирование с предварительной обработкой поверхности может оптимально служить климатическим покрытием, безотносительно к вопросу экономии энергии [734]. Эмалировочный шликер (паста) очищается от железных примесей в магнитных сепараторах [303]. Для определения физико-температурных свойств эмали подходит простой «метод нити» [527]. Контроль на стойкость к кислотам и щелочам проводится серийным анализом [135].

К успехам PVD/CVD-процессов принадлежит возможность наносить покрытия с помощью модифицированной технологии магнетронного ионно-плазменного распыления стекла и других различных субстратов с твердыми веществами [51, 52] и формировать покрытия с контролируемыми свойствами [53]. Мультифункциональные покрытия из стекла и синтетических веществ, которые комбинируются с жидкостными химическими методами, позволяют ряд новых применений, например, получение покрытий из газовой фазы на больше площади для солнечных модулей [152]. При нанесении покрытия на полосы комбинация PVD/CVD покрытий с гальваническим может принести пользу [356]. С помощью комбинации термических диффузионных методов нанесение покрытия можно проводить одновременно с термообработкой [483]. Широкие возможности применения дополняются также новыми свойствами покрытий, как например, фотокаталитическая активность [484] и другие [676, 677]. Новые возможности применения C-CVD-технологии осаждения среди прочего связаны с возможностью её реализации при низких температурах и атмосферном давлении [797].

Металлорганические многослойные покрытия высокой твердости с хорошим сцеплением

и с повышенным сроком эксплуатации можно получить, например, на инструментах, посредством MOCVD (химическое осаждение из паровой фазы металлоорганических соединений) [50], или с помощью плазменного осаждения из паровой фазы в электрической дуге на керамической матрице для высоко мощных инструментов [54, 55, 56, 59, 673, 374] и строительных деталей [62]. С помощью импульсного тока (импульсной усиленной электронной эмиссии) получают так называемые P3e-покрытия, которые должны особенно надолго увеличивать срок службы инструментов [410, 533, 534].

Эффективность сильно нагруженных деталей автомобиля улучшают DLC-покрытия (алмазно-подобные углеродные покрытия) [57, 236, 535], детальное исследование позволяет целенаправленно контролировать новые свойства у таких покрытий [237]. Ряд статей говорят о возможностях модифицировать свойства поверхности с помощью диффузионных процессов [213].

В горячем цинковании исследуют влияние процесса структурирования на свойства поверхности [389] и дают обзор состояния процессов [390]. При диффузионном цинковании можно оптимизировать свойства покрытия путем псевдооживления цинксодержащей смеси [31], а при цинковании соединительных элементов такого эффекта добиваются вибрированием смеси (слоя) [298]. Показательным примером служит обсуждение ряда проблем практического применения горячего цинкования [528, 654].

Для лучшего понимания химико-термической обработки в [32, 576, 656] процесс исследуется в диффузионной зоне. С помощью диффузионного цинкования и алюминирования в псевдооживленной флюсовой подушке получаемого слоя наблюдаются лучшие свойства, чем у покрытий, полученных простым погружным методом [33, 132]. Защитные и одновременно антикоррозионные покрытия с помощью азотирования сейчас уже можно получать и при низких температурах [238]. Диффузионные покрытия из Fe2Ti до 500 мкм толщиной получают на стали, покрытой титаном, путем регулируемой термообработки [30]. Азотированные и науглероженные в плазме поверхности получают с помощью дополнительной обработки водяным паром с целью улучшения износостойкости и коррозионной стойкости [357]. Дальнейшие возможные комбинации свойств приводятся на основании примеров из практики в [671, 672, 675, 798, 799, 800].

Сектор металлизации распылением представлен только докладом об использовании HVOF-технологии [785], сообщением об исследованиях холодного распыления меди [577] и некоторых других металлов [131, 788].

### 8.3. Органические покрытия

В многочисленных статьях сообщается об исследованиях с целью разработки лака с новыми технологическими или поверхностными свойствами [591, 599, 601, 603, 687, 688, 749]. Так, например, лак, содержащий диоксид титана – самоочищающийся и устойчивый к загрязнениям [155], а биоцидсодержащий – не поддается воздействию микробов [361]. Существуют лаки для лакировки окутанием с улучшенными свойствами [162], устойчивые к царапанию и износостойкие лаки [170, 538, 600], лаки для деформируемых покрытий [301, 363] и такие, с которых легко можно удалить рисунки-графитти [243, 419, 598]. Благодаря новой формулировке сокращают число покрытий в системе лакирования [258, 358, 422, 423, 633]. В статье [686] приводится история лаков.

Порошки подходят для электростатического применения [422] и для технологического инфракрасного отверждения [77, 820]. Для применения в области строительства существуют лаки с особо приятным внешним видом [7], или содержащие добавки, которые облегчают поддержание чистоты [156, 694].

В технологии нанесения сообщается о влиянии предварительной обработки [4, 252], в особенности перед порошковым нанесением на алюминий [35, 428]. Нанесение распылением более эффективно производится с подогретым воздухом [83], если есть возможность использовать его более экономично [78]. Предпосылкой высокого качества покрытия является чистота воздуха при нанесении [70, 82]. Ошибки при нанесении лака могут иметь различные причины, комментируемые в многочисленных конкретных случаях [67, 80, 172, 244, 270, 320, 326, 332, 426, 497, 594, 596, 605, 690, 697, 823, 837]. В методах и технологиях удаления лака существует большое количество новых идей [72, 141 499, 540, 542, 560, 840], среди прочих – применение CO<sub>2</sub> - импульсного лазера для снятия покрытия с ракетных систем [166].

Оборудование для лакирования бывает не только комплексным, но и зачастую конструируется на заказ, индивидуально [253, 815]. Для маленьких серий существуют циклические автоматы [71], для профилей – прогонные [158], для управления и транспорта – автоматические [249, 537, 598, 691, 813, 816, 825]. В качестве частных примеров представлены интересные приборные технологические решения [159, 160, 169, 174, 248, 251, 254, 257, 319, 429, 543, 544, 814, 827, 828, 835, 836, 841], в особенности в подходе к техническому обслуживанию [477] и экономии энергии [432, 498, 588, 692, 693, 701, 746, 747, 817, 818, 819, 830].

В вопросе применения для автомобильной промышленности существуют цветные лаки [43],

также лакируют с помощью незаполненных систем [65], исследуют многочисленные возможности в области заготовок, конкретно: передвижение (конструкцию) покрываемых тесёмок листоподающего устройства [183, 539, 689]. Сельскохозяйственную технику сегодня лакируют как автомобили [81], а примеры применения лакирования синтетическими веществами [64, 164, 165, 259, 359, 738, 744] и металлообработка [318] информируют о многочисленных инновационных решениях.

На подъеме – применение порошкового нанесения [168]. В коррозионных покрытиях проявляют себя порошки, наполненные пигментами с выраженными барьерными свойствами [66, 695]. Заготовки с деформирующимися порошковыми покрытиями можно впоследствии легко перерабатывать [75, 76]. В процессе анализа были установлены основной компонент лака [167] и методы, исследующие его старение [708].

В рамках охраны окружающей среды при органической обработке форсируется внедрение высоконадежных лаков [79, 163, 250, 267]. При влажном лакировании в [315, 316] рекомендуют целый пакет мероприятий, среди прочего повторное избыточное напыление (overspray-recycling) [748], и зачастую вторичное окисление [831]. Новые разработки лаков и порошков основаны на технологиях VOC- (летучие органические соединения) и других [585, 586].

### **9. Обеспечение качества продукции**

Меры по обеспечению качества продукции на сегодняшний день касаются не только развития, проектирования и технологий, но и публикаций на эту тему. Для применяющих обработку поверхности существует возможность выбора из 32 различных методов [847]. Для контроля обработки поверхности статистическими методами, например «6σ» (Six Sigma) [547] и другими [757], должны выполняться определенные требования. Продолжающаяся тенденция предоставлять покрытия в виде полуфабриката поддерживается выпуском каталогов с образцами требований необходимого качества [442].

При указании необходимой толщины покрытия должны всегда содержаться сведения о соответствующей величине шероховатости [327, 336]. Для всех соглашений выгодно, что на территории европейского союза должно использоваться метрическое исчисление [625].

При контроле чистоты обрабатываемой поверхности требуется применение известных методов оптических исследований на наличие и величину частиц (загрязнений) [102, 325, 441, 446, 705, 849]. При особо высоких требованиях к чистоте поверхности на практике необходим контроль как можно большего числа параметров [176]. Из-

мерение поверхностного натяжения – важнейший критерий оценки адгезии [443]. Степень загрязнения отфильтрованных жидкостей можно измерять оптически [444, 846].

Для цинковых покрытий за исключением автоматического контроля толщины покрытия и прочности сцепления [175], на полосе и деталях [501], достаточно дополнительного визуального контроля. Для предотвращения включения загрязнений в цинковые покрытия существуют сертифицированные рекомендательные материалы и постановления [437]. Структуру гальванических покрытий исследуют с помощью метода сфокусированного пучка ионов (Focused Ion Beam – FIB) [262, 611a].

Автоматический контроль покрытий принято проводить соответствующими датчиками [503]. Рентгенофлуоресценция используется в качестве способа анализа материала [104]. Для простого сравнения различных методов измерения толщины слоя существует единая терминология, приведенная в [606, 607, 706]. На труднодоступных участках толщину измеряют с помощью зонда и передачи сигнала на аппарат [614, 709]. Опыт подтверждает безопасность рентгеновских методов измерения толщины слоя [260, 435, 612].

Метод нанесения решётчатых надрезов для исследования качества сцепления лаковых слоев информативен только при определенных условиях [439], для идентификации впадин в лаковых покрытиях применяется метод световых полос [611].

Эффективность аналитических приборов подтверждена исследованиями на фальшивых античных золоченых серебряных монетах [87]. Сообщается о контроле и методах его проведения сварных швов на алюминии [224], об оценке подшипников качения [230], о методах испытаний на предельно допустимую нагрузку [263], об анализе сплавов алюминия [393, 440], и о методе атомно-адсорбционной спектроскопии для определения степени загрязнения синтетических веществ [845].

Для конкретно поставленной задачи можно взять напрокат необходимый аналитический аппарат [322], освещение для оптического контроля гарантируется [323, 615]. В световой микроскоп можно встроить камеру для получения больших изображений [608]. Для наблюдения процесса фосфатирования существует Atline – аналитическая система [847]. Токсичные вещества в материалах определяют с помощью рентгенофлуоресценции [89, 750].

### **10. Охрана окружающей среды, сточные воды, вторичное использование ресурсов, техника безопасности**

Число публикаций о возможностях предотвращения или уменьшения загрязнения окружающей среды незначительно. Так, например,

экологический анализ органических покрытий проигрывает при сравнении с процессом цинкования конструкций парковок [453, 456]. Как всегда обсуждается проблема нулевых отходов, которая, как известно, никогда не перестанет быть актуальной [620], в то время как для минимального расхода воды при испарении [618, 751] или для возврата в основной процесс жидкие отходы могут быть обработаны на портативном ионообменнике [621, 623]. В [273] размышляют о конце круговорота веществ, а в [449] – о герметичных установках, которые применяются при обезжиривании в парах органических растворителей.

Большинство остальных публикаций отходят на второй план по сравнению с новыми постановками, например о предельно допустимой концентрации для хрома (VI) [88, 265]. С охраной труда связаны, например, постановления о виброизоляции [92], о высокодисперсной пыли на рабочем месте [179], о предотвращении путаницы в химикатах [436] и об очистке сточных вод [451]. Существует мнение, что показатели опасности радиоактивного излучения установлены слишком низко и могут быть задействованы при террористической опасности [297].

### **10.1. Сточные воды**

Особенно интересны сложные сточные воды, в которых органические компоненты коагулируют электролитически на алюминиевых и магниевых анодах [93], или имеющее место осаждение аммонийного азота в виде фосфата магния аммония [180]. Концентрирование сточных вод с помощью выпаривания под вакуумом становится экономичнее с применением компрессора вторичного пара [264]. Тяжелые металлы и некоторую органику экономичнее адсорбировать на полученный из костного вещества гидроксипатит [452].

В аналитике сточных вод существуют улучшения в отборе проб [324]. Рассмотрены примеры реконструкции очистных сооружений [328], минимизация выноса ионов кадмия в стоки с помощью погружных электрохимических модулей [753], схем промывки деталей [454] и методов борьбы с загрязнением технологических растворов [851].

### **10.2. Вторичное использование ресурсов**

Особенно много работ посвящено возврату отходов в производственный цикл, их вторичному использованию и регенерации на различных этапах производства.

Промывку после никелирования проводят таким образом, чтобы часть никеля извлекалась из промывной воды электрохимически, а затем из промывной воды с помощью обратного осмоса получают сульфат никеля и воду [181]. Цинк

и кадмий извлекают из электролитов с помощью мембранного электролиза, используя погружные электрохимические модули [342]. Зачастую применяют каскадную промывку [447, 448]. В отработанных цианидных электролитах серебрения цианид анодно окисляется, а серебро извлекается катодно [617, 619]. Из хроматсодержащих гальванических отходов можно получать хромат свинца [622], промывные воды циркулируют через ионообменник [712], химически не загрязненные сточные воды после фильтрации возвращают в производство [736]. При регенерации металлов из разбавленных растворов КПД повышают с помощью вращающегося катода [849, 850].

Комбинации механического измельчения и металлургических процессов создают основы получения благородных металлов из электроники [94].

### **10.3. Отработанный воздух**

Возможности обработки отработанного воздуха согласно VOC директиве и т.п. оценены и описаны в [90, 95, 450, 711]. Загрязнения и примеси можно концентрировать с помощью адсорбционного цикла [87, 143] и предварительно обрабатывать в усовершенствованных термических аппаратах [96]. Частицы лака задерживаются бумажными фильтрами и потом вместе сжигаются [231].

### **10.4 Техника безопасности труда.**

По теме техники безопасности сообщается о соответствующей спецодежде [196], о самоконтролирующихся защитных ограждениях [229] и о защите дыхания [272]. На рабочем месте следует следить за чистотой воздуха [455]. При горячем цинковании нужно обращать внимание на опасные для здоровья испарения [457]. Вопрос защиты от шума рассматривается в [361].

### **11. Коррозия и коррозионная защита**

Способность гальванических покрытий наряду с другими свойствами защищать от коррозии стала главной мыслью публикаций на эту тему, которая принимает иное значение благодаря новой оценке вреда коррозии [579]. Наиболее важна коррозионная защита по-прежнему при нанесении на сталь цинковых покрытий (гальваническим, горячим или распылением), которые не только сами коррозионностойкие, но и на стали играют роль катодной защиты [352, 682, 812].

При оценке защитной способности гальванического покрытия конструкций и приборов решающее значение имеет микроклимат, который непосредственно воздействует на поверхность [11]. Если необходимо уменьшить контактную коррозию между цинковым покрытием и другим металлом, прежде всего нельзя применять медь, в то время как алюминий и благородные металлы

допустимы [311]. В сквозной до стали поре хромового покрытия возникает коррозионный элемент хром/сталь [153]. Антикоррозионные свойства покрытий, нанесенных горячим цинкованием, зависят не только от состава цинка, но и от параметров осаждения [417]. Многие публикации сообщают об исследованиях катодной защиты с помощью удаленного анода [581, 582, 583, 584, 742].

В случае арматуры в бетоне скорость коррозии будет зависеть от пористости бетона [684]. Для сцепления алюминия и другого металла на последний лучше всего осадить промежуточный слой алюминия из неводных растворов на основе апротонных растворителей [517].

Из-за дороговизны никеля исследуют механизм поведения хром-марганец-сталь в коррозионном процессе в отсутствие никеля [414]. При сравнении покрытий для защиты серебра от потускнения лучше всего показали себя керамические SiO<sub>x</sub> – покрытия, нанесенные PVD – методом [580]. Пружинные изделия защищают от коррозии механическим цинкованием, химическим никелированием или органическим цинковым покрытием [681], что позволяет предотвратить наводороживание пружин. Исследуют новые ингибиторы коррозии и механизм их действия [360, 576, 743, 809].

Во многих сообщениях по практическому применению защиты от коррозии упоминается применение в морской среде цинк-алюминиевых покрытий, нанесенных из расплава. Исследования для двигателестроения показали, что в этой области для охлаждающей жидкости пригодны медьсодержащие сплавы магния [297]. Комбинации алюминий-кремниевых и цинк-кремниевых покрытий применяют для вентилях и клапанов на атомных электростанциях для защиты от излучения и коррозионной защиты [570]. Солеварню от коррозии лучше всего защищает цинкование с последующим нанесением дополнительного защитного слоя [682]. Временная защита от коррозии хранилищ поддерживается созданием сухой воздушной среды [811]. Для защиты металлоконструкции моста [685, 806] и других частей [413] существует соответствующее предписание.

Среди других органических покрытий хорошо зарекомендовали себя в сложных коррозионных условиях порошковые покрытия [85], от ударов камнями и последующей коррозии автомобилями хорошо защищают синтетические пленки [84]. Для простого обнаружения дефектов покрытия существует статистика частотности [123]. Эффективность защиты органическими покрытиями оцинкованной стали в большей степени зависит от предварительной обработки, нежели от способа нанесения цинкового покрытия [488]. Светоустойчивость лаков проверяется УФ-облучением [83].

Для исследования коррозионной стойкости сравнивают данные длительных и краткосрочных испытаний [412, 683, 810] и наблюдают процесс протекания коррозионных реакций [415]. При коррозии алюминия для теста в солевом тумане воспроизводимое соотношение существует только при определенных условиях [502, 505].

#### *Literature*

- [1] Luke, D. et al.: *Galvanotechnik* 97 (2006) 7, S. 1646-1653
- [2] Quittmeyer, J.: *Metal Finishing* 104 (2006) 3, S. 28-30
- [3] Lena, P.: *galvano organo* (2006), Nr. 756, S. 19-21
- [4] Wichelhaus, W. et al.: *galvano organo* (2006), Nr. 756, S. 25-28
- [5] Anon.: *galvano organo* (2006), Nr. 756, S. 34
- [6] Anon.: *galvano organo* (2006), Nr. 756, S. 36
- [7] Mattern, R.: *JOT* 46 (2006) 5, S. 40-43
- [8] Anon.: *JOT* 46 (2006) 5, S. 78-80
- [9] Dubay, A. K. et al.: *Indian Surface Finishing* 2 (2005) 4, S. 483-492
- [10] Konar, M. et al.: *Indian Surface Finishing* 2 (2005) 4, S. 508-513
- [11] Weightman, c.: *Products Finishing* 70 (2006) 7, S. 50-55
- [12] Petrova, M. et al.: *Galvanotechnik* 97 (2006) 9, S. 2115-2123
- [13] Bagao, T. et al.: *Galvanotechnik* 97 (2006) 9, S. 2124-2130
- [14] Dyllus, Th.: *Galvanotechnik* 97 (2006) 9, S. 2141-2147
- [15] Unruh, J. N. M.: *Galvanotechnik* 97 (2006) 10, S. 2401-2410
- [16] Shashikala, A. R. et al.: *Galvanotechnik* 97 (2006) 10, S. 2387-2400
- [17] Muehle, A. et al.: *Galvanotechnik* 97 (2006) 10, S. 2375-2377
- [18] Mueller, Y. et al.: *Metalloberftaeche* 60 (2006) 6, S. 40-42
- [19] Li, Y. D. et al.: *IDR* 66 (2006) 2, S. 43-45
- [20] Wiedmann, W. et al.: *PLUS* 8 (2006) 7, S. 1163-1171
- [21] Ivanova, N. D. et al.: *zascita metallov* 42 (2006) 4, S. 388-392
- [22] Petrova, T. P. et al.: *zascita metallov* 42 (2006) 4, S. 393-398
- [23] Kusnetsov, W. W. et al.: *zascita metallov* 42 (2006) 4, S. 399-405
- [24] Tschuslovskaja, S. A. et al.: *zascita metallov* 42 (2006) 4, S. 430-433
- [25] Roventi, G.: *AIFM Galvanotecnica e nuove finiture* 15/57 (2006) 3, S. 140-147
- [26] Kornosky, R. et al.: *Plating & Surface Finishing* 93 (2006) 8, S. 64-66

- [27] Dreissig, R. et al.: Galvanotechnik 97 (2006) 9, S. 2133-2139
- [28] Akid, R. et al.: Galvanotechnik 97 (2006) 9, S. 2098-2109
- [29] Betiuk, M. et al.: Inzynieria Powierzchni (2005) 2, S. 36-41
- [30] Kasprzycka, E.: Inzynieria Powierzchni (2005) 2, S. 42-52
- [31] Balandin, Ju. et al.: Metalovedeniye i termitscheskaja obrabotka metalov 51 (2006) 4, S. 37-39
- [32] Tretjakov, W. I. et al.: Metalovedeniye i termitscheskaja obrabotka metalov 51 (2006) 5, S. 22-23
- [33] Brado, T.: email 54 (2006) 3, S. 44-45
- [34] Kanzler, K. et al.: email 54 (2006) 3, S. 46-52
- [35] Pathak, T. N.: Indian Surface Finishing 2 (2005) 4, S. 518-520
- [36] Volk, P.: Metalloberflaeche 60 (2006) 5, S. 24-29
- [37] Ciejka, J.: Products Finishing 70 (2006) 7, S. 38-42
- [38] Terlejeva, O. P. et al.: zascita metallov 42 (2006) 3, S. 292-299
- [39] Bohnet, J. et al.: Galvanotechnik 97 (2006) 10, S. 2364-2373
- [40] Lerch, M.: JOT 46 (2006) 6, S. 64-68
- [41] Anon.: JOT 46 (2006) 6, S. 70-72
- [42] Hellmuth, M.: Metalloberflaeche 60 (2006) 6, S. 34-35
- [43] Anon.: JOT Special Coatings Materials (2006), S. 4-5
- [44] Janocha, A. et al.: SMM 107 (2006) 13, S. 36-38
- [45] Kajoch, A. et al.: Inzynieria Powierzchni (2005) 2, S. 66-69
- [46] Valero, G.: Metal Finishing 104 (2006) 6, S. 12-16
- [47] Michelis, H.-H. et al.: Stahl und Eisen 126 (2006) 7, S. 55-62
- [48] Anon.: Besser Lackieren 8 (2006) 12, S. 3
- [49] Arendt, M.: Galvanotechnik 97 (2006) 9, S. 2256-2259
- [50] Rossetto, G. et al.: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 15/57 (2006) 2, S. 87-92
- [51] Luys, S.: advanced materials & processes 164 (2006) 3, S. 35-37
- [52] Betiuk, M.: Inzynieria Powierzchni (2005) 2, S. 3-13
- [53] Wendelr, B. et al.: Inzynieria Powierzchni (2005) 2, S. 14-18
- [54] Czechowski, K. et al.: Inzynieria Powierzchni (2005) 2, S. 19-24
- [55] Mania, R. et al.: Inzynieria Powierzchni (2005) 2, S. 25-30
- [56] Markowski, J.: Inzynieria Powierzchni (2005) 2, S. 31-35
- [57] Von der Kolk, G. J. et al.: Inzynieria Powierzchni (2005) 2, S.53-56
- [59] Kocemba, W.: Inzynieria Powierzchni (2005) 2, S. 57-61
- [60] Anon.: Oberflaechen Polysurfaces 47 (2006) 3, S. 14-15
- [61] Caste11an, E. et al.: galvano organo (2006), Nr. 757, S. 28-31
- [62] Hoh1, R.: Metal Finishing 104 (2006) 6, S. 2-23
- [63] Anon.: Besser Lackieren 8 (2006) 10, S. 4
- [64] Anon.: Besser Lackieren 8 (2006) 12, S. 5
- [65] Duesse1, K.-F.: Besser Lackieren 8 (2006) 12, S. 6
- [66] Herrmann, T.: Besser Lackieren 8 (2006) 12, S. 10
- [67] Somborn, R.: Farbe & Lack 112 (2006) 6, S. 52-54
- [68] Duesse1, K.-F.: Metalloberflaeche 60 (2006) 6, S. 12-14
- [69] Anon.: Metalloberflaeche 60 (2006) 6, S. 16-20
- [70] Anon.: Metalloberflaeche 60 (2006) 6, S. 21-23
- [71] Strobel, R.: Besser Lackieren 8 (2006) 9, S. 2
- [72] Huegle, W. et al.: Besser Lackieren 8 (2006) 9, S. 3
- [73] Low, R.: Besser Lackieren 8 (2006) 9, S. 5
- [74] Mattern, R.: Besser Lackieren 8 (2006) 11, S. 8
- [75] Anon.: Besser Lackieren 8 (2006) 11, S. 16
- [76] Gedan-Smolka, M. et al.: JOT 46 (2006) 8, S. 18-20
- [77] Bopp, M.-L.: JOT 46 (2006) 8, S. 22-24
- [78] Cudazzo, M. et al.: JOT 46 (2006) 8, S. 26-29
- [79] Anon.: JOT 46 (2006) 8, S. 32-34
- [80] Jahns, K.: Besser Lackieren 8 (2006) 10, S. 16
- [81] Anon.: JOT 46 (2006) 6, S. 20-23
- [82] Horschig, J.: Besser Lackieren 8 (2006) 11, S. 5
- [83] Loewe, Ch.: Farbe & Lack 112 (2006) 6, S. 40-47
- [84] Boehmer, C.: Metalloberflaeche 60 (2006) 6, S. 32-33
- [85] Keller, J.: JOT 46 (2006) 7, S. 30-32
- [86] Omar, A. et al.: Metall 60 (2006) 7-8, S. 466-470
- [87] Ortner, H. et al.: GIT 50 (2006) 5, S. 436-439
- [88] Rudy, S. S.: Plating & Surface Finishing 93 (2006) 6, S. 34-35
- [89] Oppermann, U. et al.: LABO 37 (2006) 6, S. 8-9



- [90] Anon.: Besser Lackieren 8 (2006) 10, S. 7  
[91] Ondratschek, D.: Besser Lackieren 8 (2006) 10, S. 8  
[92] Anon.: SMM 107 (2006) 13, S. D63-D67  
[93] Anon.: galvano organo (2006), Nr. 757, S. 34-35  
[94] Hagelucken, C.: ErzMetall 59 (2006) 3, S. 152-161  
[95] Anon.: Kuhn, M.: Metalloberflaeche 60 (2006) 6, S. 46-47  
[96] Breuning, M.: Besser Lackieren 8 (2006) 11, S. 11  
[97] Breuning, M.: wlb (2006) 1-2, S. 33-35  
[98] Sprenger, S. et al.: Farbe & Lack 112 (2006) 7, S. 37-40  
[99] Krueger, P.: Galvanotechnik 97 (2006) 9, S. 2238-2243  
[100] Anon.: JOT 46 (2006) 6, S. 46-49  
[101] Anon.: JOT 46 (2006) 6, S. 62-63  
[102] Schulz, D.: JOT 46 (2006) 6, S. 50-53  
[103] Anon.: JOT 46 (2006) 6, S. 54-56  
[104] Kremers, C.: Besser Lackieren 8 (2006) 10, S. 16  
[105] Anon.: Oberflaechen Polysurfaces 47 (2006) 3, S. 17  
[106] Kornfeld, R.: Heat Treating Progress 6 (2005) 3, S. 38-39  
[107] Anon.: JOT 46 (2006) 7, S. 46-47  
[108] Hagen, M. et al.: JOT 46 (2006) 7, S. 52-53  
[109] Beste, D. et al.: Stahl und Eisen 126 (2006) 7, S. S134-S136  
[110] Anon.: Besser Lackieren 8 (2006) 12, S. 10  
[111] Karpenko, M. et al.: Schweißen und Schneiden 58 (2006) 6, S. 282-287  
[112] Uhlmann, E. et al.: JOT 46 (2006) 8, S. 60-62  
[113] Clark, J. et al.: Metal Finishing 104 (2006) 6, S. 24-29  
[114] Mertens, M.: Metal Finishing 104 (2006) 6, S. 24-27  
[115] Menard, S.: Metal Finishing 104 (2006) 6, S. 28-31  
[116] Rudy, S. F.: Plating & Surface Finishing 93 (2006) 8, S. 76-77  
[117] McCaskie, F. E.: Metal Finishing 104 (2006) 5, S. 31-39  
[118] Robin, E. et al.: galvano organo (2006), Nr. 758, S. 46-48  
[119] Endres, B.: Galvanotechnik 97 (2006) 11, S. 2636-2641  
[120] Nagao, T. et al.: Galvanotechnik 97 (2006) 10, S. 2387-2386  
[121] Kornosky, R. et al.: Plating & Surface Finishing 93 (2006) 9, S. 26-28  
[122] Berg, J.: Products Finishing 70 (2006) 12, S. 66-68  
[123] Schmid, K. et al.: Galvanotechnik 97 (2006) 11, S. 2628-2635  
[124] Kausmann, G. A.: Galvanotechnik 97 (2006) 11, S. 2647-2652  
[125] Springfield, P.: SMM 107 (2006) 19, S. 16  
[126] Baudrand, D. W.: Plating & Surface Finishing 93 (2006) 9, S. 35-37  
[127] Carpenter, M.: Metal Finishing 104 (2006) 6, S. 41-48  
[128] Strazzi, E. et al.: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 15/57 (2006) 3, S. 148-156  
[129] Anon.: JOT 46 (2006) 7, S. 28-29  
[130] Heller, T. et al.: Stahl und Eisen 126 (2006) 7, S. 63-70  
[131] Anon.: SMM 107 (2006) 12, S. 43-44  
[132] Balandin, Ju. et al.: zascita metallov 42 (2006) 4, S. 379-383  
[133] Anon.: cav 38 (2006) 5, S. 38  
[134] Anon.: SMM 107 (2006) 18, S. 44-49  
[135] Weisenhaus, W.: email 54 (2006) 4, S. 60-64  
[136] Burokas, W. et al.: zascita metallov 42 (2006) 4, S. 373-378  
[137] Anon.: Metalloberflaeche 60 (2006) 9, S. 20-21  
[138] Schroeder, U. et al.: Metalloberflaeche 60 (2006) 9, S. 30-31  
[139] Anon.: Products Finishing 70 (2006) 12, S. 72  
[140] Stewing, T.: JOT 46 (2006) 8, S. 42-44  
[141] Huegle, W. et al.: JOT 46 (2006) 8, S. 48-50  
[142] Bjerklie, S.: Metal Finishing 104 (2006) 5, S. 16-18  
[143] Rebischung, J. C. et al.: galvanotecnika i obrabotka poverchnosti 14 (2006) 2, S. 22-30  
[144] Eigenbrod, V.: JOT 46 (2006) 8, S. 36-39  
[145] Olsen, K. R.: Metal Finishing 104 (2006) 5, S. 19-23  
[146] Thelen, R.: Metal Finishing 104 (2006) 5, S. 47-49  
[147] Anon.: Besser Lackieren 8 (2006) 14, S. 2  
[148] Hetze, J. et al.: Besser Lackieren 8 (2006) 15, S. 3  
[149] Anon.: Metalloberflaeche 60 (2006) 10, S. 37-39  
[150] Guttman, M. et al.: Galvanotechnik 97 (2006) 10, S. 2530-2536  
[151] Brand, J.: Galvanotechnik 97 (2006) 10, S. 2514-2518  
[152] Anon.: Besser Lackieren 8 (2006) 15, S. 16  
[153] Petuchov, I. W. et al.: zascita metallov 42 (2006) 4, S. 412-424  
[154] Raulin, F.: Galvano organo (2006), Nr. 758, S. 23-27

- [155] Wagner, W.: Galvanotechnik 97 (2006) 10, S. 2506-2509
- [156] Mattern, R.: Galvanotechnik 97 (2006) 9, S. 2230-2235
- [157] Maxted, J. T.: Metalloberflaeche 60 (2006) 7-8, S. 18-20
- [158] Wiedemann, H.: JOT 46 (2006) 7, S. 14-16
- [159] Anon.: JOT 46 (2006) 7, S. 18-20
- [160] Fritsche, H. P.: JOT 46 (2006) 7, S. 22-23
- [161] Tacke, R.: JOT 46 (2006) 7, S. 24-26
- [162] Anon.: Metallobertlaeche 60 (2006) 7-8, S. 36-37
- [163] Berger, F.: JOT Special Coatings Materials (2006), S. 6-8
- [164] Gardega, T. et al.: Metal Finishing 104 (2006) 6, S. 17-20
- [165] Ondratschek, D.: Besser Lackieren 8 (2006) 17, S. 8
- [166] Fecsik, P. W. et al.: Metal Finishing 104 (2006) 9, S. 10-16
- [167] Bruck, M. et al.: Metal Finishing 104 (2006) 9, S. 23-24
- [168] Tucker, E. R.: Metal Finishing 104 (2006) 9, S. 40-43
- [169] Walters, C.: Metal Finishing 104 (2006) 6, S. 33-35
- [170] Horschig, J.: Besser Lackieren 8 (2006) 12, S. 2
- [171] Hohmann, R. et al.: Farbe & Lack 112 (2006) 7, S. 22-27
- [172] Somborn, R.: Farbe & Lack 112 (2006) 7, S. 45-46
- [173] Ramsey, S.: Products Finishing 70 (2006) 10, S. 48-52
- [174] Thomas, B.: Metal Finishing 104 (2006) 6, S. 36-40
- [175] Anon.: Metalloberflaeche 60 (2006) 6, S. 48-49
- [176] Dressler, J. et al.: JOT 46 (2006) 7, S. 48-51
- [177] Lobnig, R. et al.: Farbe & Lack 112 (2006) 7, S. 33-36
- [178] Preiner, J. et al.: GIT 50 (2006) 5, S. 444-447
- [179] Zaugg, R.: SMM 107 (2006) 3, S. D4-7-D77
- [180] Perelygin, Ju. et al.: galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 14 (2006) 2, S. 19-21
- [181] Charajev, G. I. et al.: galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 14 (2006) 1, S. 31-33
- [182] Anon.: SMM 107 (2006) 12, S. 40-42
- [183] Heimes-Scheller, A.: galvan organo (2006), Nr. 758, S. 28-30
- [184] Reip, C.-P. et al.: Stahl und Eisen 126 (2006) 7, S. 41-47
- [185] Anon.: Stahl und Eisen 126 (2006) 7, S. 84-85
- [186] Steinbeck, G. et al.: Stahl und Eisen 126 (2006) 8, S. 55-60
- [187] Durkee, B. J.: Metal Finishing 104 (2006) 5, S. 58-59
- [188] Sherwood, B. I.: Metal Finishing 104 (2006) 5, S. 60-61
- [189] Anon.: JOT 46 (2006) 8, S. 56-57
- [190] Davidson, D. A.: Metal Finishing 104 (2006) 7/8, S. 65-67
- [191] Fuch, F. J.: Products Finishing 70 (2006) 10, S. 54-58
- [192] Abrahams, R.: Products Finishing 70 (2006) 9, S. 50-53
- [193] Destefani, J.: Products Finishing 70 (2006) 12, S. 58-61
- [194] Frick, J.: Stahl und Eisen 126 (2006) 9, S. 57-63
- [195] Durkee, J. B.: Metal Finishing 104 (2006) 7/8, S. 100-102
- [196] Anon.: Farbe & Lack 112 (2006) 9, S. 14-15
- [197] Weber, J. A. et al.: Inzynieria Powierzchni (2005) 3, S. 11-20
- [198] Anon.: Products Finishing 70 (2006) 12, S. 70
- [199] Kornosky, R. et al.: Plating & Surface Finishing 93 (2006) 10, S. 24-26
- [200] Passal, F.: Plating & Surface Finishing 93 (2006) 10, S. 38-48
- [201] Hemsley, S. J.: Indian Surface Finishing 3 (2006) 1, S. 13-25
- [202] Chatkraboty, S.: Indian Surface Finishing 3 (2006) 1, S. 33-34
- [203] Gadzhov, I. et al.: Metalloberflaeche 60 (2006) 10, S. 27-31
- [204] Powetkin, W. W. et al.: zascita metallov 42 (2006) 5, S. 557-560
- [205] Burling, S.: Indian Surface Finishing 3 (2006) 1, S. 66-77
- [206] Newby, K. R.: Indian Surface Finishing 3 (2004) 4, S. 84-90
- [207] Amigo, J.: Indian Surface Finishing 3 (2006) 1, S. 98-109
- [208] Mozkus, E. et al.: zascita metallov 42 (2006) 5, S. 526-531
- [209] Jelinek, T. W.: galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 14 (2006) 3, S. 10-27
- [210] Barker, D.: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 15/57 (2006) 4, S. 216-228
- [211] Bhatt, H.: Plating & Surface Finishing 93 (2006) 10, S. 20-23
- [212] Isajtschesa, L. A. et al.: zascita metallov 42 (2006) 4, S. 425-429
- [213] Hajduga, M. et al.: Inzynieria Powierzchni (2005) 3, S. 26-31

- [214] Gontarski, D.: Inzynieria Powierzchni (2005) 3, S. 32-37
- [215] Orlicki, R.: ochrona przed korozja (2005) 11, S. 358-362
- [216] Techel, A. et al.: Galvanotechnik 97 (2006) 11, S. 2774-2783
- [217] Anon.: Metalloberflaeche 60 (2006) 9, S. 16-19
- [218] Anon.: Aluminium 82 (2006) 10, S. 971-972
- [219] Bockmair, G.: Aluminium 82 (2006) 10, S. 986-989
- [220] Anon.: Aluminium 82 (2006) 10, S. 966-967
- [221] Winkel, P.: Metallobertlaeche 60 (2006) 9, S. 21-26
- [222] Anon.: Metalloberflaeche 60 (2006) 9, S. 27-28
- [223] Meuthen, B.: Metalloberflaeche 60 (2006) 9, S. 43-45
- [224] Beck, Th. et al.: Aluminium 82 (2006) 9, S. 860.-866
- [225] Anon.: cav 38 (2006) 6, S. 34-35
- [226] Piper, W.: cav 38 (2006) 6, S. 36-37
- [227] Hasenpusch, W.: Galvanotechnik 97 (2006) 11, S. 2662-2669
- [228] Destefani, J.: Products Finishing 70 (2006) 12, S. 62-M
- [229] Schaufel, E.: SMM 107 (2006) 18, S D9-5-D96
- [230] Anon.: SMM 107 (2006) 18, S. 110.-116
- [231] Anon.: JOT 46 (2006) 10, S. 80-81
- [232] Warmbold, J.: JOT 46 (2006) 10, S. 90.-93
- [233] Izzo, C.: Products Finishing 70 (2006) 11, S. 66-68
- [234] Anon.: Oberflaechen Polysurfaces 47 (2006) 5, S. 28-29
- [235] Winkler, F. et al.: Galvanotechnik 97 (2006) 12, S. 3034-3045
- [236] Tilipalov, N. M. et al.: Inzynieria Powierzchni (2005) 3, S. 42-43
- [237] Woehr1, N. et al.: Galvanotechnik 97 (2006) 12, S. 3020.-3029
- [238] Horowski, Th. et al.: Inzynieria Powierzchni (2005) 3, S. 21-25
- [239] Tillmann, W. et al.: Metall 60 (2006) 11, S. 729-733
- [240] Friedrichkeit, H. J.: PLUS 8 (2006) 11, S. 1842-1844
- [241] Nakahara, H.: PLUS 8 (2006) 11, S. 1846-1853
- [242] Klawka, M.: Farbe & Lack 112 (2006) 8, S. 34-39
- [243] Littmann, K. et al.: Farbe & Lack 112 (2006) 8, S. 44-49
- [244] Somborn, R.: Farbe & Lack 112 (2006) 8, S. 54-56
- [245] Anon.: galvano organo (2006), Nr. 758, S. 21-23
- [246] Rother, K.: galvano organo (2006), Nr. 758, S. 32-35
- [247] Miller, B.: Metal Finishing 104 (2006) 8, S. 74-80
- [248] Anon.: Besser Lackieren 8 (2006) 13, S. 2
- [249] Mills, P.: Products Finishing 70 (2006) 9, S. 44-48
- [250] Anon.: Besser Lackieren 8 (2006) 14, S. 7
- [251] Anon.: Metallobertlaeche 60 (2006) 9, S. 12-15
- [252] Somborn, R.: Farbe & Lack 112 (2006) 9, S. 62-64
- [253] Horschig, J.: Besser Lackieren 8 (2006) 14, S. 4
- [254] Izzo, C.: Products Finishing 70 (2006) 12, S. 74-77
- [255] Ondratschek, D.: Besser Lackieren 8 (2006) 15, S. 8
- [256] Heines, K.: Besser Lackieren 8 (2006) 15, S. 4
- [257] Horschig, J.: Besser Lackieren 8 (2006) 15, S. 6
- [258] Anon.: Besser Lackieren 8 (2006) 18, S. 5
- [259] Hoffmann, U.: JOT 46 (2006) 11, S. 56-60
- [260] Hoffmann, K. H. et al.: Galvanotechnik 97 (2006) 11, S. 2654-2660
- [261] Bergk, B. et al.: Galvanotechnik 97 (2006) 11, S. 2766-2768
- [262] Cramer, W. R.: Farbe & Lack 112 (2006) 9, S. 26-30
- [263] Hearn, N. et al.: Metalloberflaeche 60 (2006) 9, S. 38-40
- [264] Reh, J.: JOT 46 (2006) 8, S. 52-54
- [265] Zak, J.: Metal Finishing 104 (2006) 5, S. 41-45
- [266] Ruhland, M.: Metal Finishing 104 (2006) 7/8, S. 68-72
- [267] Berger, F.: galvano organo (2006), Nr. 759, S. 30-31
- [268] Anon.: JOT 46 (2006) 10, S. 96
- [269] Altmayer, F.: Products Finishing 70 (2006) 11, S. 58-61
- [270] Yates, M.: Metal Finishing 104 (2006) 7/8, S. 82-84
- [271] Suess, M.: Galvanotechnik 97 (2006) 11, S. 2806-2809
- [272] Wiegand, K.: JOT 46 (2006) 8, S. 67-68
- [273] Scheiffelen, B. et al.: Galvanotechnik 97 (2006) 12, S. 3048-3052
- [274] Weuster, A. et al.: Galvanotechnik 97 (2006) 11, S. 2642-2646
- [275] Anon.: SMM 107 (2006) 19, S. 106-109

- [276] Kuhn, M. et al.: JOT 46 (2006) 11, S. 72-73
- [278] Anon.: SMM 107 (2006) 19, S. 16
- [279] Dini, J. W.: Plating & Surface Finishing 93 (2006) 10, S. 3-33
- [280] Ehr1, O.: PLUS 8 (2006) 10, S. 1772-1774
- [281] Anon.: Oberflaechen Polysurfaces 47 (2006) 5, S. 14-15
- [282] Durkee, J. B.: Metal Finishing 104 (2006) 10, S. 45-47
- [283] Anon.: Metalloberflaeche 60 (2006) 11, S. 27-29
- [284] Anon.: Besser Lackieren 8 (2006) 17, S. 3
- [285] Schulz, D.: JOT 46 (2006) 10, S. 98-102
- [286] Lommatzsch, U.: Oberflaechen Polysurfaces 47 (2006) 5, S. 6-8
- [287] Anon.: Oberflaechen Polysurfaces 47 (2006) 3, S. 22-24
- [288] Dampilon, W. G. et al.: stal 75 (2006) 10, S. 51-52
- [289] Anon.: Metalloberflaeche 60 (2006) 11, S. 16-17
- [290] Unruh, J. N. M.: Galvanotechnik 97 (2006) 12, S. 2888-2696
- [291] Metzner, M.: Galvanotechnik 97 (2006) 12, S. 2899-2905
- [292] Durkee, J. B.: Metal Finishing 104 (2006) 9, S. 60-62
- [293] Hansal, W. E. G.: Galvanotechnik 97 (2006) 12, S. 2882-2887
- [294] Dietz, A. et al.: Galvanotechnik 97 (2006) 12, S. 2876-2881
- [295] Anon.: Metalloberflaeche 60 (2006) 10, S. 32-33
- [296] Anon.: SMM 107 (2006) 21, S. 113-115
- [297] Ditze, A. et al.: ErzMetall 59 (2006) 5, S. 278-287
- [298] Balandin, I A. et al.: stal 75 (2006) 9, S. 93-94
- [299] Kuehn, W.: email 54 (2006) 4, S. 65-68
- [300] Heimes-Scheller, A.: Metalloberflaeche 60 (2006) 11, S. 24-26
- [301] Anon.: Galvano organa (2006), Nr. 760, S. 11
- [302] Schlege1, C.: JOT 46 (2006) 11, S. 68-71
- [303] Graef, N.: email 54 (2006) 5, S. 76-78
- [304] Isenburg, T.: Metalloberflaeche 60 (2006) 10, S. 34-35
- [305] Moers, G.: Metalloberflaeche 60 (2006) 10, S. 40-43
- [306] Anon.: Besser Lackieren 8 (2006) 18, S. 3
- [307] Anon.: Aluminium 82 (2006) 10, S. 968-970
- [308] Zaki, N.: Indian Surface Finishing 3 (2006) 1, S. 52-58
- [309] Ravochandran, V.: Indian Surface Finishing 3 (2006) 1, S. 113-118
- [310] Durkee, J. B.: Metal Finishing 104 (2006) 10, S. 10-16
- [311] Anon.: JOT 46 (2006) 10, S. 88-89
- [312] Anon.: Metalloberflaeche 60 (2006) 11, S. 18-20
- [313] Schaefer, D. et al.: Metall 60 (2006) 11, S. 701
- [314] Kleemaier, M.: Besser Lackieren 8 (2006) 15, S. 3
- [315] Riester, M.: Metalloberflaeche 60 (2006) 10, S. 12-13
- [316] Anon.: Metalloberflaeche 60 (2006) 10, S. 16-17
- [317] Mucha, H.: Galvanotechnik 97 (2006) 12, S. 3012-3014
- [318] Kessel, A. et al.: JOT 46 (2006) 10, S. 68-75
- [319] Broeker, T.: JOT 46 (2006) 10, S. 78-79
- [320] Somborn, R.: Farbe & Lack 112 (2006) 10, S. 58-60
- [321] Adleff, A. et al.: Stahl und Eisen 126 (2006) 10, S. 71-77
- [322] Habeker, M.: GIT 50 (2006) 9, S. 782-784
- [323] Anon.: Quality Engineering 7 (2006) 8, S. 20-21
- [324] Bauer, K.-H.: GIT 50 (2006) 8, S. 696-<597
- [325] Anon.: Aluminium 82 (2006) 10, S. 970-971
- [326] Gruenberger, A.: galvano organo (2006), Nr. 759, S. 32-35
- [327] Binder, G.: JOT 46 (2006) 10, S. 114-120
- [328] Anon.: Oberflaechen Polysurfaces 47 (2006) 5, S. 10-12
- [329] Fisher, B.: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 15/57 (2006) 4, S.204-215
- [330] Anon.: Metalloberflaeche 60 (2006) 11, S. 30-31
- [331] Halilcevic, S.: JOT 46 (2006) 11, S. 50-53
- [332] Herrmann, T.: Besser Lackieren 8 (2006) 19, S. 12
- [333] Anon.: Metalloberflaeche 60 (2006) 12, S. 37-39
- [334] Anon.: Metalloberflaeche 60 (2006) 12, S. 41-42
- [335] Anon.: BesserLackieren 8 (2006) 19, S. 5
- [336] Pampus, A.: Oberflaechen Polysurfaces 47 (2006) 6, S. 6-9
- [337] Unruh, J. N. M.: Galvanotechnik 98 (2007) 1, S. 83-89
- [338] Bund, A. et al.: Galvanotechnik 98 (2007) 1, S. 63-72
- [339] Jelinek, T. W.: Galvanotechnik 98 (2007) 1, S. 38-62
- [340] Kornosky, R. et al.: Plating & Surface Finishing 93 (2006) 11, S.21-23

- [341] Klink, K. L. et al.: Plating & Surface Finishing 93 (2006) 11, S. 36-43
- [342] Turajev, D. J.: galvanotecnika i obrabotka poverchnosti 14 (2006) 3, S. 28-33
- [343] Okulov, W. W.: galvanotecnika i obrabotka poverchnosti 14 (2006) 3, S. 46-54
- [344] Schetty, R. et al.: Metal Finishing 104 (2006) 10, S. 50-58
- [345] Danilov, R. I. et al.: zascita metallov 42 (2006) 6, S. 603-612
- [346] Quitmayer, J.: Metal Finishing 104 (2006) 9, S. 47-50
- [347] Funk, S.: Galvanotechnik 98 (2007) 1, S. 182-184
- [348] Jacobs, D.: email 54 (2006) 5, S. 79-84
- [349] Rudy, S. F.: Plating & Surface Finishing 93 (2006) 11, S. 42
- [350] Chandler, W.: Metal Finishing 104 (2006) 10, S. 25-27
- [351] Mattern, R.: JOT 46 (2006) 10, S. 62-66
- [352] Krzywecki, J. W.: Metal Finishing 104 (2006) 10, S. 28-31
- [353] Kuehne, W. et al.: PLUS 8 (2006) 12, S. 2072-2075
- [354] Quadri, M. G.: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 15/57 (2006) 4, S. 228-234
- [355] Guenther, E. et al.: Galvanotechnik 98 (2007) 1, S. 206-212
- [356] Schinking, B. et al.: Galvanotechnik 98 (2007) 1, S. 188-192
- [357] Gebeshuber, A.: Oberflaechen Polysurfaces 47 (2006) 6, S. 30-31
- [358] Heims-Schoeller, A.: Galvano organa (2006), Nr. 758, S. 16-18
- [359] Horschig, J.: Besser Lackieren 8 (2006) 18, S. 9
- [360] Gichuhi, T. et al.: Farbe & Lack 112 (2006) 11, S. 50-53
- [361] Somborn, R.: Farbe & Lack 112 (2006) 11, S. 58-59
- [362] Klema, G.: Metal Finishing 104 (2006) 10, S. 38-40
- [363] Gedan-Smolka, M. et al.: Farbe & Lack 112 (2006) 11, S. 22-27
- [364] Gross, F. et al.: Farbe & Lack 112 (2006) 12, S. 20-23
- [365] Bobzin, K. et al.: Metalloberflaeche 60 (2006) 11, S. 44-48
- [366] Wah1, D.: Galvanotechnik 98 (2007) 1, S. 73-82
- [367] Linnemann, B. et al.: Metalloberflaeche 60 (2006) 11, S. 22-23
- [368] Mueller, B.: JOT 46 (2006) 12, S. 48-50
- [369] Anon.: JOT 46 (2006) 12, S. 60-61
- [370] Hryniewicz, T. et al.: Metal Finishing 104 (2006) 12, S. 26-33
- [371] Foerster, M.: JOT 47 (2007) 1, S. 38-39
- [372] Buhlert, M. et al.: Galvanotechnik 98 (2007) 3, S. 37-382
- [373] Maruszewski, P.: Inzynieria Powierzchni (2005) 4, S. 54-57
- [374] Unruh, J. N. M.: Galvanotechnik 98 (2007) 2, S. 328-332
- [375] Weber, J. A. et al.: Inzynieria Powierzchni (2005) 4, S. 26-33
- [376] Kusnetsov, W. W. et al.: zascita metallov 42 (2006) 6, S. 613-619
- [377] Wohlgemuth, C.: Metalloberflaeche 60 (2006) 12, S. 29-33
- [378] Kornosky, R. et al.: Plating & Surface Finishing 93 (2006) 12, S.15-17
- [379] Baudrand, D. W.: Plating & Surface Finishing 93 (2006) 12, S. 30-31
- [380] Willey, J. R.: Metal Finishing 104 (2006) 11, S. 37-40
- [381] Gardner, A.: Metal Finishing 104 (2006) 11, S. 41-45
- [382] McElroy, B.: Products Finishing 70 (2006) 10, S. 18-21
- [383] Langlois, R.: Products Finishing 70 (2006) 10, S. 30-32
- [384] Moebius, A.: Products Finishing 70 (2006) 12, S. 22-25
- [385] Destefani, J.: Products Finishing 70 (2006) 11, S. 16-19
- [386] Bielinski, J. et al.: Inzynieria Powierzchni (2005) 4, S. 10-19
- [387] Kremer, L. V.: Galvanotechnik 98 (2007) 2, S. 333-339
- [388] Hense1, E.: SCOPE 46 (2006) 9, S. 88-91
- [389] Gruenwald, E. et al.: Coroziume si protectie anticoroziva 1 (2006) 1, S. 27-34
- [390] Bulea, C. et al.: Coroziume si protectie anticoroziva 1 (2006) 1, S. 20-26
- [391] Feil, F. et al.: Metalloberflaeche 60 (2006) 11, S. 38-41
- [392] Volk, P.: Oberflaechen Polysurfaces 47 (2006) 6, S. 15-18
- [393] Hase, K. et al.: Aluminium 82 (2006) 12, S. 1223-1228
- [394] Schaede1, E. C.: Plating & Surface Finishing 93 (2006) 12, S. 38-44
- [395] Siepracka, B. et al.: Inzynieria Powierzchni (2005) 4, S. 39-46
- [396] Lausmann, G. A.: Galvanotechnik 98 (2007) 3, S. 570-574
- [397] Anon.: Metalloberflaeche 60 (2006) 12, S. 20-21
- [398] Rieth, B.: Aluminium 82 (2006) 12, S. 1170-1182
- [399] Anon.: SMM 107 (2006) 18, S. 40-43

- [400] Jelinek, T. W: Galvanotechnik 98 (2007) 2, S. 307-318
- [401] Kieszkowski, E. et al.: Inzynieria Powierzchni (2005) 4, S. 47-53
- [402] Anon.: Metall 60 (2006) 12, S. 780-784
- [403] Meyer, G.: Besser Lackieren 8 (2006) 21, S. 3
- [404] Radgen, P. et al.: SMM 107 (2006) 23, S. 52-53
- [405] Friedrichkeit, H. J.: PLUS 8 (2006) 12, S. 2044-2046
- [406] Kautt, M.: Galvanotechnik 98 (2007) 2, S. 466-471
- [407] Luchinin, W. W.: Galvanotechnik 98 (2007) 3, S. 742-749
- [408] Melamies, I.: Metalloberflaeche 60 (2006) 12, S. 17-19
- [409] Donchev, A. et al.: Metalloberflaeche 60 (2006) 12, S. 26-28
- [410] Anon.: JOT 47 (2007) 1, S. 28-29
- [411] Bobzin, K. et al.: JOT 47 (2007) 1, S. 30-31
- [412] Zubielwicz, M. et al.: ochrona przed korozja (2006) 5, S. 155-159
- [413] Krolikowska, A.: ochrona przed korozja (2006) 5, S. 161-167
- [414] Przeliorz, R.: ochrona przed korozja (2006) 6, S. 190-193
- [415] Wojtowicz, S. et al.: ochrona przed korozja (2006) 6, S. 195-197
- [416] Somborn, R.: Farbe & Lack 112 (2006) 12, S. 44-46
- [417] Vermosan, H. et al.: Coroziume si protectie anticoroziva 1 (2006) 1, S. 35-36
- [418] Horschig, J.: Besser Lackieren 8 (2006) 20, S. 3
- [419] Krueger, J.: Besser Lackieren 8 (2006) 21, S. 4
- [420] Pfuch, A. et al.: Galvanotechnik 98 (2007) 3, S. 726-731
- [421] Anon.: Besser Lackieren 8 (2006) 20, S. II
- [422] Schuetze, T. et al.: Besser Lackieren 8 (2006) 20, S. 12
- [423] Svejda, P.: Metalloberflaeche 60 (2006) 11, S. 12-14
- [424] Hain, J. et al.: Farbe & Lack 112 (2006) 12, S. 30-34
- [425] Ondratschek, D.: Besser Lackieren 8 (2006) 19, S. 9
- [426] Anon.: Besser Lackieren 8 (2006) 21, S. 7
- [427] Schneider, M.: Besser Lackieren 8 (2006) 21, S. 9
- [428] Anon.: JOT 46 (2006) 12, S. 18-19
- [429] Anon.: JOT 46 (2006) 12, S. 20-21
- [430] Pitzer, J. et al.: Products Finishing 70 (2006) 11, S. 20-23
- [431] Boehnstedt, H.-J.: JOT 47 (2007) 1, S. 12-13
- [432] Anon.: JOT 47 (2007) 1, S. 14-15
- [433] Weber, B.: JOT 47 (2007) 1, S. 22-24
- [434] Kolarie, I. et al.: JOT 47 (2007) 1, S. 25
- [435] Roessiger, V.: cav 38 (2006) 9, S. 70-78
- [436] Hasenpusch, W.: Galvanotechnik 98 (2007) 2, S. 320-327
- [437] Recknagel, S. et al.: Metall 60 (2006) 12, S. 799-803
- [438] Anon.: Metalloberflaeche 60 (2006) 12, S. 34-35
- [439] Brock, T.: Besser Lackieren 8 (2006) 20, S. 16
- [440] Halse, J. et al.: Aluminium 82 (2006) 11, S. 1063-1070
- [441] Anon.: Oberflaechen Polysurfaces 47 (2006) 6, S. 21-22
- [442] Ondratschek, D.: Besser Lackieren 8 (2006) 21, S. 8
- [443] Anon.: JOT 46 (2006) 12, S. 52-53
- [444] Hoffmann, I. et al.: JOT 46 (2006) 12, S. 56-59
- [445] Heyer, P. et al.: JOT 46 (2006) 12, S. 44-47
- [446] Valet, O. K.: LABO 37 (2006) 10, S. 46-48
- [447] Giebler, E. et al.: Galvanotechnik 98 (2007) 2, S. 474-480
- [448] Giebler, E. et al.: Galvanotechnik 98 (2007) 3, S. 753-759
- [449] McChesney, J.: Metal Finishing 104 (2006) 11, S. 18-22
- [450] Harschig, J.: Besser Lackieren 8 (2006) 21, S. 5
- [451] Bottini, F.: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 15/57 (2006) 5, S. 268-275
- [452] Thomas, S. et al.: Metal Finishing 104 (2006) 11, S. 29-31
- [453] Anon.: Metall 60 (2006) 12, S. 793
- [454] Destefani, J.: Products Finishing 70 (2006) 11, S. 30-33
- [455] Kviecien, H.: Besser Lackieren 8 (2006) 19, S. II
- [456] Anon.: JOT 46 (2006) 12, S. 30-31
- [457] Vermesan, F. et al.: Coroziume si protectie anticoroziva 1 (2006) 1, S. 40-43
- [458] Anon.: Oberflaechen Polysurfaces 47 (2006) 6, S. 28-29
- [459] Bjerklie, S.: Metal Finishing 104 (2006) 12, S. 50-52
- [460] Anon.: galvano organo (2006), Nr. 762, S. 48-50
- [461] Schulz, D.: JOT 47 (2007) 2, S. 42-44
- [462] Durkee, J. B.: Metal Finishing 105 (2007) 1, S. 48-50

- [463] Schulz, D.: Besser Lackieren 9 (2007) 2, S. 16  
[464] Horschig, J.: Besser Lackieren 9 (2007) 2, S. 3  
[465] Horschig, J.: Besser Lackieren 9 (2007) 2, S. 5  
[466] Anon.: Besser Lackieren 9 (2007) 2, S. II  
[467] Rudy, S. S.: Plating & Surface Finishing 94 (2007) 2, S. 22-23  
[468] Unruh, J. N. M.: Galvanotechnik 98 (2007) 3, S. 591-603  
[469] Kaiser, Ch. et al.: Galvanotechnik 98 (2007) 4, S. 851-860  
[470] Kornosky, R. et al.: Plating & Surface Finishing 94 (2007) 2, S. 12-13  
[471] Brandes, M.: Galvanotechnik 98 (2007) 4, S. 872-874  
[472] Rasmussen, J. et al.: Metal Finishing 105 (2007) 1, S. 20-24  
[473] Baudrand, D. W.: Plating & Surface Finishing 94 (2007) 2, S.20-21  
[474] Kornosky, R. et al.: Plating & Surface Finishing 94 (2007) 1, S. 12-13  
[475] Boddison, W.: Plating & Surface Finishing 94 (2007) 2, S. 24-25  
[476] Volk, P.: Galvano organa (2006), Nr. 762, S. 32-36  
[477] Destefani, J.: Products Finishing 70 (2006) 12, S. 18-21  
[478] Eckles, W. et al.: Plating & Surface Finishing 94 (2007) 1, S. 24-26  
[479] Anon.: JOT 47 (2007) 1, S. 26-27  
[480] Bestetti, M. et al.: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 15/57 (2006) 5, S. 284-289  
[481] Brado, T.: email 54 (2006) 6, S. 92-96  
[482] Heid, B. et al.: email 54 (2006) 6, S. 96-101  
[483] Gebeshuber, A.: SMM 108 (2007) 3, S. 38-39  
[484] Heft, A. et al.: Galvanotechnik 98 (2007) 4, S. 988-993  
[485] Koerner, T.: galvano organo (2006), Nr. 762, S. 26-27  
[486] Durkee, J. B.: Metal Finishing 104 (2006) 10, S. 22-24  
[487] Schaedel, F. C.: Products Finishing 70 (2006) 12, S. 30-33  
[488] Schuetz, A. et al.: Farbe & Lack 113 (2007) 2, S. 24-27  
[489] Gabe, D. R.: Galvanotechnik 98 (2007) 3, S. 584-588  
[490] Sherwood, B. J.: Metal Finishing 104 (2006) 12, S. 14-19  
[491] Warrender, J.: Metal Finishing 104 (2006) 11, S. 24-28  
[492] Kopfenstein, T.: Metal Finishing 105 (2007) 1, S. 34-30  
[493] Bross, M.: JOT 47 (2007) 2, S. 8-9  
[494] Degen, R. et al.: Galvanotechnik 98 (2007) 4, S. 1002-1006  
[495] Schreiber, O.: JOT 47 (2007) 1, S. 16-19  
[496] Berg, F.: JOT 47 (2007) 1, S. 20-21  
[497] Somborn, R.: Farbe & Lack 113 (2007) 1, S. 50-52  
[498] Sawyer, M.: Metal Finishing 104 (2006) 11, S. 10-11  
[499] Dostie, R. A.: Products Finishing 70 (2006) 11, S. 20-27  
[500] Jelinek, T. W.: Galvanotechnik 98 (2007) 3, S. 603-614  
[501] Moss, H. et al.: Stahl und Eisen 126 (2006) 12, S. 63-66  
[502] Fullen, W. J.: Metal Finishing 104 (2006) 12, S. 34-42  
[503] Lomax, P.: Metal Finishing 104 (2006) 12, S. 14-19  
[504] Reilly, E.: Metal Finishing 104 (2006) 12, S. 24-26  
[505] Schulz, D. et al.: galvano organo (2006), Nr. 762, S. 21-24  
[506] Moretti, G. et al.: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 15/57 (2006) 5, S. 176-183  
[507] Riestler, M.: Besser Lackieren 9 (2007) 3, S. 6  
[508] Habashi, F.: Metall 61 (2007) 1-2, S. 54-57  
[509] Durkee, J. B.: Metal Finishing 105 (2007) 2, S. 54-57  
[510] Kanegsberg, B.: Products Finishing 71 (2007) 4, S. 32-35  
[511] Anon.: Oberflaechen Polysurfaces 48 (2007) 1, S. 17-18  
[512] Anon.: Oberflaechen Polysurfaces 48 (2007) 1, S. 24-25  
[513] Destefani, J.: Products Finishing 71 (2007) 4, S. 24-27  
[514] Alviti, S. R.: Products Finishing 71 (2007) 5, S. 22-25  
[515] Metzner, M.: Oberflaechen Polysurfaces 48 (2007) 1, S. 6-9  
[516] Brooman, E. W.: Plating & Surface Finishing 94 (2007) 1, S.19-21  
[517] Anon.: Metalloberflaeche 61 (2007) 3, S. 20  
[518] Smirnov, P. N. et al.: stal 76 (2007) 2, S. 79-80  
[519] Destefani, J.: Products Finishing 71 (2007) 4, S. 18-22  
[520] Gardner, A.: Plating & Surface Finishing 94 (2007) 1, S. 32-37  
[521] Thiery, L. et al.: Galvanotechnik 98 (2007) 4, S. 862-869  
[522] Reinhold, B. et al.: Galvanotechnik 98 (2007) 2, S. 876-882  
[523] Rauscher, G.: Galvanotechnik 98 (2007) 4, S. 980-983

- [524] Hubbard, J.: Metal Finishing 105 (2007) 3, S. 50-54
- [525] Engetric, B. et al.: Oberflaechen Polysurfaces 48 (2007) 1, S. IO-11
- [526] Liese, D. et al.: email 55(2007)I.S.II-13
- [527] Faber, F.: email 55 (2007) 1, S. 2-5
- [528] Susanina, E. V. et al.: stal 76 (2007) 2, S. 87-88
- [529] Nikitin, K. N. et al.: galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 14 (2006) 4, S. 36-41
- [530] Caldwell, G.: Metal Finishing 105 (2007) 2, S. 33-36
- [531] Simon, J.: JOT 47 (2007) 4, S. 46-47
- [532] Kireh, U. et al.: Metalloberflaeche 61 (2007) 3, S. 33-35
- [533] Anon.: Oberflaechen Polysurfaces 48 (2007) 1, S. 12-13
- [534] Dani, I. et al.: Metalloberflaeche 61 (2007) 3, S. 38-39
- [535] Scheibe, H.-J. et al.: Metalloberflaeche 61 (2007) 4, S. 45-47
- [536] Silberstein, I. L. et al.: galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 14 (2006) 4, S. 9-11
- [537] Simon, J.: JOT 47 (2007) 2, S. 20-23
- [538] Kelller, J.: JOT 47 (2007) 2, S. 24-27
- [539] Nelemans, T.: JOT 47 (2007) 2, S. 35-37
- [540] Bauer, H.: JOT 47 (2007) 2, S. 52-55
- [541] Anon.: Besser Lackieren 9 (2007) 2, S. 2
- [542] Anon.: Besser Lackieren 9 (2007) 2, S. 6
- [543] Anon.: Besser Lackieren 9 (2007) 1, S. 3
- [544] Anon.: Besser Lackieren 9 (2007) 1, S. 6
- [545] Rochowicz, M. et al.: JOT 47 (2007) 3, S. 48-51
- [546] Anon.: JOT 47 (2007) 3, S. 52-53
- [547] Paustian, S. et al.: JOT 47 (2007) 3, S. 54-57
- [548] Schulz, D.: JOT 47 (2007) 3, S. 60-62
- [549] Rudy, S. F.: Plating & Surface Finishing 94 (2007) 3, S. 30
- [550] Anon.: Metalloberflaeche 61 (2007) 3, S. 22-24
- [551] Isenburg, T.: Metalloberflaeche 61 (2007) 3, S. 25
- [552] Destefani, J.: Products Finishing 71 (2007) 4, S. 36
- [553] Baudrand, D. W.: Plating & Surface Finishing 94 (2007) 3, S. 24-26
- [554] Berger, U. et al.: Galvanotechnik 98 (2007) 6, S. 1386-1370
- [555] Mathis, R. et al.: Plating & Surface Finishing 94 (2007) 3, S.38-42
- [556] Kornosky, R. et al.: Plating & Surface Finishing 94 (2007) 1, S. 12-13
- [557] Kusnetsov, W. W. et al.: zascita metallov 43 (2007) 1, S. 75-83
- [558] Li, Y. et al.: IDR 67 (2007) 1, S. 54-58
- [559] Anon.: Stahl und Eisen 127 (2007) 3, S. 107
- [560] Duchnak, M.: Metal Finishing 105 (2007) 3, S. 55-56
- [561] Kornosky, R. et al.: Plating & Surface Finishing 94 (2007) 4, S. 56-57
- [562] Brandes, M.: Metal Finishing 105 (2007) 3, S. 35-40
- [563] Pavlish, R. N. et al.: Metal Finishing 105 (2007) 3, S. 43-47
- [564] Wegricht, J. et al.: Galvanotechnik 98 (2007) 6, S. 1371-1379
- [565] Sowgrid, A.: Inzynieria Powierzchni (2006) 1, S. 9-13
- [566] Sisti, M. et al.: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 16/58 (2007) 1, S. 27-35
- [567] Christ, R.: Stahl und Eisen 127 (2007) 2, S. 135-40
- [568] Ovsyannikov, B. V. et al.: Aluminium 83 (2007) 3, S. 76-79
- [569] Chaix, J. P. et al.: galvano organo (2007), Nr. 763, S. 34-36
- [570] Maruszewski, P.: Inzynieria Powierzchni (2006) 1, S. 35-38
- [571] Cichy, B. et al.: ochroua przed korozja (2006) 11, S. 371-373
- [572] Glaeser, H. J.: Galvanotechnik 98 (2007) 6, S. 1490-1500
- [573] Jandel, L.: Stahl und Eisen 127 (2007) 3, S. 71-75
- [574] Schlosske, A.: Galvanotechnik 98 (2007) 6, S. 1380-1387
- [575] Gietzeit, T. et al.: Galvanotechnik 98 (2007) 6, S. 1504-1513
- [576] Pograluk, I. N. et al.: Inzynieria Powierzchni (2006) 1, S. 23-28
- [577] Zorawski, W.: Inzynieria Powierzchni (2006) 1, S. 29-34
- [578] Fletcher, T.: ochrona przed korozja (2006) 7, S. 213-222
- [579] Schejnman, E.: Metalovedenije i termitscheskaja obrabotka metalov 52 (2007) 2, S. 42-44
- [580] Moretti, G. et al.: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 16/58 (2007) 2, S. 81-90
- [581] Hrbacek, L. et al.: ochrona przed korozja (2006) 8, S. 250-255
- [582] Rudzki, M.: ochrona przed korozja (2006) 8, S. 256-258
- [583] Pieniazek, W.: ochrona przed korozja (2006) 8, S. 259-261
- [584] Jankowski, J. et al.: ochrona przed korozja (2006) 8, S. 262-263
- [585] Zubielewicz, M.: ochrona przed korozja (2006) 11, S. 354-358
- [586] Kozupa, M. et al.: ochrona przed korozja (2006) 12, S. 379-383



- [587] Ondratschek, D.: Besser Lackieren 9 (2007) 1, S. 8
- [588] Horschig, J.: Besser Lackieren 9 (2007) 1, S. 9
- [589] Krueger, J.: Besser Lackieren 9 (2007) 1, S. 10
- [590] Amorin, C.: Besser Lackieren 9 (2007) 1, S. 11
- [591] Ortmeier, J. et al.: Farbe & Lack 113 (2007) 2, S. 35-38
- [592] Anon.: Besser Lackieren 9 (2007) 2, S. 2
- [593] DeLombard-Watts, M. et al.: Metal Finishing 105 (2007) 2, S.37-42
- [594] Petrie, E. M.: Metal Finishing 105 (2007) 2, S. 45-48
- [595] Aquino, R.: Products Finishing 71 (2007) 4, S. 28-31
- [596] Herrmann, T.: Besser Lackieren 9 (2007) 5, S. 10
- [597] Koehn, F.: JOT 47 (2007) 3, S. 12-17
- [598] Koehler, M. et al.: JOT 47 (2007) 3, S. 18-22
- [599] Kalendova, A. et al.: Farbe & Lack 113 (2007) 3, S. 41-47
- [600] Anon.: Metalloberflaeche 61 (2007) 3, S. 12-15
- [601] Sucker, R. et al.: Farbe & Lack 113 (2007) 4, S. 100-104
- [602] Burgeth, H.: Farbe & Lack 113 (2007) 4, S. 106-111
- [603] Dreyer, M. et al.: Farbe & Lack 1 (2007) 3, S. 44-48
- [605] Somborn, R.: Farbe & Lack 113 (2007) 3, S. 51-52
- [606] Beamish, D.: Metal Finishing 105 (2007) 1, S. 42-47
- [607] Lomas, P.: Products Finishing 70 (2006) 12, S. 327-39
- [608] Jones, T.: Metal Finishing 105 (2007) 2, S. 50-53
- [609] Destefani, J.: Products Finishing 71 (2007) 5, S. 26-29
- [610] Anon.: JOT 47 (2007) 3, S. 34-37
- [611] Bauer, N. et al.: JOT 47 (2007) 3, S. 38-40
- [611a] Schulz, R.: Metalloberflaeche 61 (2007) 3, S. 30-32
- [612] Roessiger, V.: PLUS 9 (2007) 2, S. 268-275
- [613] Gardein, P. et al.: JOT 47 (2007) 4, S. 58-67
- [614] Gehnen, G.: JOT 47 (2007) 4, S. 90-91
- [615] Braumandl, W.: SMM 108 (2007) 7, S. 24-26
- [616] Birr, A.: Oberflaechen Polysurfaces 48 (2007) 2, S. 12-13
- [617] Kruglikov, S. S. et al.: galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 14 (2006) 4, S. 13-17
- [618] Domratshev, R. A. et al.: galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 14 (2006) 4, S. 23-24
- [619] Hagelueken, C.: Metall 61 (2007) 1-2, S. 24-39
- [620] Lena, P.: Galvano organo (2007), Nr. 763, S. 64-66
- [621] Vidonne, A. et al.: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 16/58 (2007) 1, S. 12-18
- [622] Goreva, T. V. et al.: galvanotekhnika i obrabotka poverchnosti 14 (2006) 4, S. 18-22
- [623] Anon.: Besser Lackieren 9 (2007) 4, S. 3
- [624] Schiffer, H.-W. et al.: World of Mining 59 (2007) 1, S. 6-12
- [625] Poschmann, H.: PLUS 9 (2007) 2, S. 215-219
- [626] Falk, M.: SMM 108 (2007) 3, S. 22-23
- [627] Poschmann, H.: PLUS 9 (2007) 1, S. 66-68
- [628] Luchinin, W. W.: PLUS 9 (2007) 3, S. 551-553
- [629] Symietz, D.: Farbe & Lack 113 (2007) 2, S. 39-43
- [630] Martin, M.: Oberflaechen Polysurfaces 48 (2007) 1, S. 21-23
- [631] Dini, J. W.: Plating & Surface Finishing 94 (2007) 3, S. 28-29
- [632] Koenig, M.: Metalloberflaeche 61 (2007) 3, S. 41-43
- [633] Heimes-Scheller, A.: Metalloberflaeche 61 (2007) 3, S. 36-37
- [634] Prueller, H.: Galvanotechnik 98 (2007) 6, S. 1354-1359
- [635] Davidson, D. A.: Metal Finishing 105 (2007) 2, S. 22-31
- [636] Schulz, D.: Besser Lackieren 9 (2007) 5, S. 2
- [637] Anon.: JOT 47 (2007) 4, S. 14-16
- [638] Frisch, F.: JOT 47 (2007) 4, S. 72-74
- [639] Anon.: JOT 47 (2007) 4, S. 76-79
- [640] Neise, H.: JOT 47 (2007) 4, S. 84-88
- [641] Rudy, S. F.: Plating & Surface Finishing 94 (2007) 4, S. 46-47
- [642] Melamies, I.: JOT 47 (2007) 4, S. 80-82
- [643] Wenzel, C. et al.: Erzmetall 60 (2007) 2, S. 77-83
- [644] Burling, S.: Plating & Surface Finishing 94 (2007) 4, S. 26-35
- [645] Brooman, E. W.: Plating & Surface Finishing 94 (2007) 4, S. 38-42
- [646] Schario, M.: Metal Finishing 105 (2007) 4, S. 34-36
- [647] Pommier, N.: Galvano organo (2007), Nr. 765, S. 42-45

- [648] Freudenberger, R.: Galvanotechnik 98 (2007) 7, S. 1600-1607
- [649] Hemsley, S. J. et al.: Oberflaechen Polysurfaces 48 (2007) 2, S. 20-23
- [650] Barnstead, M.: Metal Finishing 105 (2007) 3, S. 40-43
- [651] van der Pas, F. et al.: Galvanotechnik 98 (2007) 7, S. 1648-1652
- [652] Bikulcius, G. et al.: Galvanotechnik 98 (2007) 7, S. 1621-1624
- [653] Reinemuth, J.: Metalloberflaeche 61 (2007) 4, S. 22-23
- [654] Irle, M.: Stahl und Eisen 127 (2007) 3, S. 76-78
- [655] Kasprzycka, E.: Inzynieria Powierzchni (2006) 2, S. 35-39
- [656] Lafas, Z. et al.: Inzynieria Powierzchni (2006) 2, S. 51-58
- [657] Bestetti, M. et al.: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 16/58 (2007) 1, S. 20-26
- [658] Anon.: Metalloberflaeche 61 (2007) 4, S. 36-37
- [659] Maggiore, G.: Besser Lackieren 9 (2007) 7, S. 17
- [660] Anon.: Metalloberflaeche 61 (2007) 4, S. 30-31
- [661] Offley, S.: Metal Finishing 105 (2007) 3, S. 63-67
- [662] Weinberg, W.: Metalloberflaeche 61 (2007) 4, S. 42-44
- [663] Holzapfel, M.: JOT 47 (2007) 4, S. 68-69
- [664] Biller, D.: SMM 108 (2007) 7, S. D90-D92
- [665] Rochester, T.: Plating & Surface Finishing 94 (2007) 4, S. 48-49
- [666] Anon.: Draht (2007) 2, S. 48-50
- [667] Tucker, R.: Metal Finishing 105 (2007) 3, S. 18-20
- [668] Mahnel, M.: SMM 108 (2007) 7, S. 19-21
- [669] Anon.: Metall 61 (2007) 4, S. 139-142
- [670] Trapp, W. G.: SMM 108 (2007) 8, S. 1145-1149
- [671] Babul, T. et al.: Inzynieria Powierzchni (2006) 2, S. 3-8
- [672] Senatorski, J. et al.: Inzynieria Powierzchni (2006) 2, S. 9-13
- [673] Smolik, J. et al.: Inzynieria Powierzchni (2006) 2, S. 14-21
- [674] Betiuk, M.: Inzynieria Powierzchni (2006) 2, S. 22-30
- [675] Glowacki, S. et al.: Inzynieria Powierzchni (2006) 2, S. 31-34
- [676] Czechowski, K. et al.: Inzynieria Powierzchni (2006) 2, S. 77-82
- [677] Dabrowski, M. et al.: Inzynieria Powierzchni (2006) 2, S. 47-50
- [678] Svjagintseva, A. W.: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 15 (2007) 1, S. 16-22
- [679] Groener, G.: PLUS 9 (2007) 5, S. 835-839
- [680] Reusmann, G.: JOT 47 (2007) 4, S. 54-56
- [681] Anon.: Draht (2007) 2, S. 24-27
- [682] Anon.: cav 38 (2006) 12, S. 34
- [683] Olszewska, J. et al.: ochrona przed korozja (2006) 12, S. 409-412
- [684] Klakocar-Ciepacz, M. et al.: ochrona przed korozja (2007) 1, S. 11-13
- [685] Bucych, L. et al.: ochrona przed korozja (2007) 1, S. 15-21
- [686] Anon.: Metalloberflaeche 61 (2007) 4, S. 16-19
- [687] Oechsner, P. et al.: Farbe & Lack 113 (2007) 4, S. 96-99
- [688] Zahradnik, R.: SMM 108 (2007) 5, S. 21-23
- [689] Kai, K. et al.: Stahl und Eisen 127 (2007) 3, S. 65-68
- [690] Somborn, R.: Farbe & Lack 113 (2007) 4, S. 140-142
- [691] Svejda, P.: JOT 47 (2007) 3, S. 26-28
- [692] Anon.: SMM 108 (2007) 6, S. 32-35
- [693] Kendra, L.: Metal Finishing 105 (2007) 3, S. 57-62
- [694] Gorzkowski, S. et al.: ochrona przed korozja (2007) 1, S. 36-39
- [695] Kruba, L. et al.: Farbe & Lack 113 (2007) 5, S. 160-165
- [696] Standke, B. et al.: Farbe & Lack 113 (2007) 5, S. 168-172
- [697] Oechsner, P. et al.: Farbe & Lack 113 (2007) 5, S. 146-155
- [698] Somborn, R.: Farbe & Lack 113 (2007) 5, S. 184-186
- [699] Ondratschek, D.: Besser Lackieren 9 (2007) 7, S. 8
- [700] Aquina, R.: Metal Finishing 105 (2007) 4, S. 41-43
- [701] Hajek, S.: Besser Lackieren 9 (2007) 4, S. 2
- [702] Rochowicz, M. et al.: Metalloberflaeche 61 (2007) 4, S. 24-27
- [703] Kaeszmann, H.: Galvanotechnik 97 (2006) 12, S. 2943-2946
- [704] Schmitz, S. et al.: LABO 38 (2007) 1, S. 22-26
- [705] Kuhn, A. T.: Galvanotechnik 98 (2007) 7, S. 1608-1614
- [706] Pachutko, B. et al.: Inzynieria Powierzchni (2006) 2, S. 40-46
- [707] Anon.: Galvanotechnik 97 (2006) 12, S. 2951-2954
- [708] Komarowska, D. et al.: Inzynieria Powierzchni (2006) 1, S. 15-21

- [709] Feige, V. K. S.: Metalloberflaeche 61 (2007) 5, S. 83-41
- [710] Simon, J.: Metalloberflaeche 61 (2007) 5, S. 33-35
- [711] Anon.: Besser Lackieren 9 (2007) 8, S. 16
- [712] Hosea, M. et al.: Metal Finishing 105 (2007) 7, S. 4
- [713] Rodriguez, J. et al.: Metall 61 (2007) 4, S. 208-214
- [714] Anon.: Metall 61 (2007) 3, S. 112-113
- [715] Dorner, R.: SMM 108 (2007) 6, S. 26-29
- [716] Methner, M.: SMM 108 (2007) 5, S. 26-29
- [717] Garcia-Heras, M. et al.: ochrona przed korozja (2006) 11, S. 350-353
- [718] Destefani, J.: Products Finishing 71 (2007) 6, S. 26-29
- [719] Sabatka, W.: Products Finishing 71 (2007) 6, S. 30-34
- [720] Anon.: galvano organo (2007), Nr. 763, S. 64-66
- [721] Hoffmann, J. et al.: Galvano organo (Frankreich) (2007), Nr. 764, S. 21-23
- [722] Tabakova, N. et al.: Galvanotechnik 98 (2007) 7, S. 1625-1641
- [723] Swainbank, C.: Products Finishing 71 (2007) 6, S. 2-25
- [724] Jelinek, T. W.: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 14 (2006) 1, S. 6-11
- [725] Winogradov, S.N. et al.: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 14 (2006) 1, S. 12-15
- [726] Baudrand, D. W.: Plating & Surface Finishing 94 (2007) 5, S. 32-33
- [727] Spiridonov, B. A. et al.: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 15 (2007) 1, S. 23-27
- [728] Kvartalnij, A. W. et al.: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 14 (2006) 1, S. 28-31
- [729] Kornosky, R. et al.: Plating & Surface Finishing 94 (2007) 5, S.2-21
- [730] Gruenwald, E. et al.: Galvanotechnik 98 (2007) 8, S. 184-1846
- [731] Koenig, U. et al.: Galvanotechnik 98 (2007) 8, S. 1834-1839
- [732] Sebralla, L.: Galvanotechnik 98 (2007) 7, S. 1650-1620
- [733] Herold, H.: email 55 (2007) 2, S. 24-30
- [734] Wende1, J.: email 55 (2007) 2, S. 3-39
- [735] Anon.: Metall 61 (2007) 4, S. 184-188
- [736] William, H.: Plating & Surface Finishing 94 (2007) 5, S. 38-42
- [737] Creighton, J.: Products Finishing 71 (2007) 8, S. 40-43
- [738] Anon.: Besser Lackieren 7 (2005) 12, S. 17
- [739] Ondratschek, D.: Besser Lackieren 7 (2005) 2, S. 18
- [740] Legg, K. O. et al.: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 17/58 (2007) 2, S. 92-99
- [741] Klocke, F. et al.: Oberflaechen Polysurfaces 48 (2007) 2, S. 26-27
- [742] Zybura, A.: ochrona przed korozja (2007) 1, S. 24-28
- [743] Drela, I. et al.: ochrona przed korozja (2007) 2, S. 400-402
- [744] Anon.: Besser Lackieren 9 (2007) 7, S. 10
- [745] Horschig, J.: Besser Lackieren 9 (2007) 7, S. 11
- [746] Joseph, R. et al.: Metal Finishing 105 (2007) 4, S. 44-50
- [747] Durkee, J.: Metal Finishing 105 (2007) 4, S. 51-52
- [748] Anon.: galvano organo (Frankreich) (2007), Nr. 765, S. 40
- [749] Anon.: Besser Lackieren 9 (2007) 8, S. 2
- [750] Bilgiri, S.: Metal Finishing 105 (2007) 4, S. 29-33
- [751] Peuters, J. et al.: Galvanotechnik 98 (2007) 7, S. 1761-1766
- [752] Monti, C.: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 17/58 (2007) 2, S. 76-80
- [753] Sirotkin, W. et al.: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 15 (2007) 1, S. 40-44
- [754] Raffin, P.: Galvano organo (2007), Nr. 765, S. 38-39
- [755] Anon.: Metall 61 (2007) 4, S. 176-182
- [756] Burkhardt, A. et al.: Metall 61 (2007) 4, S. 190-193
- [757] Suehmann, P. et al.: Inzynieria Powierzchni (2006) 2, S. 68-72
- [758] Anon.: SMM 108 (2007) 8, S. D1 26-D 129
- [759] Krieg, M. et al.: Metalloberflaeche 61 (2007) 5, S. 12-15
- [760] Schubach, P.: Galvanotechnik 98 (2007) 8, S. 1970-1976
- [761] Anon.: Metalloberflaeche 61 (2007) 5, S. 16-18
- [762] Anon.: Metalloberflaeche 61 (2007) 5, S. 20-24
- [763] Holzknecht, E. et al.: Products Finishing 71 (2007) 7, S. 3-33
- [764] Eisenlohr, J.: Oberflaechen Polysurfaces 48 (2007) 3, S. 6-7
- [765] Destefani, J.: Products Finishing 71 (2007) 8, S. 32-34
- [766] Landau, U.: Galvanotechnik 98 (2007) 8, S. 1855-1896
- [767] Josephs, T. et al.: Products Finishing 71 (2007) 7, S. 26-29
- [768] Bjerklie, S.: Metal Finishing 105 (2007) 5, S. 25-28
- [769] Schuette, A.: Oberflaechen Polysurfaces 48 (2007) 3, S. 26-29
- [770] Lubnin, E. N. et al.: zascita metallov 43 (2007) 2, S. 199-206

- [771] Orduz, M.: Products Finishing 71 (2007) 9, S. 22-25
- [772] Kornosky, R. et al.: Plating & Surface Finishing 94 (2007) 7, S. 70-71
- [773] Kwiatkowski, L.: et al.: Inzynieria Powierzchni (2006) 3, S. 39-48
- [774] Przywoski, A. et al.: Inzynieria Powierzchni (2006) 3, S. 49-54
- [775] Szeptycka, B.: Inzynieria Powierzchni (2006) 3, S. 55-63
- [776] Ozimina, D. et al.: Inzynieria Powierzchni (2006) 4, S. 13-19
- [778] Jelinek, T. W.: galvanotekhnika i obrabotka poverehnosti 15 (2006) 2, S. 10-15
- [779] Weber, J. A. et al.: Inzynieria Powierzchni (2006) 4, S. 2-32
- [780] Bielinski, J. et al.: Inzynieria Powierzchni (2006) 4, S. 34-40
- [781] Rudy, S. S.: Plating & Surface Finishing 94 (2007) 7, S. 60
- [782] Paramonov, W. A. et al.: zaScita metallov 43 (2007) 3, S. 319-321
- [783] Anon.: JOT 47 (2007) 7, S. 48-49
- [784] Plonka, St. et al.: Inzynieria Powierzchni (2006) 4, S. 52-58
- [785] Milewski, W. et al.: Inzynieria Powierzchni (2006) 3, S. 64-70
- [786] Kazmierczak, A. et al.: Inzynieria Powierzchni (2006) 4, S. 42-51
- [787] Efimenko, S. et al.: email 55 (2007) 3, S. 42-46
- [788] Ozimina, D. et al.: Inzynieria Powierzchni (2006) 1, S. 59-63
- [789] Sheng-Lin, Z. et al.: Metal Finishing 105 (2007) 6, S. 39-45
- [790] Florl, G.: Aluminium 83 (2007) 7/8, S. 44-47
- [791] Biskup, C. et al.: SMM 108 (2007) 14/15, S. 62-63
- [792] Poschmann, H.: PLUS 9 (2007) 8, S. 1414-1418
- [793] Shirar, K.: Metal Finishing 105 (2007) 6, S. 17-20
- [794] Anon.: JOT 47 (2007) 8, S. 58-59
- [795] Sirvain, M. A.: galvano organo (2007), Nr. 767, S. 51-53
- [796] Piotter, V. et al.: Galvanotechnik 98 (2007) 8, S. 1994-1997
- [797] Weidl, R. et al.: Galvanotechnik 98 (2007) 8, S. 1978-1982
- [798] Iwanov, J. et al.: Inzynieria Powierzchni (2006) 3, S. 32-38
- [799] Michalski, J. et al.: Inzynieria Powierzchni (2006) 3, S. 12-17
- [800] Maldzinski, L.: et al.: Inzynieria Powierzchni (2006) 4, S. 3-12
- [801] Gehlert, B.: Metall 61 (2007) 6, S. 374-379
- [802] Ganz, J. et al.: Metall 61 (2007) 6, S. 394-398
- [803] Weik, G.: Metall 61 (2007) 6, S. 399-403
- [804] Hansal, W. E. G.: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 17/58 (2007) 3, S. 140-149
- [805] Feyerabend, V.: PLUS 9 (2007) 8, S. 1444-1447
- [806] Guttmann, M.: PLUS 9 (2007) 8, S. 1492-2493
- [807] Wan Zhang et al.: PLUS 9 (2007) 8, S. 1537-2547
- [808] Keller, G.: PLUS 9 (2007) 8, S. 1551-1558
- [809] Witteler, H.: Galvanotechnik 98 (2007) 8, S. 1847-1854
- [810] Kobus, J.: Inzynieria Powierzchni (2006) 3, S. 71-78
- [811] Chachulski, A. et al.: Inzynieria Powierzchni (2006) 3, S. 79-86
- [812] Krollmann, N.: cav 39 (2007) 3, S. 3-31
- [813] Rola, M. D.: Products Finishing 71 (2007) 7, S. 22-25
- [814] Destefani, J.: Products Finishing 71 (2007) 8, S. 2-23
- [815] Talbert, R.: Products Finishing 71 (2007) 8, S. 28-31
- [816] Milojevis, K.: Products Finishing 71 (2007) 9, S. 26-29
- [817] Horschig, J.: Besserlackieren 9 (2007) 11, S. 7
- [818] Anon.: Besser Lackieren 9 (2007) 11, S. 9
- [819] Gehrke, J. et al.: Besser Lackieren 9 (2007) 11, S. 16
- [820] Spyrou, E.: Farbe & Lack 113 (2007) 7, S. 22-27
- [821] Weber, P. et al.: Farbe & Lack 113 (2007) 7, S. 35-39
- [822] Brinkmann, A. et al.: Farbe & Lack 113 (2007) 7, S. 40-43
- [823] Somborn, R.: Farbe & Lack 113 (2007) 7, S. 47-48
- [824] Herrmann, T.: Besser Lackieren 9 (2007) 12, S. 11
- [825] Anon.: Metalloberflaeche 61 (2007) 7-8, S. 2-21
- [826] Jaeger, M. et al.: Farbe & Lack 113 (2007) 8, S. 2-25
- [827] Anon.: Metalloberflaeche 61 (2007) 6, S. 24
- [828] Michel, P. R.: Metal Finishing 105 (2007) 6, S. 37-38
- [829] Siewert, U.: Besser Lackieren 9 (2007) 13, S. I
- [830] Anon.: Besser Lackieren 9 (2007) 13, S. 2

- [831] Rafflenbeul, R.: Besser Lackieren 9 (2007) 13, S. 6
- [832] Finkenzeller, M.: Besser Lackieren 9 (2007) 13, S. 7
- [833] Overs, M.: Oberflaechen Polysurfaces 48 (2007) 3, S. 13-15
- [834] Herrmann, T.: Besser Lackieren 9 (2007) 13, S. 13
- [835] Perk, V.: JOT 47 (2007) 8, S. 28-32
- [836] Tondo, E. et al.: AIFM Galvanotecnica e nuove finiture 17/58 (2007) 3, S. 152-162
- [837] Somborn, R.: Farbe & Lack 113 (2007) 8, S. 47-48
- [838] Anon.: JOT 47 (2007) 8, S. 38-40
- [839] Wilke, W.: JOT 47 (2007) 8, S. 42-43
- [840] Ruetering, M.: JOT 47 (2007) 8, S. 50-51
- [841] Anon.: Galvano organo (2007), Nr. 767, S. 31-33
- [842] Veith, M. et al.: JOT 47 (2007) 7, S. 16-19
- [843] Wagner, J.: JOT 47 (2007) 7, S. 20-22
- [844] Portala, F. et al.: Oberflaechen Polysurfaces 48 (2007) 3, S. 16-18
- [845] Buettel, O.: LABO 38 (2007) 3, S. 10-14
- [846] Selivanov, V. N.: Galvanotecnika i obrabotka poverchnosti 14 (2006) 2, S. 29-31
- [847] Wienbeck, H. et al.: Farbe & Lack 113 (2007) 8, S. 36-42
- [848] Anon.: JOT 47 (2007) 8, S. 52-57
- [849] Miousse, D.: Products Finishing 71 (2007) 8, S. 24-27
- [850] Anon.: Oberflaechen Polysurfaces 48 (2007) 3, S. 8-9
- [851] Destefani, J.: Products Finishing 71 (2007) 9, S. 42
- [852] Anon.: Products Finishing 71 (2007) 9, S. 30-33
- [853] Haack, J. et al.: SMM 108 (2007) 14/15, S. 68-71
- [854] Anon.: JOT 47 (2007) 8, S. 16-18
- [855] Hofmann, M. et al.: Oberflaechen Polysurfaces 48 (2007) 3, S. 6-7
- [856] Suchentrunk, R.: Galvanotechnik 98 (2007) 7, S. 1743-1748
- [857] Kaeszrnann, H.: Galvanotechnik 97 (2006) 12, S. 2912-2914
- [858] Westerkaemper et al.: Galvanotechnik 97 (2006) 7, S. 1662-1666

УДК 621.35 ;541.135

## Физико-механические и коррозионные свойства химических никель-медь-фосфорных покрытий

Бабяк С. И., Евграфов В.А., Моргунов А.В.,  
Скопинцев В.Д.

*Ключевые слова:* химические покрытия, сплав никель-медь-фосфор, коррозионные свойства, износостойкость

Изучены физико-механические характеристики (адгезия к стали, микротвердость, износостойкость) химических никель-фосфорных покрытий, содержащих небольшие количества меди (0,5-2%). Свежеосажденные покрытия по своим механическим свойствам не отличаются от традиционных химических никель-фосфорных покрытий, а после термообработки при температуре 600°C обладают повышенной износостойкостью. Показано также, что получаемые покрытия отличаются высокой декоративностью, низкой пористостью и стабильным составом и при ускоренных коррозионных испытаниях в подкисленных растворах хлоридов успешно противостоят коррозии.

## Physico-mechanical Properties and Corrosion Resistance of Electroless Nickel-Copper-Phosphorus Coatings

Babjak S.I., Evgrafov V.A., Morgunov A.V., Skopintsev V.D.

*Key words:* electroless coatings, Ni-Cu-P alloy, corrosion resistance, wear resistance

Physico-mechanical characteristics (adhesion to steel, microhardness and wear resistance) of electroless nickel-phosphorus coatings containing small admixtures of copper (0,5-2%) were studied. Coatings of various composition, thickness and operating conditions were tested. Corrosion tests in 3%-ig NaCl at pH 3 were performed during 720 hrs. A correlation between the electrode potential measured immediately after the immersion of a specimen in NaCl solution and a mass loss has been found (Fig.1). Specimens with coatings 12.5 to 18  $\mu\text{m}$  thick and well-developed structural defects had initial corrosion potential equal to  $-340 \div 260$  mV (curve 1, Fig.2) and mass loss was controlled by the corrosion process of steel which took place in the pores of the coating. Coatings 15 to 23  $\mu\text{m}$  thick which had a closed-pore system have shown initial corrosion potential of  $300 \div 330$  mV (curve 2, Fig.2) and this potential shifted slowly towards more negative values. Specimens at least 20  $\mu\text{m}$  thick and the structure free of defects had initial corrosion potential varying from  $-200$  to  $-300$  mV (curve 3, Fig.2) and gradually becoming more negative, although it had not reached a critical value of  $-350 \div -360$  mV. Thus mass loss observed characterized the corrosion of the coating itself. Introduction of copper up to 1,5% into the coating re-

sulted in a shift of corrosion potential to positive side up to  $-160 \div -270$  mV and in a reduction in the mass loss (Fig.3), however higher content of copper accelerated corrosion process. Higher corrosion resistance was observed if phosphorous content was increased up to 8,5% (Fig.4). Ni-Cu-P specimens subjected to heat-treatment had more negative initial corrosion potential and lower corrosion rate in comparison with those without thermal treatment (curve 1, Fig.5).

Some specimens with coating thickness 14-16  $\mu\text{m}$  had shown intensive corrosion (curve 2, Fig.5). There was no correlation between the corrosion rate of specimens after thermal treatment and the composition of the coatings (Fig.6). Specimens after thermal treatment stored in buffer solutions with weak-acid and weak-alkaline media for 3400 hrs had shown satisfactory corrosion resistance (Table 1), while rising pH from 4 to 10 reduced corrosion losses. Thermal treatment resulted in a hardness increase from  $4 \div 4,5$  MPa up to  $5,5 \div 6,5$  MPa (at 600°C). Maximum wear resistance was found for the coating after thermal treatment at 600°C. A conclusion was made that the introduction of copper up to 1,5% into electroless Ni-P coating improves appreciably their corrosion and physico-mechanical characteristics.

### Введение

Как было показано ранее [1,2], введение небольших количеств меди (0,5-2%) в химическое никель-фосфорное покрытие позволяет получать с высокой скоростью покрытия, отличающиеся улучшенной декоративностью и стабильностью состава. В настоящей работе исследованы физико-механические и коррозионные свойства таких покрытий непосредственно после осаждения, а также после дополнительной термообработки.

### Методика экспериментов

Покрытия осаждали на образцы из стали 3 площадью 8 см<sup>2</sup> при погружении в термостатируемую ячейку объемом 250 мл, заполненную раствором состава, моль/л (г/л): сульфат никеля 0,075-0,125 (21,075-35,125), сульфат меди 0-0,0016 (0-0,4), гипофосфит натрия 0,28-0,40 (29,68-42,4), малоновая кислота 0,10-0,20 (10,4-20,8), янтарная кислота 0,08-0,12 (9,44-14,16), аминоксусная кислота 0,07-0,25 (5,25-18,75), нитрат свинца  $6 \cdot 10^{-6}$ - $1,2 \cdot 10^{-5}$  (0,002-0,004). Осаждение вели при pH 5,4-6,6 и температуре 90°C в течение 1 часа. Предварительно образцы обезжировали и травили по стандартным методикам, применяемым в гальванотехнике. Толщину покрытий оценивали по увеличению массы образца в ходе осаждения, исходя из средней плотности покрытий 8,05 г/см<sup>3</sup>. Для определения количественного состава покрытий их стравливали в концентрированной азотной кислоте и затем в полученном растворе анализировали содержание фосфора в виде молибдатного комплекса спектрофотометрическим методом на приборе «Specord M-40», а содержание меди и свинца – методом атомно-адсорбционной спектроскопии на приборе «Квант 2А».

Для испытаний физико-механических свойств использовали покрытия толщиной 30±3 мкм. Для улучшения прочностных свойств покрытий их подвергали термообработке на воздухе в течение 1 часа при температуре 400 – 700 °С. Микротвердость определяли на поперечном шлифе покрытия с помощью прибора ПМТ-3 при нагрузке на индентор 50 г. Износ покрытий изучали на машине трения СМЦ-2 при скорости вращения 500 об/мин и общем количестве оборотов 300000. Контрольный образец в виде колодки, выполненной из чугуна или стали, прижимался к вращающемуся ролику диаметром 50 мм, изготовленному из углеродистой стали с нанесенным покрытием. Износ пары трения определяли весовым методом. Адгезию покрытия к стали оценивали методом изгиба плоского образца с покрытием.

Изучение коррозионной стойкости проводили для покрытий толщиной 14-24 мкм, полученных в электролитах различного состава. Для

оценки коррозионной стойкости определяли потерю массы образцов с покрытиями при выдержке в 3% растворе NaCl, подкисленном HCl до pH 3, в течение 720 часов. В ходе испытаний проводили измерение потенциала корродирующего образца относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода с помощью потенциостата П-5848 с последующим пересчетом на водородную шкалу. Кроме того, были проведены испытания образцов с покрытиями Ni-Cu-P в буферных растворах с pH 4, 6, 8 и 10 в течение 3400 часов. Пористость покрытий оценивали по появлению следов коррозии железа при погружении образцов в раствор состава (г/л): K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 10, NaCl 20.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

При ускоренных испытаниях образцов с покрытиями никель-фосфор и никель-медь-фосфор в подкисленных хлоридных растворах обнаружено, что коррозия носит ярко выраженный локальный характер и сопровождается постепенным образованием точек (питтинга), а в некоторых случаях – появлением в пораженных местах признаков коррозии стальной основы (ржавчины).

Ускоренные коррозионные испытания выявили четкую корреляцию между потенциалом коррозии образца с покрытием и потерей его массы (рис.1). Смещение потенциала коррозии образца в сторону отрицательных значений приводило к резкому возрастанию скорости коррозии. По значению потенциала в момент погружения образца с покрытием в подкисленный раствор хлорида натрия (начального потенциала коррозии) можно прогнозировать его коррозионное поведение.

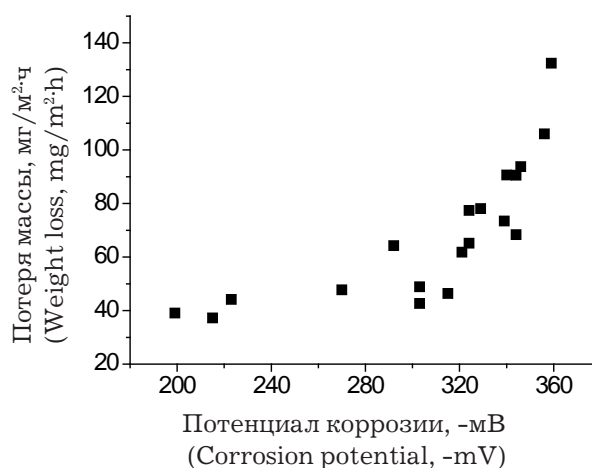


Рис.1. Зависимость потери массы стальных образцов с покрытием Ni-Cu-P от потенциала коррозии в растворе NaCl  
Fig.1. Weight loss of steel specimens with Ni-Cu-P coating vs corrosion potential in NaCl solution

У образцов с покрытиями Ni-Cu-P толщиной 12,5–18 мкм с развитыми дефектами структуры (порами) **начальный** потенциал коррозии составлял  $-340 \div -360$  мВ (рис.2, кривая 1); признаки коррозии стальной основы (ржавчина) проявились уже на 1-2 сутки после начала испытаний, коррозионный потенциал практически не изменялся в ходе испытаний, а потеря массы (после механического удаления продуктов коррозии) характеризовала в большей степени протекающую по порам коррозию стали, нежели покрытия.

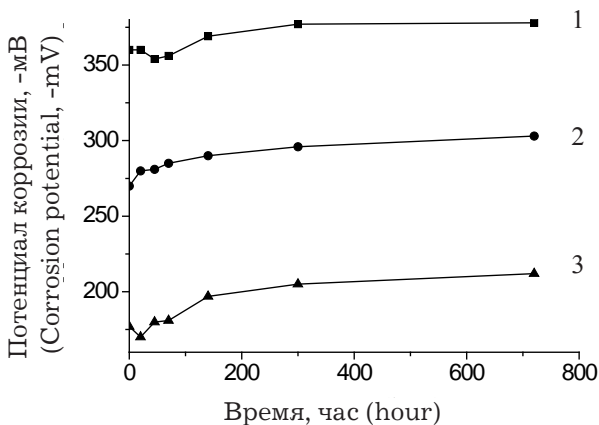


Рис.2. Изменение потенциала образца с Ni-Cu-P покрытием в процессе обработки в растворе NaCl. Толщина покрытия: 1. - 12,5-18 мкм; 2. - 15-23 мкм; 3. > 20 мкм.

Fig.2. Dependence of corrosion potential on the duration of treatment in NaCl solution.

Ni-Cu-P coating thickness: 1. - 12,5-18  $\mu\text{m}$ ; 2. - 15-23  $\mu\text{m}$ ; 3. > 20  $\mu\text{m}$

У образцов с покрытиями толщиной 15–23 мкм, имеющих сформированную систему закрытых пор, **начальный** потенциал коррозии составлял  $-270 \div -280$  мВ (рис.2, кривая 2) и по мере продвижения коррозионного процесса по порам вглубь покрытия он медленно смещался в сторону более отрицательных значений, что сопровождалось небольшим снижением массы образца. Однако при достижении значений потенциала  $-350 \div -360$  мВ начиналась коррозия стали.

У образцов с покрытиями толщиной не менее 20 мкм и малодефектной структурой **начальный** потенциал коррозии составлял  $-175 \div -200$  мВ (рис.2, кривая 3), и в процессе испытаний его значение медленно смещалось в сторону более отрицательных значений, но не достигало критической величины  $-350 \div -360$  мВ. В этом случае коррозия стальной основы не наблюдалась, а убыль массы образца характеризовала скорость коррозии самого покрытия.

Введение в состав Ni-P-покрытия (толщина  $\sim 20$  мкм, содержание P $\sim 7,7\%$ ) меди и увеличение её содержания приводило к смещению потенциала коррозии в сторону менее отрицательных значений от  $\sim -320$  мВ до  $\sim -200$  мВ (рис.3 а) и к снижению потерь массы образца с покрытием с 61,7 до 37,3 мг/м<sup>2</sup>·ч (при 1,5% меди) (рис.3 б). Дальнейшее увеличение содержания меди в покрытии приводило к смещению потенциала в отрицательную сторону и увеличению скорости коррозии.

Коррозионная стойкость химических никель-фосфорных покрытий, содержащих  $\sim 0,7\%$  Cu (толщиной  $\sim 16$  мкм), с ростом содержания

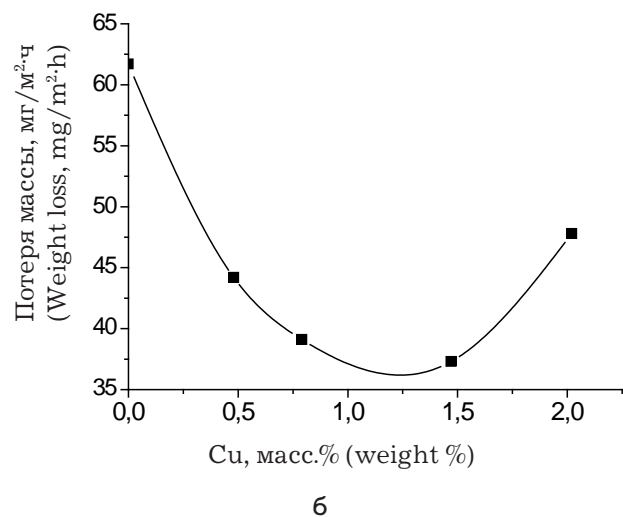
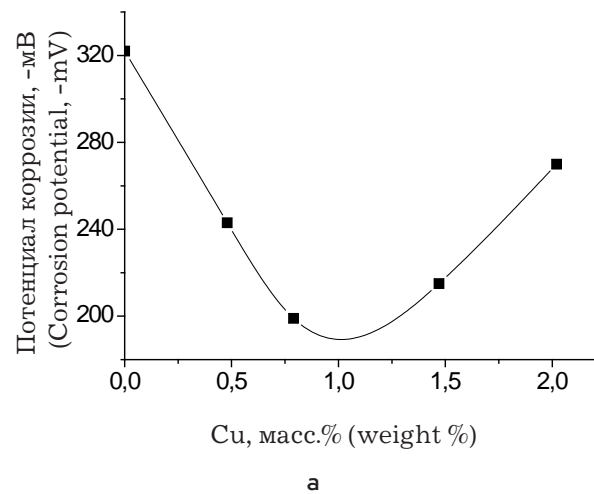


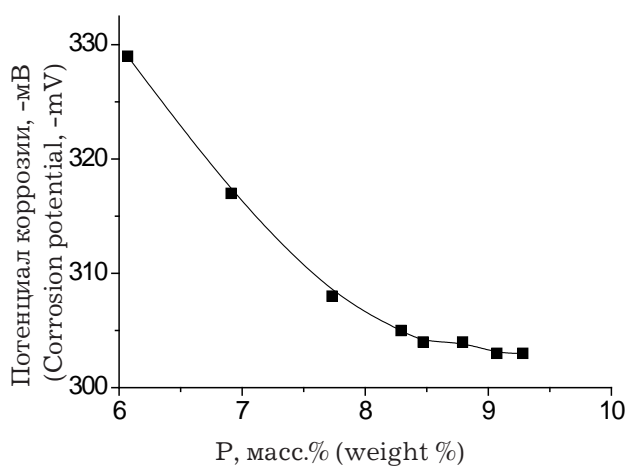
Рис.3. Влияние содержания меди в покрытии, не прошедшем термообработку, на потенциал (а) и потерю массы образца с покрытием при коррозии (б) в растворе NaCl.

Fig.3. Corrosion potential (a) and weight loss (б) in NaCl solution vs copper content in the deposit without heat treatment

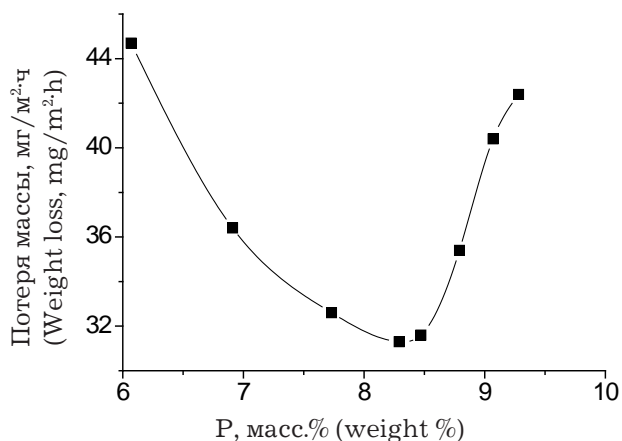


фосфора от 6,0 до ~ 9% повышалась и потенциал смещался в сторону менее отрицательных значений (рис.4). Однако наилучшие результаты были получены, когда в покрытие дополнительно вводили до 1,5% меди при сохранении 7-8% фосфора.

Необходимо отметить, что увеличение содержания меди в покрытии до 1,5% практически не влияло на включение в покрытие фосфора, однако дальнейшее введение меди в покрытие снижало содержание в нем фосфора, что приводило к повышению скорости коррозии.



a



б

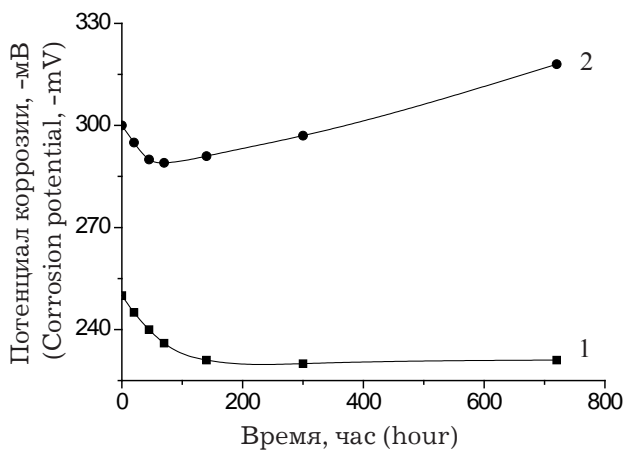
**Рис.4.** Влияние содержания фосфора в покрытии, не прошедшем термообработку, на потенциал (а) и потерю массы образца с покрытием (б) при коррозии в растворе NaCl.

**Fig.4.** Corrosion potential (a) and weight loss (б) in NaCl solution vs phosphorus content in the deposit without heat treatment

По-видимому, механизм коррозии покрытия в процессе ускоренных испытаний не претерпевает принципиальных изменений при введении в покрытие до 1,5% меди, т.е. анодами служат устья пор, а катодами – поверхностный слой никелевого сплава. Дополнительным препятствием на пути коррозионного процесса служит слоистость покрытия, поскольку слои с различным содержанием фосфора и меди должны создавать микрогальванические элементы, задерживающие развитие очага коррозии. Повышение коррозионной стойкости никель-фосфорных покрытий при легировании их небольшим количеством меди можно объяснить следующими факторами: 1) повышением термодинамической устойчивости материала покрытия за счет введения менее активного компонента – меди; 2) снижением количества дефектов в покрытии (при толщине 10 мкм пористость никель-фосфорных покрытий составляла  $1,12 \pm 0,04$  точек/см<sup>2</sup>, а покрытий с добавкой 1,5% меди –  $0,6 \pm 0,03$  точек/см<sup>2</sup>); 3) затруднением катодного процесса выделения водорода на поверхности, обогащенной медью – металлом с достаточно высоким перенапряжением выделения водорода.

Термическая обработка покрытий способствовала повышению их коррозионной стойкости, причем, так же, как и для никель-фосфорных покрытий, наиболее эффективно противостояли коррозии покрытия после термообработки при 600°C. Однако в коррозионном поведении термообработанных образцов можно отметить существенные отличия. **Начальный** потенциал коррозии образцов с термообработанными покрытиями Ni-Cu-P располагался в области ~ 250 мВ, т.е. был более отрицателен, чем потенциал покрытий, не прошедших термообработку (рис.5, кривая 1). В процессе испытаний потенциал начинал смещаться, сначала резко, затем медленнее, в сторону менее отрицательных значений; этот эффект составлял от 20 до 130 мВ для разных покрытий толщиной 20-25 мкм, продолжался от 3 суток до завершения испытаний и сопровождался минимальной потерей массы. Для части образцов толщиной 14-16 мкм (рис.5, кривая 2) после достижения некоторого наименее отрицательного значения отмечено смещение потенциала в обратном направлении – в сторону более отрицательных значений; эти образцы показали наибольшую потерю массы. Особенно сильно корродировали образцы, чей потенциал достигал области  $-330 \div -360$  мВ. При этом не обнаружено корреляции между начальной величиной потенциала коррозии термообработанных образцов и их коррозионной стойкостью.

Необходимо отметить, что число очагов коррозии (точек) на термообработанных образцах покрытий существенно меньше, чем на образцах, не подвергнутых термообработке, что можно свя-



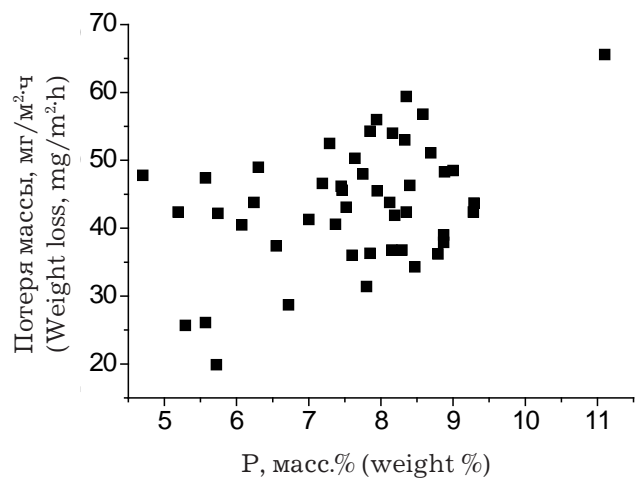
**Рис. 5.** Изменение потенциала термообработанного образца с покрытием Ni-P-Cu в процессе испытаний в растворе NaCl: 1. - толщина покрытия 20-25 мкм; 2. - толщина покрытия 14-16 мкм.

**Fig. 5.** Dependence of corrosion potential of specimen with coating after heat treatment on the duration of treatment in NaCl solution: 1. - coating thickness 20-25  $\mu\text{m}$ ; 2. - coating thickness 14-16  $\mu\text{m}$

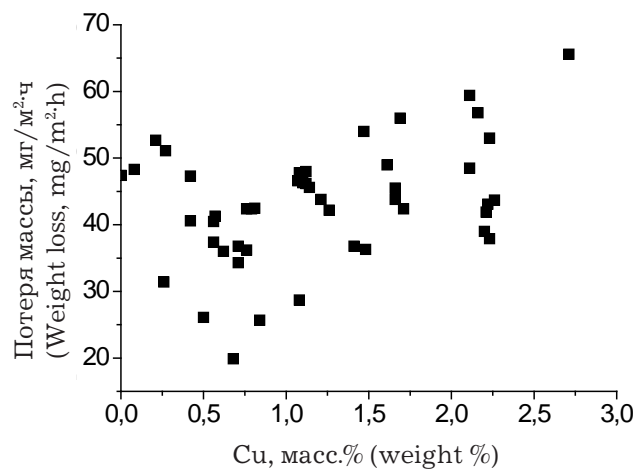
зять с появлением дополнительного защитного слоя в ходе термообработки. Однако никакой корреляции между снижением массы образца в ходе термообработки и его коррозионным поведением не обнаружено; по-видимому, решающую роль в коррозионном поведении поверхностного слоя играет не его толщина, а состав.

Убыль массы в ходе испытаний термообработанных покрытий, полученных в различных условиях, составила от 19,9 до 64,3  $\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$  (в среднем 45,2  $\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ ), а для химического никель-фосфорного покрытия – 45,6  $\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ . Наибольшую коррозионную стойкость в условиях ускоренных испытаний показали термообработанные покрытия, полученные из электролита с высоким содержанием никелевого малонатного комплекса и пониженным содержанием гипофосфита и соли меди. Эти покрытия содержали 5,3 – 6,8 % фосфора и 0,5 – 1,2% меди. Однако четкая корреляция между скоростью коррозии термообработанных покрытий и их составом, отмеченная для покрытий, не прошедших термообработку, для осадков после термической обработки отсутствовала (рис.6). Очевидно, средние показатели содержания компонентов сплава по всей толщине покрытия не могут определять его коррозионное поведение; решающая роль принадлежит содержанию легирующих элементов в поверхностном слое покрытия, которое определяет количество очагов коррозии и скорость их развития.

Обнаруженные отличия в закономерностях коррозии никель-медь-фосфорных покрытий до и



а



б

**Рис. 6.** Зависимость потери массы термообработанных образцов с покрытием Ni-P-Cu от содержания в нем фосфора (а) и меди (б).

**Fig. 6.** Weight loss of coatings after heat treatment vs phosphorus content (a) and copper content (b)

после термообработки свидетельствуют о различиях в механизме коррозионного процесса.

Поверхностная пленка является неудовлетворительным катодным материалом, поэтому роль катодов могут выполнять: 1) включения металлоподобного фосфида никеля, оформившиеся в виде отдельной фазы при термической обработке покрытия; поскольку в этом случае выделение водорода на катодных участках происходит в порах покрытия, малая площадь катодных участков и затрудненный отвод водорода из глубины пор может препятствовать дальнейшему проникновению агрессивной среды и служить причиной смещения потенциала в отрицательную область и

замедленного протекания коррозии; 2) отдельные участки никелевой поверхности, что наиболее вероятно в тех случаях, когда поверхностный слой обеднен фосфором, и фосфидов образуется мало; коррозионный процесс в такой короткозамкнутой системе обычно протекает при незначительной разности потенциалов между катодными и анодными участками и с низкой скоростью.

При длительной выдержке (3400 часов) в буферных растворах со слабокислой и слабощелочной средами термообработанные покрытия также показали большую коррозионную стойкость (табл.1), причем увеличение pH с 4 до 10 способствовало снижению коррозионных потерь.

Изменения в структуре покрытий, протекающие при их термической обработке, отражаются и на их механических характеристиках. Как показали наши исследования, термообработка при 400-600°C увеличивает твердость покрытия с 4÷4,5 МПа до 5,5 ÷ 6,5 МПа (при 600°C).

Однако максимальная износостойкость (как и в случае никель-фосфорных покрытий [3]) найдена у покрытий, термообработанных при 600°C (табл.2). При этом увеличение нагрузки в небольшой степени сказывается на износе покрытия, хотя износ стали и чугуна увеличивается в несколько раз. Износ покрытий без добавки меди также невелик, однако при этом отмечен повышенный износ контртела. По-видимому, основной механизм защиты от износа полученных покрытий, так же, как и никель-фосфорных покрытий, состоит в том, что разрушающую нагрузку воспринимают твердые включения фосфида никеля, распределенные в мягкой никелевой матрице. Не исключено также, что высокая износостойкость покрытий никель-фосфор-медь связана с явлением избирательного переноса, когда более мягкая медь играет роль смазки в процессе трения. В пользу этого механизма говорит тот факт, что на поверхности контртела отмечено появление следовых количеств меди.

**Таблица 1.** Коррозионная стойкость покрытий при длительных испытаниях в буферных растворах.

**Table 1.** Corrosion resistance of coatings at long testing in buffer solution

pH буферного раствора pH of buffer solution	Потеря массы образца с покрытием, мг/м <sup>2</sup> ·ч Weight loss of samples with coating, mg/m <sup>2</sup> ·hr	
	без термообработки without heat treatment	с термообработкой with heat treatment
4	23,2	8,66
6	18,8	4,56
8	1,65	1,45
10	0,97	0,24

**Таблица 2.** Износостойкость пары трения в ускоренных испытаниях.

**Table 2.** Wear resistance of friction couple at accelerated testing

Нагрузка, кгс Load, kg	Износ в масле М10Г-2, г Abrasive wear in oil, g		Износ в дизельном топливе, г Abrasive wear in diesel oil, g	
	Ролик-Ni-P-Cu Wheel-Ni-P-Cu	Контртело-чугун СЧ18 Counterface-cast iron	Ролик-Ni-P-Cu Wheel-Ni-P-Cu	Контртело -сталь 45HRC55 Counterface - steel 45HRC55
20	0,05	0,002	0,003	0,001
40	0,045	0,002	0,0035	0,002
60	0,045	0,018	0,004	0,001
80	0,04	0,002	0,0047	0,001
100	0,04	0,0025	0,0025	0,001
120	0,05	0,0028	0,0025	0,0015
140	0,05	0,0029	0,003	0,004
160	0,05	0,0029	0,004	0,004
180	0,06	0,003	0,004	0,004

При изгибе плоских образцов с покрытиями толщиной от 5 до 30 мкм до излома отслаивания покрытия не наблюдалось. Покрытие обладает хорошей адгезией к стали, которая, по-видимому, еще более возрастает в процессе термообработки детали с покрытием вследствие взаимной диффузии металлов основы и покрытия.

Введение меди в состав химического никель-фосфорного покрытия заметно улучшало блеск покрытия. Осаждение покрытий никель-медь-фосфор на предварительно подготовленной стальной основе сохраняет исходный блеск поверхности даже при толщине свыше 30 мкм.

Таким образом, полученные химические никель-фосфорные покрытия, легированные медью, превосходят по своим коррозионным и физико-механическим характеристикам традиционные химические покрытия никель-фосфор.

#### **Литература**

1. Старых С.Э., Скопинцев В.Д., Моргунов А.В.. Совместное осаждение никеля, фосфора и меди из кислых растворов гипофосфитом // Доклады ТСХА.– 2006. – Вып. 278 – С.589-593.

2. Моргунов А.В., Скопинцев В.Д.. Осаждение химических никель-медь-фосфорных покрытий с пониженным содержанием меди // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2008. – Том XVI, №3. – С.30-34.

3. Горбунова К.М., Иванов М.В. Химические методы осаждения металлов (химическое никелирование и кобальтирование) // Гальванотехника. – М.: Металлургия, 1987. – С.365-390.

*Московский государственный  
медико-стоматологический университет  
\*Российский государственный аграрный университет –  
Московская сельскохозяйственная академия им. К.А.Тимирязева  
\*Московский государственный университет  
природообустройства*

*\*Moscow State University of Medicine and  
Dentistry  
\*Russian State Agrarian University – Moscow  
Agricultural Academy named K.A.Timiryasev  
\*Moscow State University of environmental  
engineering*

УДК 621.7.029:621.794.62

## Чёрное хромирование цинка и его сплавов с последующей финишной обработкой в пассивационном растворе на основе трехвалентного хрома

**Дингверт Б.**

*Ключевые слова: хромирование; хромирование; финишная обработка; пассивирующие растворы; цинковые покрытия; наполнители*

Описаны результаты исследования и усовершенствования раствора на основе трехвалентного хрома, применяемого для финишной обработки предварительно хромированных покрытий цинком и его сплавами. Финишная обработка приводит к укреплению первого пассивационного хромитного покрытия слоем на основе трехвалентного хрома с  $\mu$ -фосфатной мостиковой связью, состав которого близок к составу первого пассивационного слоя. Кроме главной цели, т.е. замены шестивалентного хрома трехвалентным, состав новой композиции обеспечил получение покрытия достаточно

красивого внешнего вида и с высокой коррозионной стойкостью. Разработанный процесс финишной обработки по сути является нанесением второго слоя конверсионного покрытия и поэтому применим на стандартном гальваническом оборудовании. Характеристики трения нового покрытия такие же, как и покрытия, полученного в растворах шестивалентного хромирования. Новый процесс для финишной обработки покрытия Tridur Finish 300 можно применять на конверсионных покрытиях на основе трехвалентного хрома, особенно на черных хромитных покрытиях на цинке, цинк-железе или цинк-никеле.

## The Second Conversion Coating – Final Finishing Black Passivates with Trivalent Chromium Based Post-dip Solutions

**Dingwerth B.**

*Key words: chromate conversion coating; chromiting; final finishing; sealers; zinc and zinc alloys coatings*

The development of a trivalent chromium-based post-dip solution has been demonstrated. The post-dip solution does not act like a sealer but reinforces the trivalent-chromium based conversion coating with a  $\mu$ -phosphate-bridged chromium(III) layer, bearing a similar constitution like the passivate layer. During development additionally to the obvious step of substituting hexavalent with trivalent chromium, several efforts were necessary to adjust the formulation to meet both, the requirements on decorative appearance as well as on corrosion protection. The goal to develop a post treatment process, that is mainly a second conversion coating and therefore can easily be applied in normal plating equipment, was successfully achieved with an elaborated additive system. This system governs the deposition process in the background without significantly changing the basic layer's composition. The corrosion protection properties of surfaces treated with Tridur Finish

300 are found to be excellent but slightly lower than those found with surfaces treated with film building polymer based sealers. The friction behaviour is essentially the same like that known from hexavalent chromates. The new final finish process Tridur Finish 300 can be applied to trivalent chromium based conversion coatings, particularly those from black passivates applied upon zinc, zinc-iron and zinc-nickel in both, rack as well as barrel application. While satisfying the raised decorative demands issued when switching to trivalent conversion coatings the new process achieves the corrosion protection demands of the automotive industry concerning non-sealed black passivated zinc-nickel in both, rack as well as barrel application. While satisfying the raised decorative demands issued when switching to trivalent conversion coatings the new process achieves the corrosion protection demands of the automotive industry concerning non-sealed black passivated surfaces.

### Введение

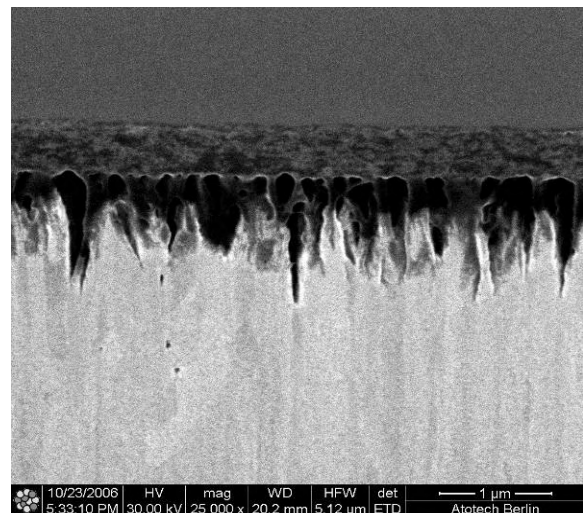
Растворы на основе шестивалентного хрома успешно применяли для получения коррозионно-стойких конверсионных хроматных покрытий уже в тридцатых годах прошлого века [1]. Конверсионные покрытия на основе Cr(III) начали применять в 1951 г. [2]. Их появление в промышленности было ускорено жесткими требованиями Европейской директивы End-Of-Life-Vehicle (ELV) 2000/53/EC [3], действующей с июля 2007. Директивы RoHS [4] и WEEE [5] также запрещают присутствие Cr(VI) в металлических покрытиях электрического и электронного оборудования. В связи с этим за последнее время применение шестивалентного хрома было сильно ограничено.

За прошедшие годы появилось ещё много документов, запрещающих применение Cr(VI). Наряду с этим, появилось много публикаций о применении пассивации на основе трехвалентного хрома. Часто упоминалось, что эти системы не хуже, чем старые на основе шестивалентного хрома, но основаны на экологичном Cr(III), приносящем меньше вреда экосистеме. Хромитные растворы на основе Cr(III) также называют пассивирующими растворами, однако при их применении возникает больше сложностей. В частности, надо постоянно следить за концентрацией раствора, загрязнением его посторонними металлами, а самое главное – за pH раствора.

Одновременно с появлением новой технологии пассивирования без шестивалентного хрома менялись и требования в спецификациях декоративных и особенно стойких к коррозии покрытиях. Для выполнения повышенных требований часто приходилось применять наполнители, особенно на черных хромитных покрытиях (на основе Cr(III)). Наполнители – это полимерные растворы, или дисперсии, или растворы силикатов, которые при высыхании образуют пленку из органического или неорганического полимера на поверхности конверсионного слоя (рис. 1). Структура слоя наполнителя значительно отличается от структуры конверсионного покрытия. Вместе с конверсионным покрытием на основе Cr(III) слой наполнителя становится очень надежным барьером, предотвращающим коррозию цинка.

Наполнители позволяют не только обеспечить отличную коррозионную стойкость покрытия, но и гарантируют хороший внешний вид. К тому же, применение наполнителей позволило значительно уменьшить широкий разброс коэффициентов трения покрытий.

Несмотря на множество прекрасных свойств, наполнители на основе полимеров не везде применимы. Для обеспечения коррозионной



**Рис. 1.** FIB поперечное сечение, СЭМ изображение слоя наполнителя на пассивированной поверхности цинкового покрытия (Protolux 3000 с Tridur Zn H1, Corrosil Plus 501).  
**Fig. 1.** FIB crosssection, SEM image of a sealer layer on top of a black passivated zinc layer (Protolux 3000 with Tridur Zn H1, Corrosil Plus 501)

стойкости и хорошего внешнего вида покрытия требуются и альтернативные решения.

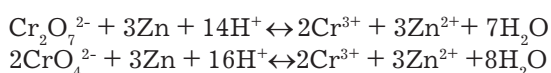
Черные конверсионные покрытия сегодня не обеспечивают достаточной коррозионной стойкости без дополнительной финишной обработки поверхности. Финишное покрытие должно быть такой же структуры как и предыдущий конверсионный слой. Эта идея уже не новая. Растворы финишной обработки на основе шестивалентного хрома уже давно применяли для финишной обработки черных хроматных конверсионных покрытий на основе Cr(VI), особенно на поверхности черного покрытия сплавом цинк-железо. В растворах финишной обработки в качестве источника Cr(VI) чаще всего применялся бихромат натрия в разбавленном кислом растворе.

Запрет на применение шестивалентного хрома, естественно, должен был привести к разработке растворов финишной обработки на основе трехвалентного хрома. Однако простой переход от шестивалентного хрома к соединениям на основе трехвалентного хрома не обеспечил получение финишного покрытия требуемого качества ни по коррозионной стойкости, ни по внешнему виду. Как и в случае с переходом пассивирующих растворов от хроматов к хромитам, экспертам пришлось думать, как упростить сложный процесс применения растворов финишной обработки нового поколения на основе Cr(III). Atotech приложил много усилий для решения этой проблемы.

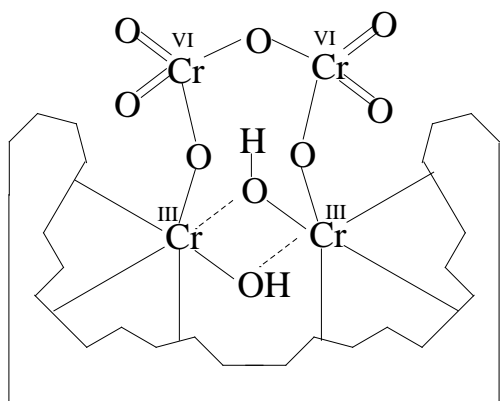
Результат продолжительных опытов и усилий – разработка раствора финишной обработки на основе трехвалентного хрома Tridur Finish 300, предназначенного для дополнительного пассивирования хромированных покрытий цинком и сплавами цинк-железо и цинк-никель.

**Конверсионные слои: механизм формирования, структура и свойства  
Хроматные конверсионные покрытия**

При нанесении хроматных конверсионных покрытий (ХКП) на поверхность цинка из кислых электролитов шестивалентный хром восстанавливается до трехвалентного. Во время этой реакции потребляются ионы водорода:



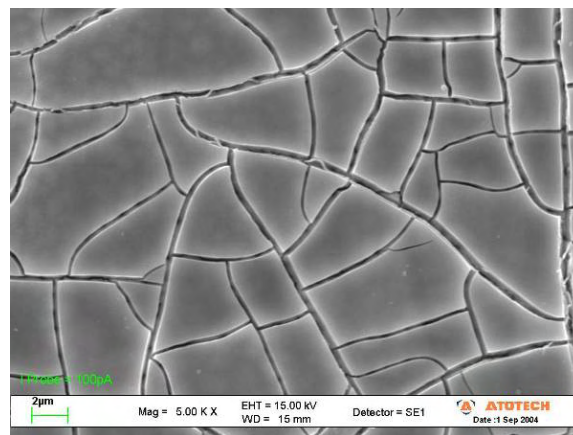
В результате потребления ионов водорода значение рН в приповерхностном слое цинкового покрытия повышается. В щелочной среде генерированные соединения Cr(III) гидролизуются, образуя μ-оксо-мостиковой связью соединенные полициклические комплексы хрома [6]. На поверхности этих полициклических слоев комплексов хрома адсорбируются соединения Cr(VI) из раствора и образуют хроматное конверсионное покрытие [7] (Рис. 2).



**Рис. 2.** Структура ХКП, осажденного из раствора на основе шестивалентного хрома (твердая структура указывает на присутствие полимера хрома-олата).

**Fig. 2.** Structure of CCCs from hexavalent chromium solutions (the solid structure indicates further chromium-olate polymer)

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) поверхности типичного желтого хроматного слоя на поверхности цинка обычно показывает, что поверхность конверсионного слоя имеет трещины с «грязным шламом» (Рис. 3).



**Рис. 3.** Микрофотография черной хроматной плёнки (СЭМ) на покрытии цинк-никель. Видна типичная структура «трещин с грязным шламом».

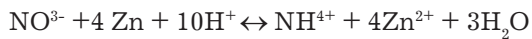
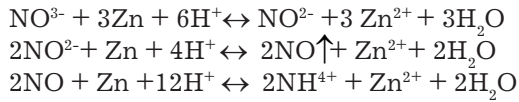
**Fig. 3.** Surface SEM-image of zinc-nickel with a black hexavalent chromate applied. Notice the typical “mud crack structure” visible

В свою очередь черные конверсионные хроматные покрытия делятся на две группы – для цинковых покрытий и для покрытий сплавами цинка. В черных конверсионных покрытиях на цинковой поверхности в качестве черного пигмента применяются соединения серебра. Серебро находится в растворе в форме нитрата серебра. Первые признаки белой коррозии на поверхности желтого (радужного) хроматного покрытия обычно появляются после 240 - 500 ч в камере нейтрального солевого тумана [8] (в соответствии с ISO 9227). Коррозионная стойкость черных хроматных покрытий значительно хуже желтых при примерно одинаковой толщине. Причиной пониженной коррозионной стойкости черных хроматных покрытий может быть наличие частиц серебра в хроматном слое и на поверхности покрытия цинка. Как известно, при контакте цинка с более благородным металлом скорость коррозии цинка увеличивается.

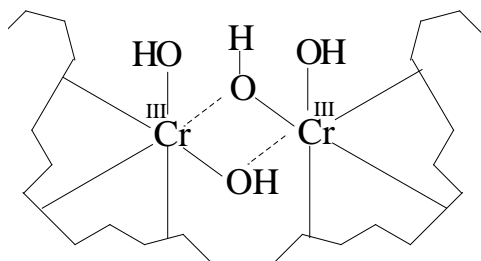
К другой категории относятся черные хроматные покрытия на покрытиях сплавами, например, цинк-никель, цинк-кобальт или цинк-железо. Черный пигмент в хроматных слоях на этих сплавах состоит из соединений железа, никеля или кобальта, а также из оксидов этих металлов, образующихся в результате растворения цинка в кислом растворе. И, хотя эти металлы тоже имеют более положительный потенциал, чем цинк, однако разность потенциалов цинка и этих металлов меньше, чем у цинка и серебра. Это и является причиной более высокой коррозионной стойкости конверсионного хроматного покрытия на сплавах цинка.

### Конверсионные хромитные покрытия

В растворах пассивирования на основе Cr (III) роль оксиданта чаще всего выполняет нитрат, который восстанавливается до нитрита и затем до оксида азота (2) или аммиака [9]:



Во всех этих процессах участвуют (расходятся) ионы водорода. Именно по этой причине значение pH хромитных растворов приближается к значению, характерному для растворов на основе Cr(VI). Важную роль в формировании как хромитных, так и хроматных слоев играет лигандный обмен ионов на Cr(III). И, наконец, растворимые соединения Cr(III) в растворах хромитирования гидролизуются и образуют похожий, но обычно менее толстый конверсионный слой на поверхности цинка (Рис. 4).



**Рис. 4.** Схематический вид конверсионного слоя хрома, осажденного из растворов на основе Cr(III). Шестивалентный хром не адсорбируется на поверхности.  
**Fig. 4.** Model of chromium conversion layer from solutions of trivalent chromium. No hexavalent chromium is adsorbed to the surface

Более тонкий хромитный слой, не содержащий на поверхности адсорбированного Cr(VI), не обеспечивает такой коррозионной стойкости, какую обеспечивают хроматные покрытия.

Толстые хромитные покрытия представляют из себя прозрачные радужные слои толщиной до 300 нм [10]. Коррозионная стойкость таких слоев сравнима со стойкостью желтого хроматного покрытия, но черные покрытия сегодня такой коррозионной стойкостью не обладают. Черное покрытие, осажденное из раствора пассивирования на основе Cr(III), похоже на черный хромат. На поверхности цинка черный пигмент можно получить и из других переходных металлов, находящихся в ра-

бочем растворе. Покрытия цинк-никель или цинк-железо подвергаются чернению методом травления поверхности цинка. При этом на поверхности остаётся черный пигмент на основе железа или никеля. Конверсионное покрытие на основе Cr (III), образование которого описано выше, наращивают вместе с черными пигментами, однако толщина получаемого слоя обычно ограничена, что и является причиной его худшей коррозионной стойкости по сравнению с черными хроматными покрытиями. Без дополнительной обработки коррозионная стойкость черных хромитных покрытий на поверхности цинка или сплава цинка достигает только 24-48 ч в камере солевого тумана (ISO 9227). Новые исследования в области пигментирования конверсионного покрытия без применения благородных металлов (на цинковой основе), проведенные в компании «Atotech» позволили достичь более стабильного результата - 48 ч до появления белой коррозии. Однако требования автомобильной промышленности к черным хромитным покрытиям без наполнителей сегодня гораздо выше и удовлетворение этих требований без дополнительной финишной обработки просто невозможно.

В случае, когда применение наполнителей не желательно, альтернативой может быть конверсионный слой с дополнительным финишным покрытием на основе хрома похожей композиции.

### Замена Cr(VI) на Cr(III) в растворах финишной обработки

При разработке замены растворов на основе Cr(VI) выбор координационной сферы не вызывал затруднений. Выбор лигандов, подходящих для промышленных нужд, ограничился главным образом триоксидом хрома ( $\text{CrO}_3$ ), бихроматами ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) или хроматами ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ).

Переход от иона  $3d^0$  в Cr(VI) к иону  $3d^3$  в Cr(III) совершенно меняет его химическую активность. В противоположность Cr(VI) ионы трехвалентного хрома демонстрируют исключительно медленную кинетику реакции и являются слабым окислителем.

Главными критериями при выборе и оценке ионов и, соответственно, лигандов, подходящих для замены, явились внешний вид покрытия и его коррозионная стойкость. Требование, чтобы в составе финишного слоя были бы такие же компоненты, какие обычно бывают в составе конверсионного хромитного покрытия, значительно ограничивает выбор подходящих соединений. По сути дела выбор ограничивается несколькими переходными металлами с определенными комплексами ионов соответствующих лигандов. Правильный выбор комбинации добавок позволил в растворе финишной обработки получить однородный слой,





Рис. 5. Этапы разработки композиции раствора: левый - основной состав; средний - усовершенствованный состав композиции; правый - окончательный вариант Tridur Finish 300.

Fig. 5. Effect of fine tuning the solution's composition: left: Basic composition middle: Advanced composition right: Composition fine adjusted to final composition of Tridur Finish 300

равномерный по толщине и с ровной блестящей поверхностью, на которой почти отсутствуют следы подтеков (правая часть на рис. 5). В конечном варианте главным компонентом в координирующей части раствора является Cr(III).

Для определения оптимальных параметров процесса финишной обработки покрытия цинк-никель с черной пассивацией (Tridur ZnNi H1) меняли температуру, pH, концентрацию раствора и время выдержки в нём, а также продолжительность сушки, в то время как остальные параметры не менялись. На основании результатов исследований были найдены следующие оптимальные условия для финишной обработки покрытия, осажденного из раствора Tridur ZnNi H1: 20%-й раствор Tridur Finish 300 при pH 5.5 и температуре 45 °C, продолжительность обработки, которую меняли от 10 до 40 секунд, особого значения не имела, оптимальная температура сушки 70 – 90 °C в течение 10 минут.

Оценивали внешний вид покрытия и коррозионную стойкость. Электронномикроскопический полуколичественный анализ поверхности черного финишного покрытия на хромированном сплаве цинк-никель показал присутствие только элементов, характерных для пассивированных оцинкованных поверхностей (Рис. 6). Тот факт, что состав финишного покрытия очень похож на состав конверсионного хромитного покрытия, подтвердила и рентгеноспектроскопия профиля покрытия, осажденного с применением Tridur ZnNi H1 и с Tridur Finish 300 (20 % конц.). Поэтому осажденное из последнего состава финишное покрытие как бы добавило слой, который, судя по его составу, можно считать дополнительным конверсионным покрытием.

Для сравнения приведен спектр ЭДР анализа покрытия цинк-никель с черной пассивацией с наполнителем на основе органического полимера/силиката (Corrosil Plus 501) (Рис. 7). Видно, что со-

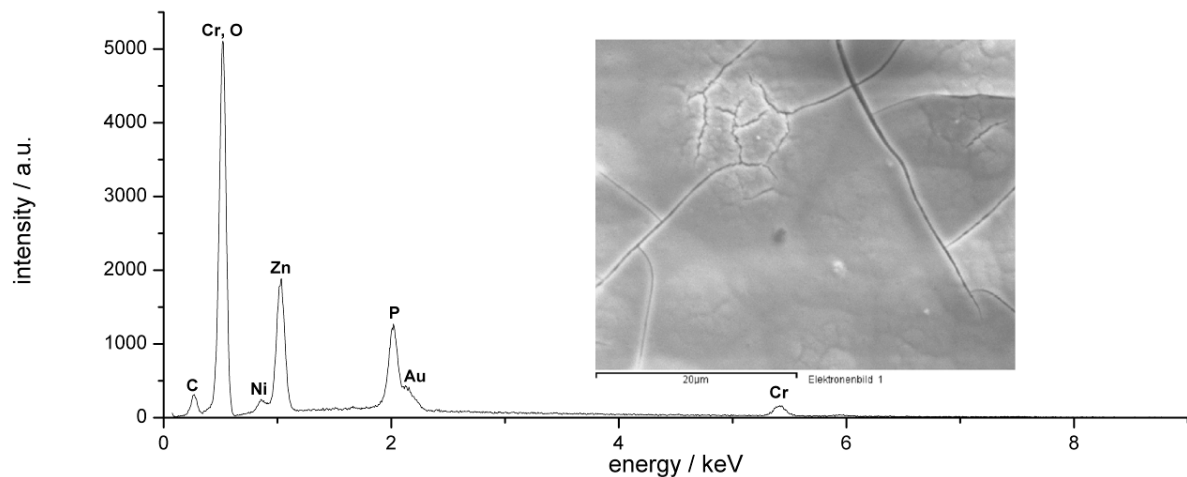
став этого слоя сильно отличается от хромитного покрытия с последующей финишной обработкой.

Повышенная концентрация углерода определена только на поверхности. Это результат адсорбции CO<sub>2</sub> из воздуха или загрязнения поверхности покрытия. Уже на глубине примерно 10 нм наблюдали значительный спад концентрации углерода, которая не очень менялась с глубиной. Составы финишного слоя и хромитного конверсионного покрытия оказались почти идентичными. Изменение концентрации никеля указывает на диффузионный переход между финишным слоем и хромитным покрытием. Из этого можно делать вывод, что толщина финишного слоя должна быть примерно 0,2 мкм.

Отсутствие острых переходов можно объяснить тем, что раствор финишной обработки проникает глубоко в хромитный слой, заполняя микропоры. Химическая активность как хромитного, так и финишного слоя, очень зависит от параметров процесса. Например, если осаждение покрытия происходит при повышенной температуре, это отразится на последующем процессе сушки, и Cr(III), находящийся в хромитном слое, будет реагировать с компонентами раствора финишной обработки, в результате чего будет образовываться более прочное конверсионное покрытие. На рис. 8 показан структурный состав такого покрытия.

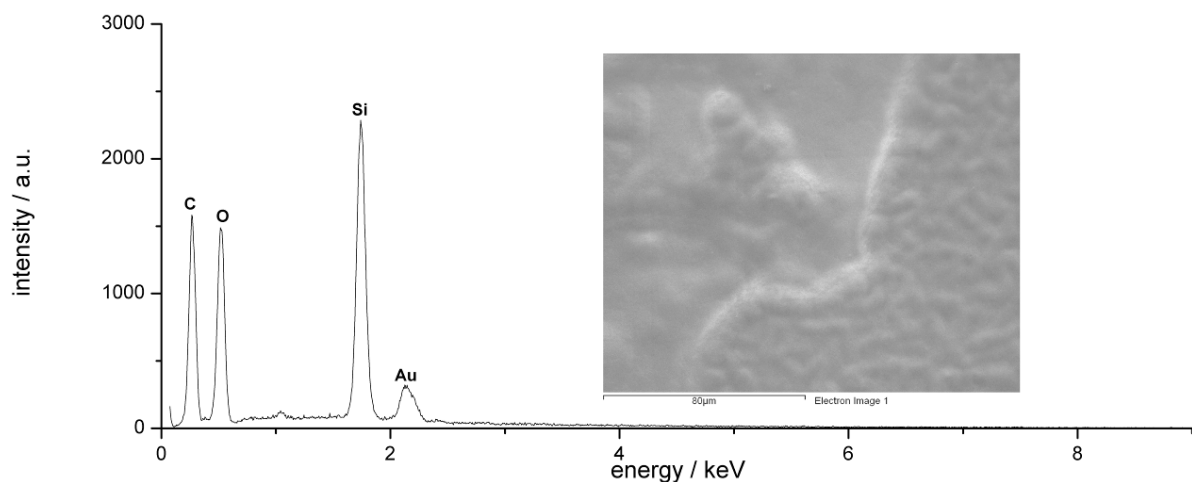
Полициклические соединения Cr(III) с  $\mu$ -фосфатными мостиками широко описаны в литературе [11,12,13] и вероятно именно от них зависит состав слоя финишной обработки.

Финишное покрытие Tridur Finish 300 и хромитное покрытие имеют очень похожий состав, разницу довольно трудно определить даже с помощью электронного микроскопа. На рис. 9 представлен полученный методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) вид поперечного сечения покрытия Tridur Finish 300 на поверхности покрытия цинк-никель (14 % никеля) с черной пассиваци-



**Рис. 6.** СЭМ/ЭДР (10 кВ) покрытия цинк-никель с черным хромированием (Reflectalloy ZNA, Tridur ZnNi H1) с финишной обработкой в растворе Tridur Finish 300 (20 % v/v, pH 5.5, 45 °С). В слое финишной обработки присутствуют элементы, которые обычно бывают в хромитных слоях. Наличие золота является результатом определенных операций при подготовке образца.

**Fig. 6.** SEM/EDX (10 kV) of black passivated zinc-nickel (Reflectalloy ZNA, Tridur ZnNi H1) with Tridur Finish 300 (20 % v/v, pH 5.5, 45 °C) applied. Only elements which are also commonly found in passivate layers are present with the post-dip applied. Gold is present due to sample preparation



**Рис. 7.** СЭМ/ЭДР (10 кВ) покрытия цинк-никель с черным (на основе Cr(III)) пассивированием (Reflectalloy ZNA, Tridur ZnNi H1) и наполнителем на основе полимера/силиката (Corrosil Plus 501). Наполнитель полностью изменил состав поверхностного слоя, в котором теперь преобладают кремний и углерод.

**Fig. 7.** SEM/EDX (10 kV) of black passivated zinc-nickel (Reflectalloy ZNA, Tridur ZnNi H1) with a polymer/silicate based sealer applied (Corrosil Plus 501). Application of the sealer totally changed the surface's composition which is now dominated by silicon and carbon

ей. Толщина чёрного хромитного слоя и финишного слоя составляет от 100 до 200 нанометров.

Как и ожидалось, во время финишной обработки были закупорены микротрещины на поверхности черного хроматного слоя на цинк-никелевом сплаве. Внешний вид финишного слоя соответствует внешнему виду хроматного слоя, полученного на покрытии цинк-никель в растворе шестивалентного хромирования (рис. 3). В обо-

их случаях на поверхности видны загрязненные трещины. Когда концентрация раствора финишной обработки превышает 200 мл/л, трещины явно увеличиваются (рис. 14). Это означает, что при повышенной концентрации раствора финишным слоем покрывается меньшая площадь поверхности. Повышенная концентрация раствора не обеспечила лучшей коррозионной стойкости.

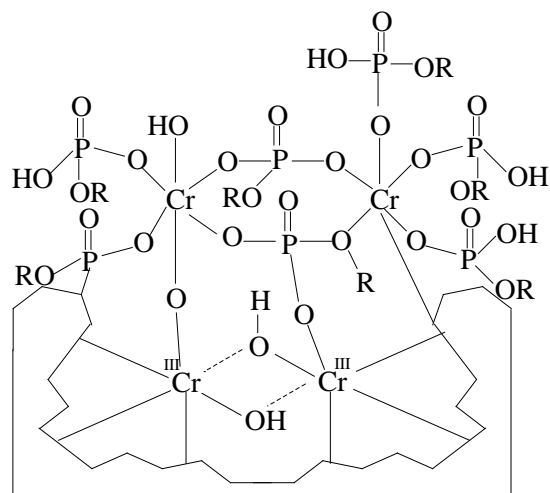


Рис. 8. Структура финишного слоя на основе Cr(III)-фосфатов, образованного на хромитном покрытии на основе Cr(III). R это H или органические осколки.

Fig. 8. Structural proposal for the chromium(III)-phosphates based post-dip layer deposited on the trivalent chromium based passivate. R is H or some organic rest

### Морфология слоя

Морфологию финишного слоя, осаждённого на сплаве цинк-никель с черным хромитным покрытием (Tridur ZnNi H), полученным из растворов Tridur Finish 300 разной концентрации, изучали методом СЭМ (Рис. 10 - 14).

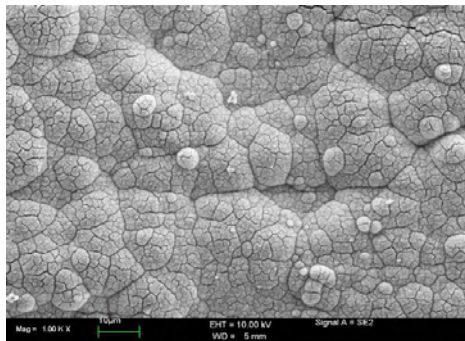


Рис. 10. Микроструктура покрытия сплавом цинк-никель с черной пассивацией (Tridur ZnNi H1) без финишной обработки.

Fig. 10. SEM micrograph of black passivated Zn/Ni alloy (Tridur ZnNi H1) without any further post-treatment

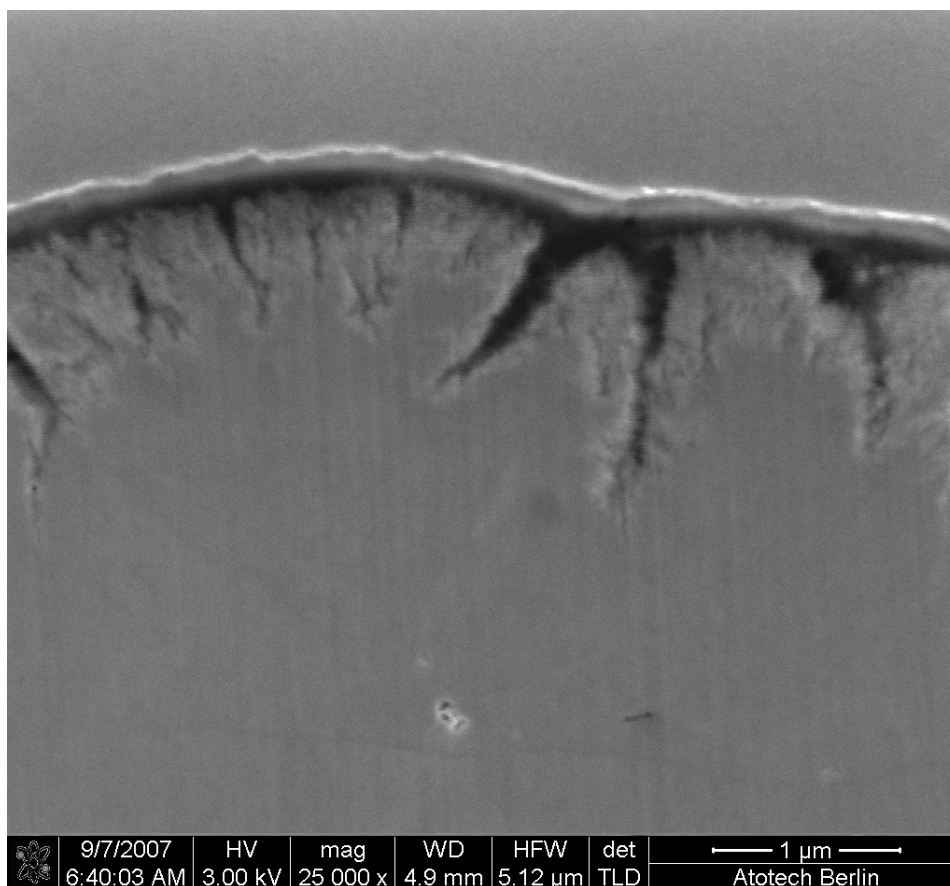
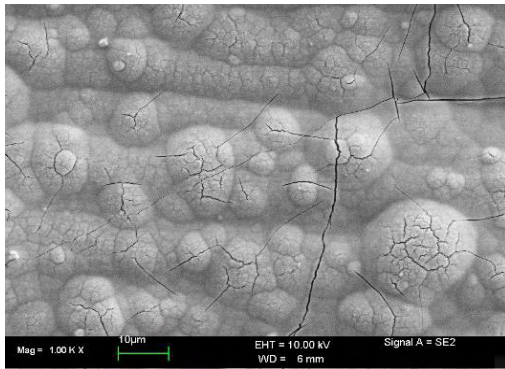


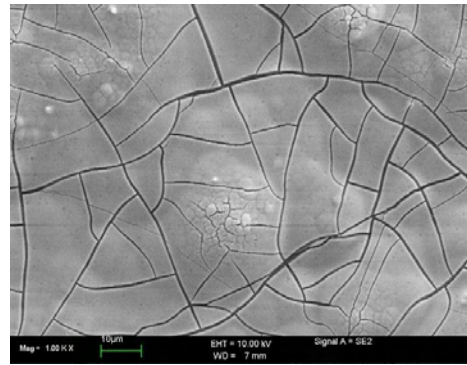
Рис. 9. FIB поперечное сечение, СЭМ изображение пассивированного покрытия цинк-никель, обработанного в растворе финишной обработки на основе трехвалентного хрома (Reflectalloy ZNA, Tridur ZnNi H1, Tridur Finish 300 10 % v/v, pH 5.5, 45 °C).

Fig. 9. FIB-cross section, SEM image of black passivated zinc-nickel with the final formulation of the trivalent chromium post-dip solution (Reflectalloy ZNA, Tridur ZnNi H1, Tridur Finish 300 10 % v/v, pH 5.5, 45 °C)



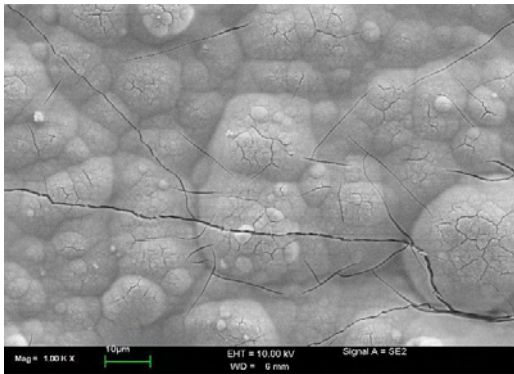
**Рис. 11.** Микроструктура покрытия сплавом цинк-никель с черной пассивацией (Tridur ZnNi H1) с финишной обработкой (1,8 г/л Cr, Tridur Finish 300 5 % v/v, pH 5.5, 45 °С, температура сушки 80 °С).

**Fig. 11.** SEM micrograph of black passivated Zn/Ni alloy (Tridur ZnNi H1) with post-dip (1,8 g/l Cr) applied (Tridur Finish 300 5 % v/v, pH 5.5, 45 °С, drying temp. 80 °С)



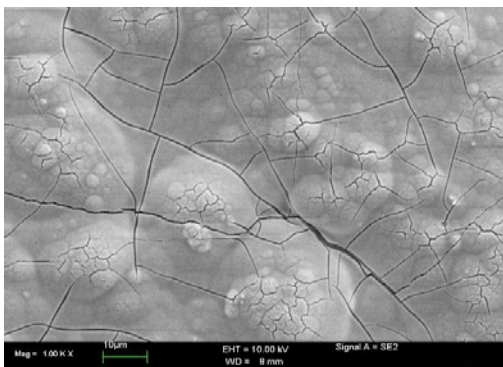
**Fig. 14.** Микроструктура покрытия цинк-никель с черной пассивацией (Tridur ZnNi H1) и с финишной обработкой (7,2 г/л Cr, Tridur Finish 300 30 % v/v, pH 5.5, 45 °С, температура сушки 80 °С).

**Fig. 14.** SEM micrograph of black passivated Zn/Ni alloy (Tridur ZnNi H1) with post-dip (7,2 g/l Cr) applied (Tridur Finish 300 30 % v/v, pH 5.5, 45 °С, drying temp. 80 °С)



**Рис. 12.** Микроструктура покрытия цинк-никель с черной пассивацией (Tridur ZnNi H1) и с финишной обработкой (3,6 г/л Cr, Tridur Finish 300 10 % v/v, pH 5.5, 45 °С, температура сушки 80 °С).

**Fig. 12.** SEM micrograph of black passivated Zn/Ni alloy (Tridur ZnNi H1) with post-dip (3,6 g/l Cr) applied (Tridur Finish 300 10 % v/v, pH 5.5, 45 °С, drying temp. 80 °С)



**Рис. 13.** Микроструктура покрытия цинк-никель с черной пассивацией (Tridur ZnNi H1) и с финишной обработкой (7,2 г/л Cr, Tridur Finish 300 20 % v/v, pH 5.5, 45 °С, температура сушки 80 °С).

**Fig. 13.** SEM micrograph of black passivated Zn/Ni alloy (Tridur ZnNi H1) with post-dip (7,2 g/l Cr) applied (Tridur Finish 300 20 % v/v, pH 5.5, 45 °С, drying temp. 80 °С)

### Коррозионная стойкость

Были проведены исследования коррозионной стойкости (в камере солевого тумана) покрытий цинк-никель с черной хромитной плёнкой после финишной обработки в растворах Tridur Finish 300 нескольких концентраций. Было установлено, что достаточную коррозионную стойкость покрытие приобретает при концентрации Tridur Finish 300 50 мл/л. При повышении концентрации до 100 – 300 мл/л заметного увеличения коррозионной стойкости не происходит. Однако качество покрытия лучше при концентрации 200 мл/л (20 %-й раствор). Близкие результаты получены и с покрытием цинк-железо (Tridur ZnFe H1) с последующим черным хромированием (Табл.1).

**Таблица 1.** Рабочие параметры и результаты коррозионной стойкости покрытий, полученных с применением финишной обработки Tridur Finish 300.

**Table 1.** Application parameter and corrosion results of the post-dip (Tridur Finish 300)

основа/ пассивация base layer/pas- sivate	Раствор после обработки Tridur Finish 300 Tridur Finish 300 post-dip solution			коррозионная стойкость corrosion protection (ISO 9227)
	конц. мл/л conc. ml/l	Т-ра temp. °С	pH	
Zn/ Tridur Zn H1	100	45 (40-50)	4,5 (4-5,5)	>72 ч до бк
Zn/Fe/ Tridur ZnFe H1	200	45 (40-50)	5,5 (5-6,5)	>240 ч до бк
Zn/Ni/ Tridur ZnNi H1	200	45 (40-50)	5,5 (5-6,5)	>300 ч до бк

Результаты тафелевского анализа полученных данных представлены в Таблице 2.

**Таблица 2.** Потенциал коррозии ( $E_{corr}$ ) и плотности тока ( $i_{corr}$ ) по методу Tafel. Потенциалы - относительно Ag/AgCl электрода сравнения (3M KCl).

**Table 2.** Corrosion potential ( $E_{corr}$ ) and current densities ( $i_{corr}$ ) from Tafel analysis. Potentials are referenced to a Ag/AgCl reference electrode (3M KCl)

Образец; Sample	$E_{корр.}, мВ;$ $E_{corr.}, mV$	$i_{корр.}, \mu A/cm^2;$ $i_{corr.}, \mu A/cm^2$
Черное пассивирование цинка без финишной обработки Black zinc passivate without final finish	-1059	89
Черное пассивирование цинка + Tridur Finish 300 Black zinc passivate + Tridur Finish 300	-1055	40
Черное пассивирование цинка + Corrosil Plus 501 Black zinc passivate + Corrosil Plus 501	-1050	16

Tridur Finish 300 применим на подвесочных и барабанных линиях. Характеристики раствора также одинаковы для обоих случаев и меняются только в зависимости от состава цинк-содержащего слоя покрытия. В определенных условиях могут потребоваться небольшие корректировки в зависимости от конкретных рабочих режимов.

Tridur Finish 300 не может заменить наполнителя, т.к. коррозионная стойкость, которую обеспечивает финишная обработка, несколько ниже, чем та, которую обеспечивает наполнитель, образующий пленку на основе дисперсии полимеров (напр., Corrosil Plus 501).

Для исследования коррозионной стойкости снимали поляризационные кривые в интервале  $\pm 50$  мВ относительно потенциала разомкнутой цепи. Образцы погружали в аэрированный раствор хлорида натрия 50 г/л, pH 7. После 3 мин., необходимых для достижения стационарного состояния, измеряли потенциал разомкнутой цепи (прц) и образец поляризовали относительно прц от -50 до +50 мВ при скорости развертки 5 мВ/с.

Эксперименты показали, что самая высокая сила тока, определяющая скорость коррозии, была зафиксирована на пассивированном покрытии. На пассивированном покрытии с последующей финишной обработкой она была меньше, а минимальное значение она приобретала на покрытии, обработанном полимерным наполнителем. К тому же, покрытие, обработанное наполнителем, с электрохимической точки является более благоприятным по сравнению с покрытием с финишной обработкой. Такую последовательность при обеспечении коррозионной стойкости покрытия

подтвердили и эксперименты в камере солевого тумана с образцами, обработанными с Tridur ZnNi H1, Tridur Finish 300 согласно требований DIN EN ISO 9227 (Табл. 3). На рис.15 показаны три стальные пластины, покрытые сплавом цинк-никель (14 % Ni, 8 мкм), с черным хромированием Tridur ZnNi H1 и финишной обработкой с Tridur Finish 300. Пластины после экспозиции в течение 1008 ч в камере нейтрального солевого тумана (DIN EN ISO 9227). После промывки и сушки на пластинах видны весьма незначительные следы коррозии цинка.

### Трибологические свойства

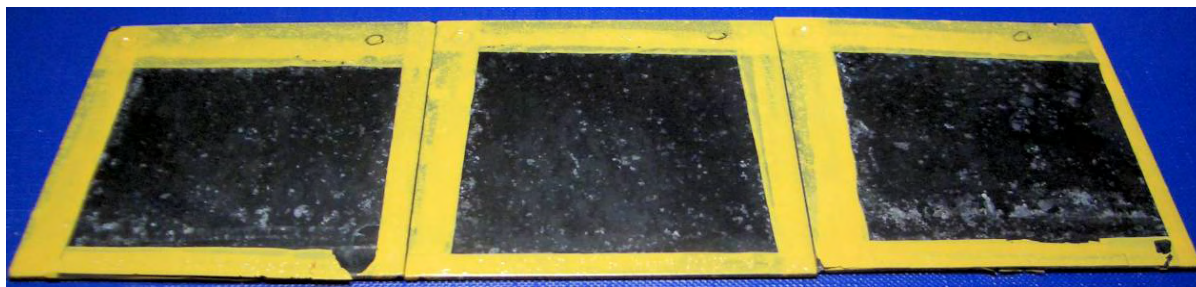
Изучали характеристики трения поверхности болтов M10x50 с шестигранной головкой категории 10.9 (шаг резьбы 1.50). Одна партия болтов была покрыта цинковым покрытием толщиной 8-10 мкм (Protolux 3000) с последующим хромированием в растворе Tridur Zn H, вторая партия покрыта сплавом цинк-никель (Reflectalloy ZNA) с последующим хромированием в растворе Tridur ZnNi H1. Для финишной обработки применяли Tridur Finish 300 (10 %-ный раствор для цинкового покрытия и 20 %-ный раствор для покрытия цинк-никель). Двенадцать образцов с цинковым покрытием и 20 болтов, покрытых сплавом цинк-никель, прошли испытания на Schatz Analyse 5413-4504 при скорости затягивания 30 мин-1, согласно требованиям стандарта DIN EN ISO 16047. Результаты представлены в Таблице 4. Более высокие результаты получены на покрытии цинк-никель. Оба покрытия – цинк и цинк-никель – показали такую же силу трения как и конверсионные покрытия на основе шестивалентного хрома (напр., черное или желтое хроматное покрытие) без дополнительной обработки наполнителем или смазкой.

**Таблица 3.** Минимальная коррозионная стойкость (испытания в нейтральном солевом тумане по требованиям ISO 9227) с покрытием цинк-никель с черной пассивацией (Tridur ZnNi H1) и разными финишными обработками.

**Table 3.** Minimum corrosion resistance in neutral salt spray testing (ISO 9227) with black passivated zinc-nickel (Tridur ZnNi H1) and different final finishes.

Финишная обработка Final finish	Часы до бел. коррозии Hours to wc
нет / только пассивирование none / passivate only	24-48
Tridur Finish 300 (20%) Tridur Finish 300 20% v/v	312
Corrosil Plus 501 BG* Corrosil Plus 501 BG*	432

\*органический наполнитель на основе полимера/силиката  
\*organic polymer /silicate based sealer



**Рис. 15.** Покрытия Zn/Ni (14 % Ni, 8  $\mu$ m) с черной пассивацией (Tridur ZnNi H1) и финишной обработкой с Tridur Finish 300 после 1008 ч в камере нейтрального солевого тумана (испытания согласно требований DIN EN ISO 9227). Нет значительных образований коррозии.

**Fig. 15.** Tridur Finish 300 applied to Tridur ZnNi H1 on Zn/Ni (14 % Ni, 8  $\mu$ m) after 1008 h in neutral salt spray testing acc. to DIN EN ISO 9227. No voluminous white corrosion products are produced.

**Таблица 4.** Сила трения болтов M10x50. Результаты измерений и стандартная погрешность.  
**Table 4.** Friction values determined on M10x50 bolts. Given are the measurements  $\pm$  standard deviation

Пассиват; Passivate	F/Nm	T/kN	$K_{M10}$	$\mu_{шара};$ $\mu_{tread}$	$\mu_{головки};$ $\mu_{head}$	$\mu_{общ.};$ $\mu_{tot}$
Tridur Zn H1	120,3 $\pm$ 11,3	36,1 $\pm$ 0,01	0,33 $\pm$ 0,03	0,32 $\pm$ 0,04	0,22 $\pm$ 0,04	0,27 $\pm$ 0,03
Tridur ZnNi H1	150,9 $\pm$ 13,7	36,1 $\pm$ 0,02	0,42 $\pm$ 0,04	0,33 $\pm$ 0,07	0,35 $\pm$ 0,03	0,34 $\pm$ 0,03

### Выводы

Описаны результаты исследования и усовершенствования раствора на основе трехвалентного хрома, применяемого для финишной обработки предварительно хромированных покрытий цинком и его сплавами. Финишная обработка приводит к укреплению первого пассивационного хромитного покрытия слоем на основе трехвалентного хрома с  $\mu$ -фосфатной мостиковой связью, состав которого близок к составу первого пассивационного слоя.

Кроме главной цели, т.е. замены шестивалентного хрома трехвалентным, надо было разработать такой состав композиции, который обеспечил бы получение покрытия достаточно красивого внешнего вида с высокой коррозионной стойкостью. Усовершенствование процесса финишной обработки, которое по сути стало нанесением второго слоя конверсионного покрытия, и поэтому легко применимо на стандартном гальваническом оборудовании, было успешно достигнуто с помощью тщательного подбора системы добавок.

Система позволяет контролировать процесс осаждения финишного покрытия без заметного изменения состава первого пассивационного слоя. Коррозионная стойкость покрытий, обработанных с Tridur Finish 300, очень хорошая, однако она несколько уступает коррозионной стойкости покрытий с наполнителями на основе полимеров, образующими пленку на поверхности хромитного покрытия.

Характеристики трения нового покрытия такие же, как и покрытия, полученного в растворах шестивалентного хроматирования.

Новый процесс для финишной обработки покрытия Tridur Finish 300 можно применять на конверсионных покрытиях на основе трехвалентного хрома, особенно на черных хромитных покрытиях на цинке, цинк-железе или цинк-никеле на подвесочных и барабанных линиях обработки.

Предлагаемый новый процесс не только удовлетворяет постоянно растущим требованиям к внешнему виду покрытий, но, что самое главное, конверсионное покрытие на основе трехвалентного хрома обеспечивает коррозионную стойкость черного хромитного покрытия, нужную автомобильной промышленности, без дополнительной обработки наполнителями.

### Литература

1. Wilhelm E. J., US 2,035,380.
2. Johnson D.M., US 2,559,878.
3. Директива 2000/53/ЕС Парламента и Совета Европы от 18 сентября 2000 "End-of-live-vehicles", Official Journal of the European Communities L269.
4. Директива 2002/95/ЕС Парламента и Совета Европы от 27 января 2003 «Об ограничениях использования определенных опасных веществ в электрическом и электронном оборудовании».
5. Директива 2002/96/ЕС Парламента и Совета Европы от 27 января 2003 «Об отходах электрического и электронного оборудования».
6. Lukaszewski G. M., Redfern J. P.// Nature.-1961.- № 190. – P. 805-806.

7. Bard A. J., Frankel M., Stratmann M. Encyclopaedia of Electrochemistry. Wiley-VCH, Weinheim, 2003. V. 4.
8. Jelinek T. W. Galvanisches Verzinken. Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau .1982.
9. Dikinis V., Rezaite V., Demcenko I., Selskis A., Bernatavicius T., Sarmaitis R. //Trans. Inst. Met. Fin. – 2004. – Vol.82, № 3-4. – P. 98-104.
10. Sonntag B., Vogel R.// Galvanotechnik. – 2003. – № 10. – S. 2408-2413.
11. Redfern J. P., Salmon J. E.// J. Chem. Soc. – 1961. – № 291.
12. Springborg J.// Acta Chem. Scand. – 1992. – № 46. – P.906-908
13. Haromy T. P., Linck C. F., Cleland W. W., Sundaralingam M. // Acta Cryst. – 1990. – С. 46, 951-957.

*Компания Атотех-Хемета,  
Россия-Германия  
Atotech-Chemeta Co, Russia-Germany*

УДК 621.357

## Современные методы очистки растворов обезжиривания от масла и нефтепродуктов

Попов А.Н., Асеева А.В., Ермошенкова О.В.

*Ключевые слова:*

*Обезжиривание, разделение жидкостей, ванны обезжиривания, гальванотехника, покрытия, подготовка поверхности, обработка поверхности;*

Процессы обезжиривания применяются практически во всех технологиях обработки поверхности. В растворах обезжиривания накапливаются масла, которые могут загрязнять электролиты для гальванопокрытий и отрицательно влиять на процессы электроосаждения и свойства покрытий. С целью продления срока службы растворов обезжиривания необходимо непрерывно удалять из них масла и нефтепродукты. Для этого существует несколько методов. К таким методам следует отнести применение коалесцирующих систем; ским-дисков и ским-ремней, маслосъемников, механических и полимерных сепараторов. Наиболее радикальный способ очистки - применение коалесцирующих систем, которые отделяют масла до уровня 10 ppm. Такие системы используют вместе с основной системой фильтрации для очистки раствора от механических примесей. Для ванн обезжиривания больших объемов используют

автоматические системы фильтрации Titan-90 серии CLN (производство компании SERFILCO, Ltd.). Для защиты коалесцирующих элементов (картриджей) от повреждения механическими примесями системы содержат камеры защитной фильтрации. Коалесцирующие системы могут работать при температуре не более 60°С. Такие растворы могут быть очищены при помощи ским-дисков и ским-ремней. Даже после тщательной очистки растворов обезжиривания следы масла могут оставаться на поверхности деталей и загрязнять последнюю ванну промывки. Чтобы обеспечить окончательную очистку деталей перед тем, как они поступят в ванну покрытия, необходимо фильтровать последнюю ванну промывки при помощи камеры с активированным углем. Как показывает опыт, гальванические цеха, которые используют вышеприведенный комплексный метод очистки, могут продлить срок службы растворов обезжиривания и обеспечить постоянное качество покрываемых деталей.

### Modern Methods to Remove Oil from Cleaners

Popov A.N., Aseeva A.V., Ermoshenkova O.V.

*Key words: degreasing, liquid separating, cleaners, electroplating, coatings, surface preparation; surface treatment*

Processes of degreasing are used practically in all technologies of surface treatment. Plating lines, lines for powder paintworks have as a rule tanks with cleaners. The cleaners remove oil from the surface of parts since oil can deteriorate main electrodeposition processes by contaminating electroplating solutions. As a result physical and mechanical properties of coatings become worse. There are number of different methods to remove oil from cleaners in order to extend their life time. Coalescing systems (fig.1,2), skim-discs and skim-belts(fig.3), floating skimmers(fig.4), mechanical and polymer separators are applied in industry. Most effective method to remove oil from cleaners is the application of coalesc-

ing systems. Coalescing systems can reduce oil content down to 10 ppm. Coalescing systems are used together with filter system to clear solution from solids. To remove solids from high volume cleaner tanks, automatic filter systems Titan-90 Series CLN (offered by Serfilco, Ltd.) are recommended. These systems have permanent self-cleaning media. Coalescing systems have permanent coalescing elements (cartridges) with unlimited service life. At the same time, coalescing elements can be easily damaged by very small contaminations of solids that can be contained in a cleaner. To save coalescing elements and extend their service life, it is necessary to clean carefully the solution from solids. In addition to main



filter system of cleaner, all coalescing systems should contain incorporated pre-filter chambers, that eliminate fine particles from incoming solution to protect finally coalescing element from damage. Coalescing systems can operate at temperature under 60°C only, and they can not separate oils from cleaners, containing surfactants, that can form chemical bonds between oils and water. Cleaners with surfactants can be cleaned by Skim-discs and skim-belts.

Traces of oil can be found on the surface of the parts, even if they are carefully cleaned from oil in the main cleaner tank. This oil get access to rinsing

Процессы обезжиривания поступающих на финишную обработку изделий применяются практически во всех технологиях обработки поверхности. Гальванические линии, линии порошкового и лакокрасочного нанесения покрытий, как правило, имеют ванны, где с поверхности деталей удаляются жировые загрязнения и консервирующие смазки.

Жировые загрязнения и консервирующие смазки, попадающие из растворов обезжиривания и промывных ванн (в результате их накопления) в растворы для нанесения гальванопокрытий, выводят последние из строя. Проявляется это, в частности, в ухудшении физико-механических свойств покрытий (цинкование), в осаждении некачественных покрытий (никелирование, осаждение блестящих покрытий оловом и его сплавами) и т.п.

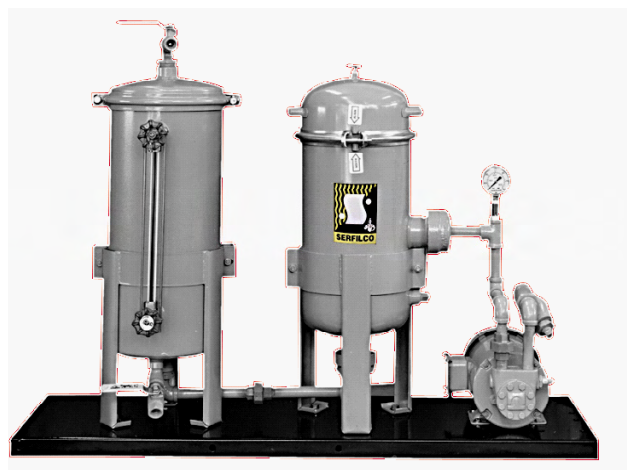


**Рис. 1.** Коалесцирующая система, изготовленная из пластика.  
**Fig.1.** Plastic coalescing system

tanks and can contaminate them. To assure final purity of parts before they come to main process tank, it is necessary to filter water in the last rinsing tank with regular mechanical filter and with additional carbon filter chamber.

According to experience of many plating shops, which use above - mentioned schema to eliminate oil from cleaners and rinsing tanks, the application of coalescing systems and carbon filtration of water in the last rinsing tank can significantly extend service life of cleaners and assure stable quality of plated parts.

Продление срока службы таких растворов за счет специальных технологий удаления из них масла позволяет в десятки раз сократить расходы на реактивы, заметно снизить сбросы растворов в производственные стоки, существенно повысить качество конечных изделий и эффективность процессов финишной обработки в целом. Современные гальванотехнические производства развитых стран Запада используют различные аппаратные методы удаления масла и нефтепродуктов.



**Рис. 2.** Коалесцирующая система, изготовленная из стали.  
**Fig.2.** Steel coalescing system

К таким методам следует отнести применение коалесцирующих систем (рис. 1, 2); Ским-дисков и Ским-ремней (рис. 3), маслосъемников (поплавок-скиммеров) (рис. 4), сепараторов.

Удаление масла и нефтепродуктов из ванн обезжиривания при помощи ским-дисков и ским-ремней основано на том, что нижняя часть диска или ремня погружается в раствор обезжиривания. Мотор вращает диск (перемещает ремень) и часть диска, выходящая на поверхность раствора захватывает плавающее на поверхности масло и несет его к скребку-протиру, который соскабливает масло и направляет его в маслосборник.



Рис. 3. Ским-диск и ским-ремень.  
Fig.3. Skim-disc and Skim-belt

Ским-диски и ским-ремни эффективны, дешевы, но, как и лабиринтные сепараторы, не удаляют масло из объема раствора. Они позволяют лишь существенно снизить содержание масла в поверхностном слое раствора обезжиривания. К достоинствам этих методов можно отнести возможность удаления масла из растворов с сильными эмульгаторами органического типа.

Поплавковые скиммеры (рис. 4) представляют собой корпус-поплавок,двигающийся по трубе-штоку (стояку) вместе с изменением уровня электролита. Забор электролита идет насосом через поплавок (с верхних 10-15 см электролита) и через нижний конец трубы-штока (стояка). Это устройство может работать как самостоятельно, так и как составная часть коалесцирующей системы, в которую раствор направляется через поплавокый скиммер.

Сепараторы используют удаление поверхностного масла при помощи пропускания верхнего слоя раствора через каналы лабиринта особой формы. Полимерные сепараторы представляют собой полимерные жгуты, которые при погружении их в раствор впитывают из него масло [1]. К недостаткам данного метода следует отнести трудоемкость и невозможность его автоматизации для обеспечения непрерывной очистки раствора от масла.

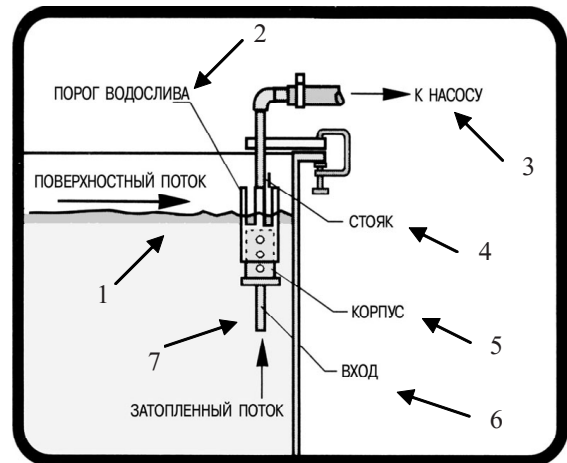


Рис. 4. Маслосъемник.  
Fig. 4. Skimmer. 1 – Surface flow. 2 – Floating overflow weir. 3 – To pump. 4 – Riser. 5 – Body. 6 – Entrance. 7 – Submerged flow

Наиболее радикальным методом очистки растворов обезжиривания от масляных загрязнений является применение коалесцирующих систем, которые отделяют масла до уровня менее 10 ppm (1 ppm = 0.0001%) в очищенном растворе. Коалесцирующие системы эффективно работают только при очистке растворов, не содержащих органических эмульгаторов, например, в классических растворах химического и электрохимического обезжиривания на основе гидроксида натрия и тринатрийфосфата [2].

На рис. 5 приведена принципиальная схема очистки и рекуперации раствора обезжиривания.

Для правильной организации процесса очистки раствора обезжиривания в первую очередь необходимо обеспечить его очистку от механических примесей. Механические примеси удаляются при помощи камеры фильтрации с картриджами или мешками или при помощи автоматического безнапорного фильтра (рис. 5. – защитный фильтр).

На современных крупных гальванических производствах с ваннами обезжиривания объемом от 5000 л для отделения механических примесей от растворов обезжиривания используют полностью автоматические системы фильтрации Titan-90 серии CLN. Эти системы имеют постоянный самоочищающийся фильтрующий элемент на основе гранул колотого антрацита двух типов: типа гравия или типа песка.

Системы фильтрации Titan-90 серии CLN выпускаются американской компанией SERFILCO Ltd. и уже несколько лет успешно работают на гальванических линиях в Российской Федерации.

Непрерывно очищаемый от механических примесей раствор обезжиривания с рабочей температурой 80–90 °С направляется, по мере накопления масла, в охлаждаемый бак, где температура раствора понижается холодильниками до 60 °С, а затем в коалесцирующий элемент. При такой температуре коалесцирующие системы уже могут обеспечить номинальную очистку от масла до уровня 10 ppm.

Коалесцирующие системы состоят из камеры защитной фильтрации и собственно коалесцирующей камеры с коалесцирующим элементом, который представляет собой фильтр-картридж с коническими порами. Коалесцирующий элемент удерживает малые частицы масла до тех пор, пока они не станут достаточно большими и смогут всплыть с коалесцирующего элемента в верхнюю часть камеры, где они улавливаются. Легкая фаза выводится из верхней части колонки, тяжелая – из нижней. Очищенный раствор возвращается в ванну обезжиривания и вновь используется [1,3].

Коалесцирующий элемент может работать сколь угодно долго при условии его защиты от попадания в конические поры механических примесей. Поэтому предварительные фильтры (камеры защитной фильтрации) с порами 5–15 мкм необходимы для предохранения коалесцирующего элемента от загрязнения. Американская компания SERFILCO Ltd. предлагает использовать для разделения систем жидкость-жидкость не эмульсионного типа специальные коалесцирующие системы, изготовленные из пластика или стали (рис. 1, 2).

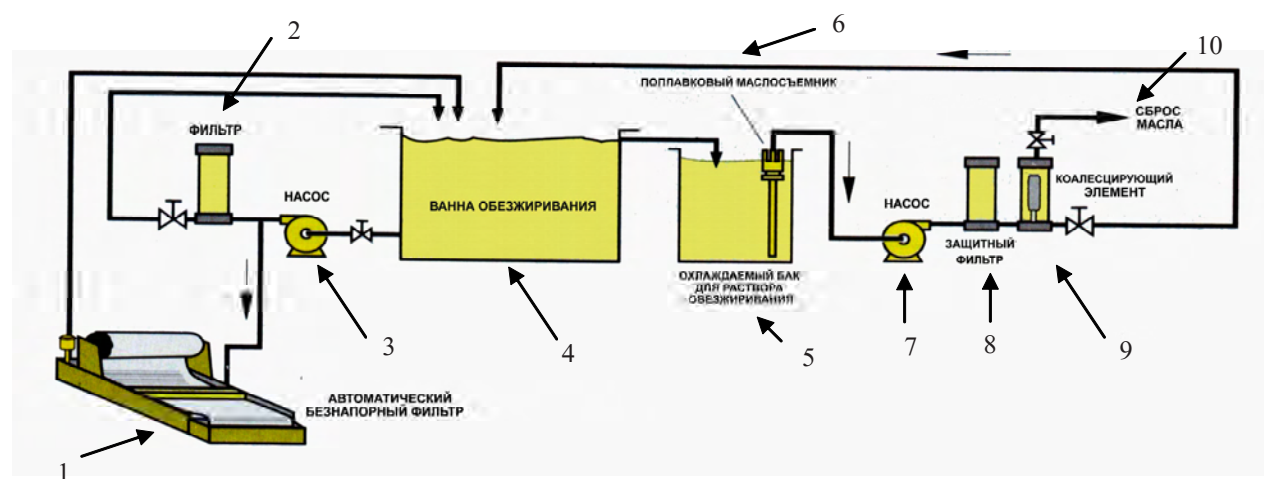
Поскольку даже использование коалесцирующих систем не исключает попадания следов масла на выходящие из ванны обезжиривания де-

тали, то ванны промывки, в том числе последняя ванна промывки перед ванной, где происходит нанесение гальванического покрытия, будут также загрязняться следами масла.

Для исключения попадания следов масла в ванну, где происходит процесс нанесения металлопокрытия, последняя ванна промывки обязательно должна фильтроваться при помощи камеры с активированным углем [2]. Угольные системы фильтрации не могут поглотить слишком много масла, но очень эффективно удаляют из промывной воды его следы. На рис. 6 приведена схема очистки от следов масла последней ванны промывки.

Как показывает опыт, растворы обезжиривания, в которых был использован вышеприведенный комплексный метод очистки, длительное время не меняют своих свойств, остаются чистыми от органических загрязнений. Тем самым удается существенно сократить брак и преждевременный сброс растворов для нанесения металлопокрытий в стоки. Особо чувствительны к загрязнениям следами масла ванны никелирования и ванны для осаждения блестящих покрытий сплавами олова на электронные компоненты.

Анализ применения вышеописанных методов очистки растворов обезжиривания от масла, накапливаемого в ходе их работы, показывает, что все они позволяют продлить срок службы растворов обезжиривания. Однако только коалесцирующие системы в сочетании с фильтрацией ванны обезжиривания от механических примесей и фильтрацией последней ванны промывки через активированный уголь позволяют обеспечить реальную защиту основного электролита в ванне для нанесе-



**Рис. 5.** Принципиальная схема очистки и рекуперации раствора обезжиривания.

**Fig.5.** The elementary scheme of cleaning and recuperation of oil removal.

- 1.– Automatic gravity filter, 2. – Filter, 3. – Pump, 4. – Soak cleaner tank, 5. – Cooling tank for oil removal, 6. – Skimmer, 7. – Pump, 8. – Depth filter – prefilter, 9.–Coalescer, 10. – Oil discharge

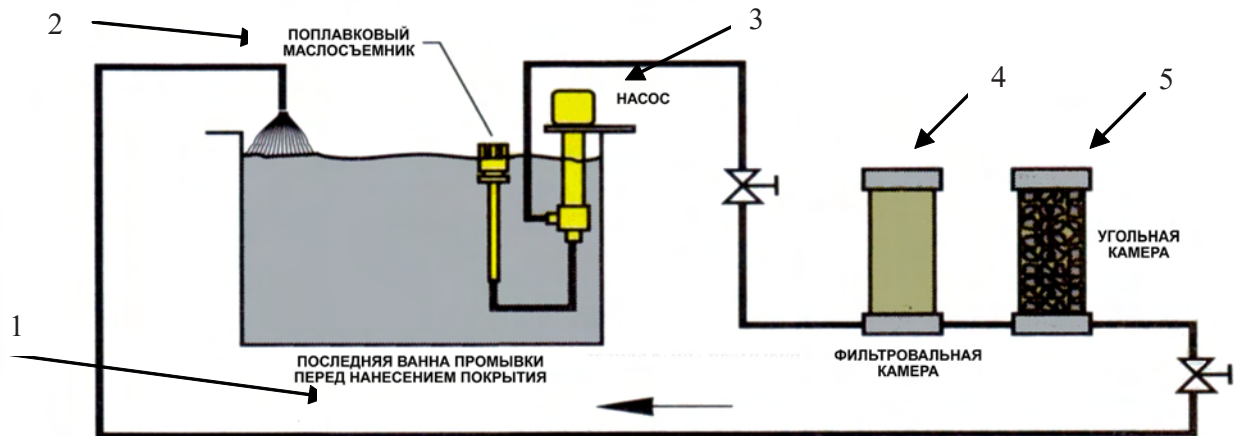


Рис. 6. Схема очистки от следов масла последней ванны промывки.

Fig.6. Scheme of cleaning final rinse oil traces.

1. – Final rinse before plating, 2. – Skimmer, 3. – Pump, 4. – Filter chamber,  
5. – Carbon chamber

ния металлопокрытий от загрязнения его маслом и нефтепродуктами.

**Литература:**

1. Попов А.Н., Асеева А.В. Современное оборудование для очистки и нагрева растворов в гальванотехнике//Защита металлов от коррозии металлическими и неметаллическими покрытиями: сб. ст. Научно-практ. конф. (Москва, 5-7 окт. 2004 г.).-Москва, 2004.-С.56-58.
2. Попов А.Н. Современные системы фильтрации для очистки растворов в гальванотехнике//Гальванотехника в электронике, производстве печатных плат и изделий с использованием драгоценных металлов:

тезисы докл. научно-практ. сем. - Москва, 2003.- С. 31-32.

3. Попов А.Н. Современные методы очистки и рекуперации растворов в гальванотехнике//Современные решения экологических проблем гальванического производства: тезисы докл. Всерос. научно-практ. сем. и выст.- Москва, 2002.- С. 68-72.

Компания Серфилко, Россия-США,  
Москва  
Serfilco Ltd, Russia-USA, Moscow

УДК 621.35 ;504.064.43;541.135

## Регенерация раствора травления меди в производстве печатных плат методом мембранного электролиза

Кругликов С.С., Тураев Д.Ю., Бузикова А.М.

*Ключевые слова: мембранный электролиз, раствор травления меди, регенерация, погружной электрохимический модуль, печатные платы*

Проведено сопоставление периодического и непрерывного процессов регенерации кислого хлоридного раствора травления меди в двухкамерном электролизере с катионитовой мембраной. В первом случае анолитом служит отработанный травильный раствор, а во втором – раствор серной кислоты. С целью повышения эффективности периодического процесса электролиз вели при высокой катодной плотности тока и низкой анодной плотности тока, а также при отношении объемных плотностей тока в католите и анолите 17:1. Тем не менее, эффективность периодического процесса оказалась очень низкой, поскольку из раствора удается извлечь лишь небольшую часть (~2%) ионов меди до начала разряда на аноде ионов хлорида, в результате которого выделяется газообразный хлор.

Использование в качестве анолита раствора серной кислоты в периодическом варианте позволило пропускать через регенерируемый раствор (католит) количество электричества, обеспечивающее заданную степень извлечения ионов меди. При этом повышение катодной плотности тока дает дополнительный положительный эффект – рост отношения  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  при одновременном снижении суммарного содержания ионов меди.

Важное преимущество непрерывного процесса – возможность поддерживать постоянным оптимальный состав регенерируемого раствора при изменяемой производственной программе участка травления путем синхронного регулирования силы тока и скорости циркуляции раствора в контуре травильная машина – электролизер.

## Regeneration of Copper Etching Solution Used in the Manufacture of PC Boards

Kruglikov S.S., Turaev D.Yu., Busikova A.M.

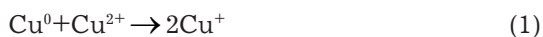
*Key words: membrane electrolysis, etching copper solution, regeneration process, immersed electrochemical module, PC boards*

In the course of the operation acid copper chloride etchant accumulates cuprous ions and is usually regenerated by adding hydrogen peroxide solution. Excessive volume of the solution formed in this way should be dumped. Removal of the excess of copper by cathodic deposition and the use of anodic oxidation of cuprous ions may eliminate the use of hydrogen peroxide and the formation of excessive volumes of the solution (Fig. 1). However experiments with etching solution (Table 1) have revealed sharp disbalance between the between the current consumed by the cathodic deposition of excessive copper ions and much smaller current taken by the anodic oxida-

tion of cuprous ions (Table 2). As a result the evolution of chlorine at the anode is unavoidable. An alternative regeneration process has been proposed and tested. A three-chamber cell (Fig.2) operates continuously. The excess of cuprous ions is removed from the spent etchant by cathodic deposition (Table 3) and oxygen is the only anodic product, since the anode compartment which is separated by a cation-exchange membrane contains 1 N sulfuric acid instead of etching solution. Current efficiency, the decrease in the concentration of cuprous ions as well as in the overall copper content in the etching solution are increasing at higher current densities (Table 3).

**Введение**

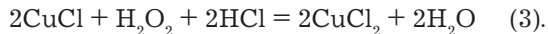
В производстве печатных плат для травления меди широко применяется кислый медно-хлоридный травильный раствор на основе  $\text{CuCl}_2$ . Процесс травления в нем представляет собой окисление металлической меди ионами двухвалентной меди:



Образующаяся соль  $\text{CuCl}$  нерастворима в воде и может забить форсунки в травильных установках. Для предотвращения этого в раствор вводят избыток хлорид-ионов, при наличии избытка которых нерастворимый в воде хлорид одновалентной меди образует растворимый комплекс:

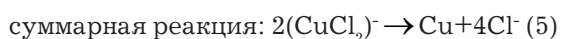
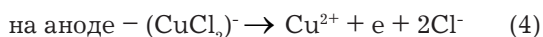
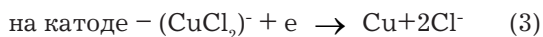


В процессе травления концентрация ионов двухвалентной меди уменьшается, а одновалентной растет. Это ведет к выходу травильного раствора из строя. В промышленных установках к травильному раствору непрерывно добавляют пергидроль (30%-й раствор пероксида водорода), что приводит к окислению избыточного количества одновалентной меди по реакции:



Это позволяет поддерживать оптимальное соотношение между концентрациями одно- и двухвалентной меди и одновременно стабилизировать суммарную концентрацию меди в растворе благодаря эффекту разбавления. Последнее означает непрерывное увеличение объема травильного раствора, излишки которого необходимо обезвреживать или утилизировать. Т.о., эксплуатация медно-хлоридного травильного раствора сопряжена и с расходом химикатов (соляная кислота, ее соли), и с образованием жидких отходов – избыточных объемов травильного раствора.

Неоднократно предпринимались попытки электрохимической регенерации травильного раствора [1,2], основанные на обращении реакции (1):



Однако при проведении этого процесса значительная доля тока расходовалась на катоде не на выделение металла, а на неполное восстановление ионов двухвалентной меди:



В свою очередь на аноде часть тока расходуется не на окисление ионов одновалентной меди, а на разряд ионов хлорида, в результате чего образуется высокотоксичный газообразный хлор:

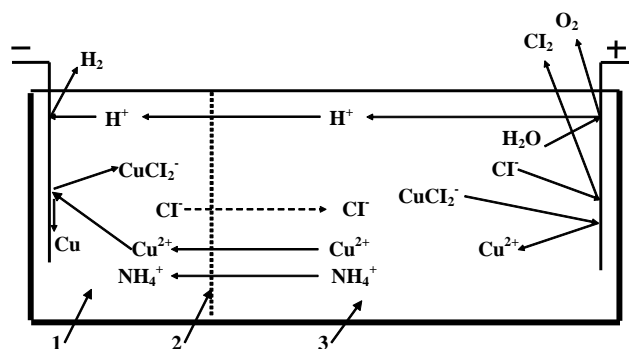


Для применения метода электрохимической регенерации травильного раствора в промышленности необходимо найти такие условия проведения процесса, при которых:

- а) суммарное содержание меди в растворе будет существенно уменьшаться;
- б) не будет возрастать концентрация ионов одновалентной меди;
- в) будет исключено выделение газообразного хлора в атмосферу.

Для решения этих задач в данной работе реализованы два различных подхода к решению задачи регенерации травильного раствора безпутного накопления одновалентной меди и образования хлора на аноде:

(а) Электролиз в двухкамерном электролизере с катионитовой мембраной в периодическом режиме (рис. 1).



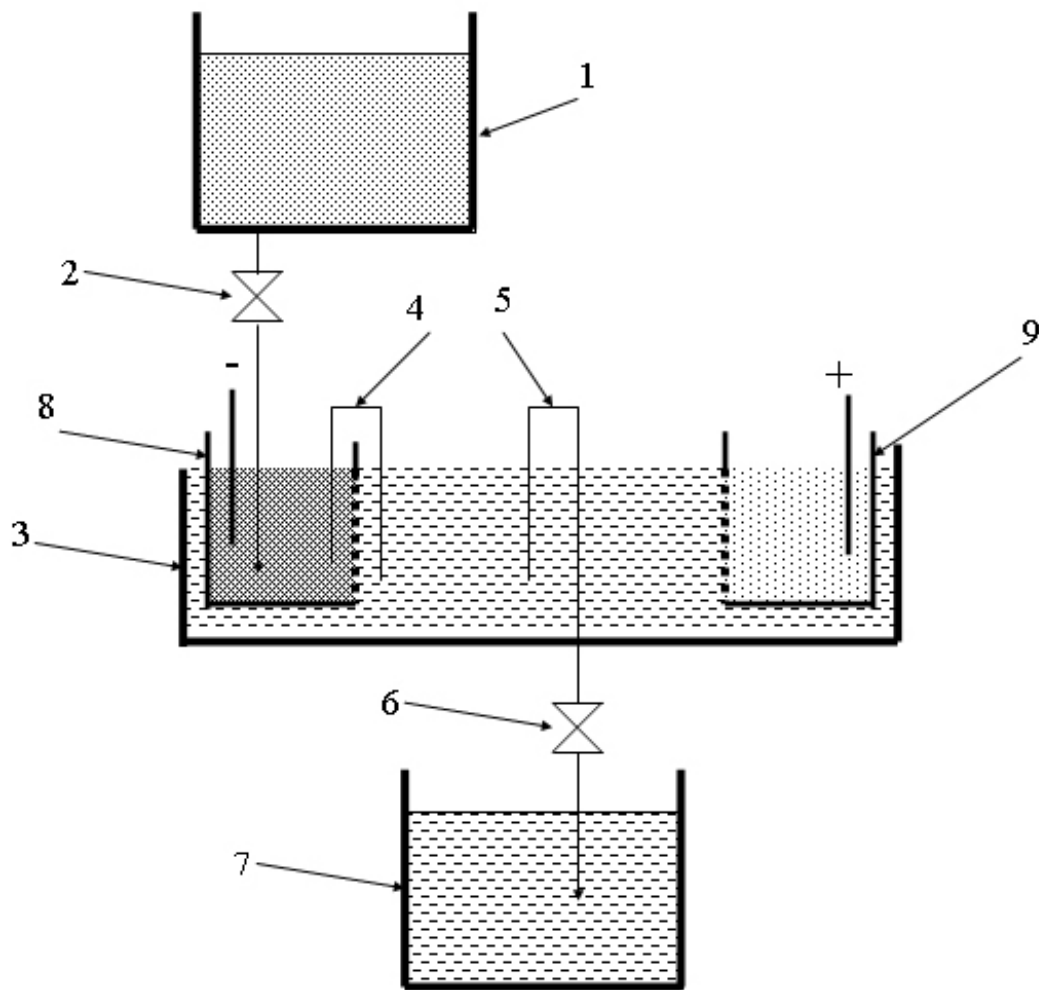
**Рис. 1.** Принципиальная схема двухкамерного электролизера с катионитовой мембраной.

1. – католит – раствор травления меди, 2. – катионитовая мембрана, 3. – анолит – раствор травления меди.

**Fig. 1.** Two-chamber electrolytic cell with a cation-exchange membrane.

1.-catholyte – copper etching solution, 2.-cation-exchange membrane, 3.- anolyte – copper etching solution

(б) Непрерывный электролиз в трехкамерном электролизере с двумя катионитовыми мембранами при непрерывной подаче регенерируемого раствора в катодную камеру, оттуда с помощью сифонной трубки он перетекает в среднюю камеру (рис. 2).



**Рис. 2.** Принципиальная схема непрерывного электролиза в трехкамерном электролизере. 1. – емкость с исходным раствором травления меди, 2. – регулятор скорости подачи раствора травления меди, 3. – среднее пространство трехкамерного электролизера, 4 и 5. – сифонные трубки, 6. – регулятор скорости выпуска раствора травления меди, 7. – сборник регенерированного раствора, 8. – погружной катодный модуль с катионитовой мембраной, 9. – погружной анодный модуль с катионитовой мембраной.

**Fig.2.** Regeneration system for continuous operation. 1. - container with the solution to be regenerated, 2. - valve to adjust the flow rate, 3. - intermediate compartment of three-chamber cell, 4. and 5. - siphon pipes, 6. - valve to adjust the flow rate, 7. - container for the regenerated solution, 8. - cathode membrane cell with cation-exchange membrane, 9. - anode membrane cell with cation-exchange membrane.

### Методика экспериментов

Растворы, содержащие одновалентную медь, получали растворением металлической меди в свежем растворе травления меди. Концентрацию ионов меди до и после электролиза определяли титриметрическим методом. Выход по току металлической меди определяли по привесу катода.

### А. Электролиз в периодическом режиме

Для регенерации травильного раствора, т.е. извлечения из него стравленной меди и перевода оставшихся ее ионов меди из одно- в двухвалентное состояние, отработанный травильный рас-

твор подвергали проработке сначала в катодной камере двухкамерного электролизера, а затем – в анодной. Электролизер (рис.1), представлял собой емкость с внутренним объемом 1,38 л (анодная камера), в которой находился погружной катодный модуль с установленной в нем катионитовой мембраной «Нафион». В катодной камере находился титановый катод с площадью 2,5 см<sup>2</sup>. Графитовый анод в виде 9 построенных в ряд параллельно соединенных графитовых стержней с суммарной площадью поверхности 211 см<sup>2</sup> и был установлен параллельно мембране. Состав исходных растворов приведен в таблице 1.

Таблица 1. Состав исходных растворов.  
Table 1. Initial composition of solutions

Компонент раствора Solution component	Концентрация в католите, г/л Concentration in the catholyte, g/l	Концентрация в анолите, г/л Concentration in the anolyte, g/l
Cu <sup>2+</sup>	38,4	35,5
NH <sub>4</sub> Cl	150	150
HCl	50	50
Cu <sup>+</sup>	0	26,2

Перед началом серии экспериментов в катодную и анодную камеры заливали, соответственно, 0,081 л католита и 1,38 л анолита (табл. 1). Электролиз вели до начала выделения хлора на аноде. После этого электролиз приостанавливали, католит переливали в отдельную емкость, определяли количество выделившейся на катоде меди и состав раствора в католите и анолите. Затем катодную камеру заполняли раствором из анолита (0,081 л) и вновь проводили электролиз до начала выделения хлора на аноде. Вышеописанную последовательность операций повторили еще раз, чтобы перевести в двухвалентное состояние максимальное количество ионов одновалентной меди, содержащихся в исходном анолите.

#### Б. Электролиз в непрерывном режиме

Электролиз проводили в трехкамерном электролизере, принципиальная схема которого показана на рис.2. Вышеописанный двухкамерный электролизер был преобразован в трехкамерный путем размещения в емкости с травильным раствором двух одинаковых погружных модулей с катионитовыми мембранами.

#### Экспериментальные результаты и их обсуждение

##### А. Электролиз в периодическом режиме

При проведении процесса регенерации в двухкамерном электролизере необходимо сбалансировать ток катодного восстановления ионов двухвалентной меди (до металла и частично – до одновалентных ионов) и ток анодного окисления ионов одновалентной меди. Это означает, что анодная плотность тока должна быть ниже предельного тока для окисления ионов одновалентной меди. Именно по этой причине конструкция установки предусматривала высокое значение отношения площади анода и катода (211:25), что позволило свести к минимуму неполное восстановление ионов меди и благодаря этому повысить катодный выход по току металлической меди до 94% при весьма низком удельном расходе электроэнергии – 5,4 кВтч/кг (Табл. 2, опыт 1).

Результаты анализа анолита показали, что за это же время концентрация ионов одновалентной меди уменьшилась приблизительно на 30%. Таким образом, рассматриваемый вариант процесса (опыт №1) казалось бы позволяет успешно решить обе задачи регенерации: удаление избыточной меди из отработанного травильного раствора в катодной камере и последующее окисление ионов одновалентной меди в анодной камере.

Однако с учетом соотношения объемов анолита и католита можно констатировать, что суммарное содержание меди в растворе, подвергнутом регенерации, (анолит+католит) в результате однократного проведения электролиза (опыт №1) снизилось лишь на 2%.

Повторный электролиз с тем же анолитом и новыми порциями католита (опыты №№2 и 3) проводили при уменьшенной в 2 раза силе тока. Снижение катодной плотности тока с 8 до 4 А/дм<sup>2</sup> отрицательно сказалось на катодном выходе по току за счет увеличения вклада процесса неполного восстановления ионов двухвалентной меди до одновалентной, но позволило “отодвинуть” начало выделения хлора на аноде и, тем самым, обеспечить более глубокую проработку анолита – снизить остаточное содержание ионов одновалентной меди в анолите до 4 г/л.

Оценивая эти данные, можно констатировать, что для окисления практически всех ионов одновалентной меди, содержащихся в анолите, без образования хлора на аноде в сочетании с высоким катодным выходом по току можно было бы увеличить анодную поверхность еще в 2-3 раза. Однако этот прием все равно не устранил дисбаланс между количеством электричества,  $Q_k$ , необходимым для удаления из раствора всего избытка ионов меди, накопившихся в нем при проведении травления, и значительно меньшем количеством электричества, потребляемым процессом анодного окисления ионов одновалентной меди,  $Q_a$ .

Таким образом, полная регенерация травильного раствора путем последовательной проработки порции отработанного травильного раствора в катодной и анодной камерах оказалась невозможной.



**Таблица 2.** Результаты электролиза в периодическом режиме процесса.  
**Table 2.** Experimental results for batch-type process

Опыт № Experiment №	1		2		3	
Сила тока I, А Current, A	2		1		1	
Напряжение U, В Voltage, V	6		3		3	
Количество электричества ΔQ, Ач Number of amperehours passed	2,46		2,74		2,87	
Вес осадка меди Δm Cu, г Mass of cooper deposit, g	2,7175		1,1731		0,8517	
Вид осадка Cu Type of copper deposit	Губка Sponge		Мелкие кристаллы Fine crystals		Мелкие кристаллы Fine crystals	
Удельный расход энергии W Cu, кВтч/кг Specific energy consumption, kwh per 1 kg of copper	5,43		7,00		10,1	
Компоненты раствора Components	Концентрация в катодите, г/л Concentration in the catholyte, g/l					
	до	после	до	после	до	после
Cu <sup>2+</sup>	38,4	6,08	42,6	15,8	44,4	13,3
Cu <sub>сум</sub>	38,4	8,32	59,2	22,2	58,4	36,8
Cu <sup>+</sup>	0	2,24	16,6	6,35	13,9	23,5
	Концентрация в анолите, г/л Concentration in the anolyte, g/l					
	до	после	до	после	до	после
Cu <sup>2+</sup>	35,5	42,4	42,4	44,4	44,4	53,9
Cu <sub>сум</sub>	61,7	59,2	59,2	58,4	58,4	58,0
Cu <sup>+</sup>	26,2	16,6	16,6	13,9	13,9	4,07
Объем анолита, л Volume of the anolyte, l	1,38		1,28		1,18	

### Б. Электролиз в непрерывном режиме

Недостатки периодического процесса с использованием двухкамерного электролизера были учтены при осуществлении непрерывного процесса в трехкамерном электролизере (табл. 3).

Перед началом эксперимента раствор в средней камере содержал 41,9 г/л Cu<sup>2+</sup> и не содержал ионов Cu<sup>+</sup>. В катодный модуль (рис.2.,8) со скоростью 100 мл/ч непрерывно поступал раствор, содержащий 52,7 г/л Cu<sup>2+</sup> и 17,8 г/л Cu<sup>+</sup>. Через сифонную трубку катодит непрерывно перетекал в среднюю камеру, а из нее – в сборник 7.

В анодный модуль (9), содержащий анод из платинированного титана (0,25 дм<sup>2</sup>), заливался 1 н. раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (80 мл). Это позволило устранить дисбаланс между количеством электричества, расходуемым на извлечение из раствора меди и на окисление одновалентной меди, и заменить

процесс анодного разряда ионов хлорида, приводящий к образованию газообразного хлора, на процесс образования кислорода. Это также позволило пропускать через анолит требуемое для катодного процесса количество электричества.

Использование проточной катодной камеры небольшого объема позволяет поддерживать в ней высокую объемную плотность тока и за счёт этого обеспечить необходимую степень проработки катодита за короткое время. Так при одновременном включении тока (2 А) и протока раствора через катодную камеру (приблизительно 1,2 объема в час) к концу первого часа электролиза суммарная концентрация ионов меди в катодите снизилась с 70,5 г/л до 55,9г/л (Табл.3. 2-я колонка). Важно, что при этом активность травильного раствора в результате катодной проработки не только не снизилась, а, наоборот, возросла, так как содержание одно-

**Таблица 3.** Результаты электролиза при непрерывном процессе.  
**Table 3.** Experimental results for continuous electrolysis

Время, ч Time, hr	0	1	1	1
Сила тока I, А Current, A		2	3	2
Напряжение U, В Voltage, V		14	15	11
Количество электричества $\Delta Q$ , Ач Number of amperehours passed		2	3	2
Вес осадка меди $\Delta m$ Cu кат., г Mass of cooper deposit, g		1,53	2,87	1,67
ВТ Cu, % Current efficiency, %		65	81	71
Концентрация в католите, г/л Concentration in the catholyte, g/l				
Cu <sup>2+</sup>	52,7	46,99	22,86	29,52
Cu <sup>+</sup>	17,78	8,89	6,985	11,11
Cu <sub>сум</sub>	70,48	55,88	29,84	40,64
Удельный расход энергии W Cu, кВтч/кг Specific energy consumption, kwh per 1 kg of copper		18,3	15,6	13,1

лентной меди в результате катодной проработки снизилось в 2 раза, а двухвалентной – только на 10%. Последующее увеличение силы тока с 2 до 3 А при постоянной скорости протока через католит привело к извлечению из католита почти удвоенного количества меди благодаря увеличению выхода металла по току с 65 до 81% (Табл.3. 3-я колонка). С другой стороны, концентрация ионов одновалентной меди снизилась лишь с 8,9 до 7 г/л. При повторном уменьшении силы тока и продолжении электролиза при прежней скорости протока раствора (Табл.2, 4-я колонка) спустя 1-2 часа было достигнуто стационарное состояние – выход по току, концентрации обеих форм меди и ее суммарное содержание в растворе практически не изменялись в процессе электролиза. Из результатов опытов, приведенных в табл. 3, следует, что изменение всего двух параметров – силы тока и скорости протока травильного раствора через катодную камеру – вполне достаточно для управления процессом регенерации, поскольку в условиях стационарного режима (3 – 5 часов непрерывного электролиза) средняя скорость удаления ионов меди из травильного раствора отвечает соотношению: 1 г/л на 1 А час. При этом средняя скорость осаждения меди на катоде дает близкие, но несколько меньшие значения – 0,85-0,9 г/А час. Это различие, скорее всего, связано с частичным осыпанием медного осадка в процессе электролиза, а

также при выгрузке катода из катодной камеры. Как видно из данных табл. 3, суммарное содержание ионов меди может быть снижено с 70 до 30 г/л. При этом параллельно снижается и концентрация ионов одновалентной меди – в оптимальном варианте – при катодной плотности тока 12 А/дм<sup>2</sup> – с 18 до 7 г/л, т.е. решается задача по восстановлению активности раствора травления меди без использования анодного процесса. Важным преимуществом данной технологии регенерации является также вышеупомянутое удобство регулирования характеристик получаемого травильного раствора – путем изменения силы тока и скорости подачи раствора в катодную камеру.

#### **Выводы:**

1. Электрохимическая регенерация травильного раствора в двухкамерном электролизере позволяет извлекать только небольшую долю избыточных ионов меди, содержащихся в отработанном травильном растворе. При удалении всего избыточного количества ионов меди на аноде образуется газообразный хлор.

2. Непрерывный процесс регенерации травильного раствора в трехкамерном электролизере позволяет извлекать из травильного раствора все избыточное количество ионов меди и получать травильный раствор, пригодный для возвращения на операцию травления.

3. Процесс извлечения меди протекает с высоким выходом по току и характеризуется низким расходом электроэнергии.

**Литература**

1. Кругликов С.С., Тураев Д.Ю., Гулина В.В. Изучение катодных и анодных процессов при электрохимической переработке медно-хлоридного травильного раствора // Гальванотехника и обработка поверхности.- 2003.- Т.11, № 4.С. 24-34.
2. Тураев Д.Ю., Кругликов С.С. Парфенова А.В. Изучение процесса регенерации травильного раствора на основе хлорида меди с помощью мембранного электролиза. // Журнал прикладной химии.- 2005. – Т. 78. В. 9. – С. 1469-1474

## Профессору С.С. Кругликову 80 лет



С.С.Кругликов в 1953 г. окончил с отличием МХТИ им. Д.И.Менделеева по специальности технология электрохимических производств и затем 3 года обучался в аспирантуре на кафедре ТЭП. После защиты диссертации в 1956 г. Сергей Сергеевич работает на кафедре в должностях ассистента, доцента (с 1963 г.) и с 1971 г. - профессора. С 1960 г. и до настоящего времени С.С. Кругликов читает курс теоретической электрохимии. В 1961г. был командирован в Бирманский технологический институт, где в течение 2х лет читал лекции и вёл лабораторные занятия по курсам теоретической и прикладной электрохимии, подготовил и издал на английском языке конспект лекций и лабораторный практикум.

Круг научных интересов С.С.Кругликова весьма широк. Еще будучи студентом 3 курса он начал разрабатывать электрохимический способ получения диэтил-п-фенилендиаминсульфата – проявляющего вещества для обработки цветных кино-фотоматериалов. Успешно завершив эту работу, как дипломную, он продолжал уже как аспирант заниматься электросинтезом органических соединений (получением никотиновой кислоты – витамина РР и изоникотиновой кислоты – промежуточного продукта в производстве противотуберкулезных препаратов). Эти работы послужили основой для последующего многолетнего цикла исследований явлений микрораспределения тока и металла на поверхности катода,

поскольку именно электрохимические реакции, в которых участвуют органические добавки, лежат в основе их воздействия на процесс электроосаждения металла, как выравнивающих агентов. Результаты этих исследований явились весомым и общепризнанным вкладом в адсорбционно-диффузионную теорию микрораспределения. Именно эти работы послужили научной основой создания выравнивающих и блестящих добавок, позволяющих получать на шероховатой поверхности блестящие выровненные металлические покрытия. Сегодня применение таких добавок в процессах электроосаждения металлов является повсеместной практикой как в России, так и за рубежом, что позволяет создавать новые современные технологии во многих отраслях промышленности, начиная от микроэлектроники и до сантехнического оборудования.

В 80-ых годах во всём мире все больше внимания стали уделять вопросам охраны окружающей среды и, в частности, решению экологических проблем гальванического производства. Так, в ответ на вызовы времени, в работах С.С.Кругликова появилось новое направление – создание научных основ электрохимических методов регенерации гальванических растворов и извлечения ценных и токсичных компонентов из промывных и сточных вод. Результатом этих исследований явилось создание ряда эффективных электрохимических процессов и оборудования, выгодно отличающихся от известных своей простотой и дешевизной. Это предопределило их успешное внедрение во многих гальванических цехах. О востребованности этих работ говорит тот факт, что разработки С.С.Кругликова используют более 150 предприятий в России, США, Германии и др. странах.

Профессор Кругликов С.С. регулярно участвует в качестве докладчика на международных конференциях. Он активный член Американского общества гальванотехников. В 2002 году получил серебряную медаль за лучшую статью, опубликованную в журнале общества *Plating and Surface Finishing*. Сергей Сергеевич, блестяще владеющий английским языком, в течение многих лет делает все необходимые переводы на английский в журнале *Гальванотехника и Обработка Поверхности*.

Талантливый человек, Сергей Сергеевич проявил неординарные способности не только в науке и внедрении новых технологий в промышленность, но и в своём хобби – разведении новых сортов цветов. За выведенные им новые сорта гла-

диолусов он получил медаль ВДНХ и большую серебряную медаль 1-ой Международной выставки садоводства социалистических стран в 1961 году в Эрфурте (ГДР). В дальнейшем он занимался выращиванием орхидей и рододендронов.

Желаем Сергею Сергеевичу здоровья и долгих лет активной творческой жизни.

*Коллектив кафедры ТЭП  
РХТУ им. Д.И.Менделеева*

## **80th Anniversary of Prof. Sergei S.Kruglikov**

Sergei S. Kruglikov graduated from the Mendeleev Institute of Chemical Technology in 1953 and after 3 years of post-graduate study at the Dept. of Electrochemical Engineering joined this Dept. as an assistant professor (since 1961 – associated professor, since 1971 until now – professor). In 1961-1963 he taught electrochemistry in Rangoon University (Burma). He started his scientific career being still a 3rd year student trying to develop an electrochemical synthesis of p-aminodiethylaniline – a chemical used

in the processing of coloured photo-materials. Later (1953-1956) he made his Ph.D.research work on the electrosynthesis of nicotinic and isonicotinic acids.

This research provided a good basis for his further studies of the mechanism of leveling and other phenomena taking part in the microdistribution of metals and alloys on the cathode surface.

In the course of the last three decades he has been paying much attention to the solution of environmental problems in plating industry, and more particularly to the development and the implementation of electrochemical processes for the regeneration of process solutions and recovery of their components from rinse water. New technologies and equipment developed by him which are always quite simple and inexpensive have been successfully implemented in over 150 plating shops in Russia and other countries.

Prof.S.S.Kruglikov has published over 250 papers, has 50 patents and has presented tens of papers at international conferences. He is a member of AESF (NASF) and regular speaker at SUR/FIN meetings.

*Colleagues of Prof. C.C.Kruglirov*

## Научно-практический семинар в Чехии «Европейское оборудование и технологии получения покрытий» Scientific-practical seminar in Czech Republic « European plating technology and equipment»

24-28 ноября 2008г. состоялся выездной научно-практический семинар в Чехии «Европейское оборудование и технологии получения покрытий», организованный Московским химическим обществом им. Д.И. Менделеева. На семинаре был сделан акцент на посещение фирм «KOVOFINIS K.E.» и «AQUACOMP HARD».

Знакомство с фирмой «KOVOFINIS K.E.» началось с презентации, на которой была рассказана история возникновения этого предприятия в 1951г.

Технический профиль предприятия не изменился со времени его создания и заключается в комплексном технологическом решении по производству линий обработки поверхностей, лакокрасочных линий и камер, оборудования для обработки поверхностей.

Фирма выпускает оборудование для предварительной обработки поверхности: для струйного, ультразвукового обезжиривания; погружением; для межоперационной очистки; фосфатирования и пассивации, специальной предварительной обработки; для галтовочных, шлифовальных и полировочных машин. При этом обеспечиваются услуги, связанные с реализацией участков обработки поверхности: разработки технологий и проектной и промышленной документации; разработки инструкций по эксплуатации и обеспечения консультаций и др. Осуществляется также реконструкция ранее поставленного оборудования в соответствии с действующим законодательством, прежде всего, по вопросам окружающей среды.

Фирма выпускает линии обработки поверхности для обезжиривания листа или полосы из стали и цветных металлов, травления, фосфатирования и пассивации, а также оловянирования, цинкования, хромирования.

Большой интерес у участников семинара вызвали линии и камеры для нанесения ЛКМ и получения покрытий, а именно:

- для нанесения водо- и органоразбавляемых красок, эмалей, воска с сухой и мокрой системой сепарации;
- для нанесения порошковых красок;
- для окраски методом погружения, облива, струйного нанесения под высоким давлением; технологии электрофореза;
- сушильные установки и печи отжига различного типа;
- приточная и вытяжная воздухотехника с фильтрацией.

Особый интерес представляет оборудование для улавливания летучих органических соединений, содержащихся в обходном воздухе лакокрасочных производств и от гальванических процессов.

Работа этого оборудования в действии была представлена при посещении трамвайного депо в г. Либерец. При посещении завода «CUBE» была осмотрена линия металлизации печатных плат, аналитическая лаборатория и очистные сооружения, смонтированные фирмой «AQUACOMP HARD». С работой оборудования «KOVOFINIS K.E.» российские специалисты ознакомились также при посещении гальванических предприятий «PCB BENESOV» (г. Бенезов) и «CVP PRYBRAM».

Общее впечатление от посещения чешских предприятий весьма благоприятное, оно связано не только с самим производством, но и с порядком в работе различных подразделений: материально-техническим обеспечением, техникой безопасности, контролем качества на различных стадиях производства, электроснабжением, решением вопросов экологии и утилизации отходов производства. Порядок на рабочих местах, разумная оснащенность электронной техникой, миниатюрность задействованных площадей также, как и решение «политики качества» - это те вопросы, решение которых стало нормой.

Участники научно-технического семинара положительно оценили предложенную программу, т.к. в ней было предусмотрено посещение головной фирмы и предприятий, на которых можно было детально ознакомиться с реальной работой оборудования и разработанными технологиями. Это

дает возможность для более конкретного и прямого взаимодействия российских и чешских специалистов, что и является основной целью МХО им. Д.И. Менделеева при проведении таких мероприятий.



*Майорова Н.В.(МХО им. Д.И. Менделеева),  
Марченко И.Г. (ФГУП НПП «Торий»)*

## **Седьмое международное научно-практическое совещание на базе ООО «Гранит-М»**

ООО «Гранит-М» 19-20 ноября 2008 года провело седьмое международное научно-практическое совещание «Оборудование цехов гальванопокрытий производства ООО «Гранит-М», очистка сточных вод, технологические процессы нанесения покрытий».

Для участия в работе совещания прибыли более 120 специалистов предприятий и организаций России и стран СНГ.

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

С вступительным словом к участникам совещания обратился директор ООО «Гранит-М» Агапова И.И. Затем были заслушаны доклады д.х.н., профессора, заведующего кафедрой РХТУ им. Д.И.Менделеева – Кудрявцева В.Н. и д.х.н., профессора РХТУ им. Д.И.Менделеева – Харламова В.И.

Дальнейшая программа совещания была разбита на тематические группы: оборудование цехов гальванопокрытий, технологические процессы, очистка сточных вод, что позволило участникам совещания уделить особое внимание той информации, которая их наиболее интересует.

В разделе «Оборудование» были представлены доклады об оборудовании, выпускаемом ООО «Гранит-М» и системах управления данным оборудованием фирмы «МИКО», г. Тамбов; представлены выпрямительные агрегаты серии Пульсар Про (ООО «Навиком», г. Ярославль) и «Flex Kraft» (ООО «Гальванические технологии» г. Нижний Новгород); оборудование по водоподготовке компании «EUROWATER» (ЗАО «Хьюсо», г. Москва); центрифуги для сушки деталей и обезвоживания осадка (ООО «Пензенский завод коммунального машиностроения», г. Пенза); фильтровальное и насосное оборудование фирмы «Siebec», Франция (ЗАО «Гальванит», г. Москва).

Ведущие технологические организации: ООО НПП «Экомет», г. Москва; ООО «Химсинтез», г. Дзержинск, Нижегородской обл.; ООО «Компания «Сонис», г. Москва; Компания «Sur Tec», Германия Представительством «Вопелиус Хеми АГ» в России; ООО «Гальванические технологии», г. Н.Новгород осветили в своих докладах, в разделе «Технологические процессы», современные разработки в данном направлении.

Вопросы очистки сточных вод были рассмотрены в докладах ООО «Предприятие «Радан», г. Санкт-Петербург; ЗАО «Баромембранные технологии», г. Владимир; ООО «Шелл Евразия», г. Москва; ООО НТК «Процесс», г. Санкт-Петербург.

Второй день работы совещания был посвящен знакомству с производимым ООО «Гранит-М» оборудованием. Участникам совещания было представлено:

- автоматизированная линия цинкования деталей на подвесках с комплектом вспомогательного оборудования;

- емкостное оборудование, системы вентиляции, отдельные ванны ручного обслуживания, колокольные установки с ручным и механизированным приводом разгрузки деталей, барабанные установки и многое другое.

Особый интерес участников совещания вызвала демонстрация работы экструдера для производства листовых полимерных материалов.

В работе совещания принял участие господин Э. Рорбах, Германия, который в 80-х годах руководил запуском в эксплуатацию оборудования, поставляемого на предприятие, при его организации.

Работа совещания завершилась проведением круглого стола.

Организаторы совещания отмечают большую эффективность проведенного мероприятия, т.к. в рамках работы совещания был подписан ряд протоколов о намерениях по приобретению гальванического оборудования и долгосрочных соглашений на поставку листовых полимерных материалов.

*Г.Б.Барк*