

MOŽNOSTI NADOMEŠČANJA GALVANSKIH POSTOPKOV NANAŠANJA TANKIH ZAŠČITNIH PREVLEK Z EKOLOŠKO NEOPOREČNIMI PVD PREVLEKAMI (I del)

Peter Panjan, Boris Navinšek, Institut Jožef Stefan, Jamova 39, 1000 Ljubljana

The possibility of replacement of galvanic coatings with PVD ones (Part I)

ABSTRACT

Owing to great ecological problems the environmental ordinances in well developed countries have became in the last years so strict, that the production of galvanic coatings is restricted. Therefore new ecological clean procedures, which should replaced conventional technique, are developed in recent years. On the base of our experience in the field of hard protective coatings we have suggested physical vapour deposition techniques (PVD) as an alternative procedure to conventional techniques. The problem of replacement of galvanic coatings is not only technical and ecological, but also economical. Galvanic coatings are in general cheaper than vacuum ones. However the price of galvanic coatings increase owing to the cost of cleaning of polluted water, so we can expect that the ratio between the cost of galvanic and PVD coatings will be dramatically changed in the near future. The development of equipments for large scale production of PVD coatings is also in progress.

POVZETEK

Zadnja leta, ko so prišla v ospredje ekološka vprašanja, in ko so v nekaterih državah že spreveli zakonodajo, ki močno omejuje proizvodnjo zaščitnih prevlek na osnovi galvanskih postopkov, smo tudi raziskovalci v Sloveniji začeli raziskovati možnosti uporabe okoli bolj prijaznih postopkov, ki bi nadomestili konvencionalne, elektrokemijske (galvanske). Tehnološko je to v večini primerov izvedljivo. Na osnovi naših dosedanjih izkušenj na področju trdih zaščitnih prevlek smo kot alternativo predložili vakuumski (PVD) postopek nanašanja. Problem nadomeščanja galvanskih prevlek pa ni samo tehnični in ekološki, ampak tudi ekonomski. V splošnem so galvanske prevleke še vedno cenejše od vakuumskih. Ker se cene galvanskih prevlek zaradi naraščajočih stroškov čiščenja odpadnih vod povečujejo, se bo to razmerje v naslednjih nekaj letih spremenilo v prid PVD-prevlek. V teku je tudi razvoj naprav za njihovo velikoserijsko proizvodnjo, kar bo omogočilo njihovo cenejšo pripravo.

1 Uvod

Z galvansko (elektrokemijsko) zaščitenimi predmeti se v vsakdanjem življenju srečujemo na vsakem koraku. Tako je npr. v sodoben avtomobil vgrajenih kar približno 3000 sestavnih delov, ki so galvansko zaščiteni. V Evropski skupnosti je po oceni DGO (Deutsche Gesellschaft für Oberflächentechnik) vrednost proizvodnje elektrokemijskih prevlek preko 280 milijard ECU. Namen galvanskega nanosa je funkcionalen (npr. zaščita pred korozijo in obrabo, izboljšanje spajkljivosti) in/ali dekorativen. Zaradi enostavnosti in cenosti nanosa so bili elektrokemijski postopki zaščite praktično nezamenljivi. Šele v zadnjih letih, ko je prišla v ospredje ekološka problematika, se je konkurenčnost elektrokemijskih postopkov pred drugimi, npr. vakuumskimi in plazemskimi, precej zmanjšala. **Z elektrokemijskimi postopki** lahko nanašamo skoraj vse kovine in njihove zlitine na najrazličnejše materiale, kot so jeklo, aluminij, plastika, keramika, barvne kovine in njihove zlitine. Klasični elektrokemijski postopki so: cinkanje (Zn), kadmiranje (Cd), nikljanje (Ni), kromanje (Cr), zlatenje (Au), srebrenje (Ag) ter nanašanje aluminija (Al), medenine (MS) in večplastnih

prevlek (Cu-Ni-Cr). Pripravimo lahko torej prevleke žlahtnih kovin (Au, Au zlitine, Pt, Ag,...), kovin (npr. Cr, Ni, Cu) in nekaterih binarnih zlitin (npr. CuZn, CuSn). Osnovna zahteva, ki ji morajo zadostiti, je korozija odpornost, pogosto pa zahtevamo, da so odporne tudi na razenje. Velik pomen pa imajo tudi kot dekorativne prevleke. Z nanosom galvanske prevleke se hrapavost površine zmanjša. Značilna debelina je več kot 10 µm, čeprav lahko pripravimo tudi prevleke z debelino več kot 100 µm. Hitrost nanašanja je v splošnem več kot 1 µm/h. Pri vseh postopkih elektrokemijskega nanašanja se srečujemo s problemom kvalitete prekrivanja podlag zelo različnih geometrij, s ponovljivostjo debeline in lastnosti prevleke (zaradi hitrega staranja raztopin, iz katerih nanašamo). Največje težave pa so odpadki (mulji) in onesnaženje voda s strupenimi odlakami, ki so neizogibne pri vseh elektrokemijskih postopkih.

Osnova galvanskih postopkov so vodne raztopine kovinskih soli. Med nanosom, nastanejo odlake, ki vsebujejo **povišane koncentracije kovinskih ionov**. Le-ti so tokščni že pri nizkih koncentracijah. Zahteve pristojnih inšekcijskih služb, ki nadzorujejo tekoče izpuste iz galvanskih obratov, so čedalje strožje, zato je čiščenje odlak postalno drag. V Evropi že nekaj let veljajo zelo strogi predpisi o varstvu okolja prav za področje galvanskih prevlek, zato raziskovalci intenzivno iščejo nadomestne tehnologije, ki bi bile sprejemljive v funkcionalnem, ekonomskem, predvsem pa v ekološkem pogledu. Tudi Slovenija ima od avgusta 1996 novo zakonodajo na tem področju, ki upošteva vse norme Evropske skupnosti pri varovanju okolja. Zaradi stroškov čiščenja odlak in razgradnje strupenih odpanih snovi cene galvanskih prevlek v zadnjih letih hitro naraščajo. V razvitih evropskih državah se za razvoj alternativnih tehnologij (nove naprave in tehnološki postopek, čistilne naprave, reciklaža) namenja po več miliard ECU na leto.

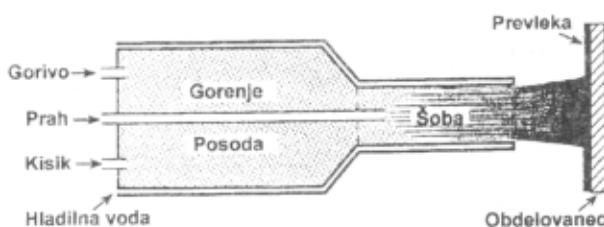
2 Opis alternativnih postopkov zaščite površin

Sama ugotovitev, da neki tehnološki postopek priprave prevleke lahko uspešno nadomestimo z novim ne zadostuje. Od alternativne tehnologije zahtevamo: a) **da je čista**, b) **tehnično učinkovita**, c) **cenovno sprejemljiva** in d) **kompatibilna z drugimi zahtevami**, ki jih mora izdelek izpolnjevati. Danes so realna alternativa ekološko spornim elektrokemijskim (galvanskim) postopkom vakuumski in plazemski postopki nanašanja (PVD in CVD) ter termične in plazemske pršilne tehnike.

2.1 Termične in plazemske pršilne tehnike

Osnova termične in plazemske pršilne tehnike je brizganje kovinskega prahu (ali žice) skozi plamen ali plazmo. Hitrost nanašanja je velika. Na tak način lahko pri nizki temperaturi (<200°C) pripravimo zelo debele

prevleke (do 1 mm) na osnovi kovin (npr. cink), zlitin, kompozitov (npr. WC-Co), ki so obrabno in korozisko odporne. Plasti pripravimo iz prahu izbranega materiala, ki ga z veliko hitrostjo brizgamo skozi močan plamen oz. plazmo (high velocity oxygen fuell - HVOF). So zelo goste in v splošnem tudi kvalitetne. S pršilno tehniko (npr. HVOF) pa ne moremo kontrolirano pripraviti tankih, nekaj µm debelih kovinskih plasti (npr. niklja), ali pa nekaj mikrometrov debelih visokotemperaturnih keramičnih prevlek, kot je npr. CrN. Pač pa lahko pripravimo debele plasti različnih obrabno odpornih zlitin in kompozitov, kot npr. WC/Co in Cr₃C₂/NiCr, pri čemer stalimo kovinsko fazo, ne pa tudi keramičnih delcev. Površina takih prevlek je zelo groba, zato jo moramo posebej obdelati. Vendar je končna obdelava tako pripravljenih prevlek pogosto lažja incenejša kot obdelava trdega kroma. Pršilni postopek se najpogosteje uporablja v letalski industriji za pripravo trdih oblog oz. za obnovo izrabljениh delov z dodajanjem materiala. Ker se material nanaša zelo lokalizirano, je smiseln prekrivati posamezna orodja oz. strojne dele, ne pa tudi večjo količino manjših predmetov. WC-Co-Cr zagotavlja zaščito pred abrazijsko obrabo, prevleka CrC-NiCr dobro ščiti pred korozijo, za WC-Co/NiCrMo pa je značilna odpornost proti abraziji, zagotavlja pa tudi zelo dobro adhezijo.



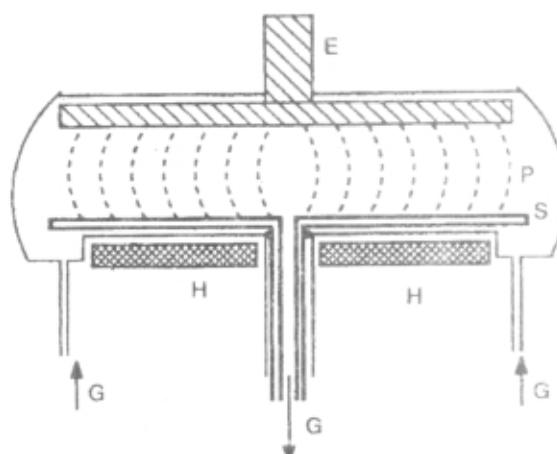
Slika 1. Shema naprave za termični pršilni nanos zaščitnih prevlek (HVOF)

2.2 Kemijski nanos iz parne faze ob prisotnosti plazme (PCVD)

Bistvo postopkov kemijskega nanašanja iz parne faze (PCVD) je kemijska reakcija med izbranimi plini na vročih podlagah in v plazmi. Reakcija je lahko termični razkroj (piroliza), substitucija ali dvojna substitucija. Klasičen zgled dvojne substitucije je nanašanje trde prevleke TiN na podlage po shemi:



Težavo pri PCVD-postopkih nanašanja prevlek predstavljajo stranski produkti (npr. HCl), ker poškodujejo podago in ker so ekološko sporni. Kot izhodne snovi nam v večini primerov rabijo halogenidi prehodnih elementov, ki so hlapljive spojine, zelo občutljive na vlogo in delo z njimi zahteva posebne varnostne ukrepe. Nevarne halogenide lahko nadomestimo s kovino-organskimi spojinami (govorimo o postopku "Metal Organic Chemical Vapour Deposition - MOCVD"). Kovino-organske spojine lahko pripravimo skoraj za vse kovinske elemente, vendar je njihova cena visoka.

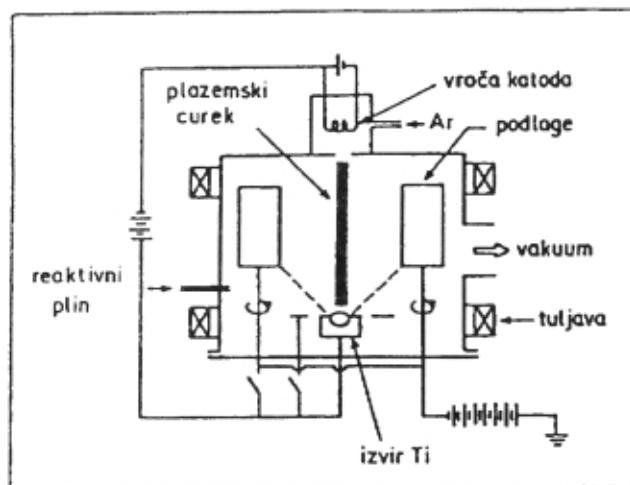


Slika 2. Shema naprave za pripravo zaščitnih prevlek s kemijskim nanašanjem iz parne faze ob prisotnosti plazme (PACVD) (S-podlage, P-plazma, H-grelnik, G-delovni plini)

Ob prisotnosti plazme je temperatura, pri kateri steče kemijska reakcija, bistveno nižja - tako lahko npr. prevleke TiN in TiCN nanašamo pri temperaturi približno 300°C. Raz elektritev v reaktorju dosežemo, če tlak plinske mešanice znižamo na nekaj mbar, vzbudimo pa jo lahko na več načinov: (a) z negativno elektrodo, ki se nahaja v posodi nasproti podlagam, (b) z induksijsko tuljavo, ki jo vzbujamo z visoko frekvenco, (c) s kapacitativnim vzbujanjem in (d) z mikrovalovnim vzbujanjem. Za razliko od konvencionalnih naprav za nanos zaščitnih prevlek CVD, ki so poceni (vendar zaradi visoke temperature nanašanja neprimerne za nanos zaščitnih prevlek na podlage iz večine tehno loško zanimivih materialov), so PCVD naprave cenovno primerljive s tistimi za PVD nanašanje, vendar je njihova uporaba omejena z relativno visoko temperaturo nanašanja.

2.3 Fizikalni-vakuumski nanos iz parne faze (PVD)

Osnova vseh postopkov nanašanja zaščitnih prevlek PVD sta (reaktivno) naparevanje in naprševanje ob prisotnosti plazme, s katero aktiviramo (disociiramo, vzbudimo ali ioniziramo) atome tarče, reaktivnega oz. inertnega plina. Govorimo o aktiviranem reaktivnem nanašanju (Activated Reactive Physical Vapour Deposition - ARPVD). Če so podlage električno prevodne, priključimo nanje negativno električno napetost (do 200V) in na tak način pospešimo nastale ione na površino rastoče plasti. Tak postopek nanašanja tankih plasti se imenuje ionsko prekrivanje (Ion Plating - IP). Ioni z veliko energijo povečajo površinsko difuzijo, kar ima odločilen vpliv na mikrostrukturo plasti in posledično na njene mehanske lastnosti, adhezijo, korozijske in druge lastnosti. Z vakuumskimi postopki nanašanja lahko v principu pripravimo plasti skoraj poljubne kemijske sestave na skoraj poljubno podago. Tako lahko pripravimo ne le kovinske prevleke in njihove zlitine, ampak tudi keramične prevleke, večkomponentne in večplastne prevleke. Temperatura nanašanja je med 100 in 500°C.



Slika 3. Shema naprave za nanos PVD prevlek s pomočjo nizkonapetostnega plazemskega loka loka (BAI 730)

Hrapavost zaščitnih prevlek PVD je navadno primerljiva s hrapavostjo podlage. Korozjska obstojnost pa je zaradi t.i. "pin-hol" defektov nekoliko slabša; na mestih, kjer se pojavijo defekti te vrste, pride korozjski medij v direkten kontakt s podlago. Njihova obrabna odpornost pa je odlična. Zato lahko 250 µm debelo plast trdega kroma nadomestimo s 1-5 µm debelo prevleko CrN. Hitrost nanašanja je 1-5 µm/h. Ekološko so PVD prevleke neoporečne.

2.4 Kombinacija galvanskih in PVD-prevlek

V veliko primerih lahko kombiniramo galvanske in vakuumske postopke nanašanja tankih plasti. Tak primer je npr. zaščita orodij za brizganje plastike: na površino orodja z elektrokemijskim postopkom nanesemo najprej plast Ni-P, ki rabi za korozjsko zaščito; nanjo pa z vakuumskim postopkom nanesemo trdo zaščitno prevleko (npr. TiN). Oba postopka kombiniramo tudi v primerih, ko je podlaga iz materiala, ki se ga ne da neposredno prekriti z galvanskimi postopki. Zgled za to so titan in njegove zlitine, ki jih zaradi zelo močne pasivizacije površine ne moremo zaščititi z elektrokemijskimi postopki. Zato na podlago najprej napršimo tanko plast npr. zlata, ki pa jo nato "ojačimo" z ustrezno galvansko prevleko. Sicer pa lahko podlage iz titana (in tudi nerjavečega jekla) zaščitimo s PVD-prevleko direktno, brez vmesne plasti. Tanko plast galvanskega zlata pogosto nanesemo na dekorativno prevleko PVD-TiN, da prilagodimo barvo oz. da privarčujemo zlato. Ker je keramična prevleka TiN relativno dober električni prevodnik, je tak postopek praktično izvedljiv. Enak postopek zaščite oz. dekoracije uporabimo tudi v primeru, ko je podlaga iz električno neprevodnega materiala (plastika, keramika) - na podlago najprej naparimo ali napršimo tanko plast iz električno prevodnega materiala, na to plast pa z galvanskim postopkom nanesemo ustrezno zaščitno oz. dekorativno prevleko.

Trde prevleke PVD (npr. TiN, ZrN, CrN, TiAlN, TiCN, TiC) se zaradi visoke mikrotrdote in lepe barve uporabljajo tudi v dekorativne namene. Pri reaktivnem postopku nanašanja lahko s spremenjanjem sestave spremiščamo barvo v širokem področju: od sive, zlate, rjave, do temno modre, antracitne in črne. Zgledi za uporabo so: ohišja ur, okvirji očal, kopalniška kovinska oprema, jedilni pribor, modni dodatki itd. Čeprav so trde zaščitne prevleke kemijsko zelo obstojne, pa so v kombinaciji s podlago pogosto korozjsko neobstojne, zlasti kadar je podlaga iz nežlahtnega materiala. Še posebej težavno je prekrivanje predmetov iz zlitin, kot so medenina, novo srebro in cinkove litine. Korozijo osnovnega materiala povzročajo drobne pore ("pin-holi") v tanki PVD-prevleki. Problem lahko rešimo tako, da najprej z galvanskim postopkom nanesemo tanko vmesno plast npr. niklja (5-7 µm) ali zlitine Pd-Ni (z 20 mas% Pd). Zaščita z galvanskimi prevlekami je boljša, ker so le-te v splošnem bolj kompaktne (goste). Ker povzroča alergije poskušajo nikljeve oz. NiPd-prevleke nadomestiti s plastjo CuSn+CuSn(Zn). Tudi sicer je pri vmesni plasti pogosto potrebna prilagoditev prevlek.

Primer kombinacije PVD in galvanskih prevlek je tudi zaščita oz. nanos dekorativne prevleke na podlage iz korozjsko neobstojnega materiala, npr. medenine in aluminijevih zlitin. Galvanska prevleka v takih primerih rabi predvsem kot korozjsko obstojna vmesna plast. Približno 0,4 m debela PVD-prevleka pa zagotavlja visoko odpornost na razenje in ustrezno barvo.

Trde zaščitne prevleke, ki jih pripravimo z vakuumskimi postopki nanašanja, prinašajo še eno pomembno prednost. Relativno trde materiale, iz katerih so narejeni mnogi tehnični izdelki, lahko nadomestimo z mehkejšimi, ki jih je lažje in zato ceneje obdelovati (npr. medenina), njihove mehanske karakteristike pa izboljšamo s trdimi zaščitnimi prevlekami.

PVD - plast		
PVD-Au	gal. Ni	
PVD-TiN	gal. Cu	
gal. Ni-Pd	gal. Ni	gal. Ni
gal. Ni	gal. Cu	kem. Ni
podlaga: medenina	podlaga: cinkova lit.	podlaga: polimer

Slika 4. Nekaj značilnih primerov zaščite nekaterih podlag s kombinacijo galvanske in PVD prevleke

gal. Au	gal. nanesena kovina
PVD-TiN	PVD - kovina
Podlaga: jeklo, titan	podlaga: polimer

Slika 5. Primeri zaščite in dekoracije različnih podlag s kombinacijo PVD in galvanske prevleke

Tabela 1. Primerjava različnih metod nanosa zaščitnih prevlek

	Kem. nanos iz parne faze (PCVD)	Vakuumski nanos iz parne faze (PVD)	Elektro-kemijski nanos (EKP)	Ter. pršilna teh. (HOVF)
Uporabnost	zelo omejena	univerzalna	omejena	zelo omejena
Debelina (μm)	5-20	0,5-5	0,5-1000	do 1 mm
Temp. podlag ($^{\circ}\text{C}$)	700-1000	<500	<90	
Tlak (mbar)	>0,1	10^{-2} - 10^{-3}	nanos iz elektrolita	<200 $^{\circ}\text{C}$
Hitr. nanašanja	10-50 nm/min	10-100 nm/min	>1 $\mu\text{m}/\text{h}$	
Enakomernost prekritja	dobra	zadovoljiva	kem. nanos: zelo dobra; galv. nanos: omejena	zelo slaba
Velikost podlag	velika	omejena	poljubno velika	ni omejitve
Velikost polnitve	velika	omejena (velika pri "in-line" napravah)	velika	
Cena naprave	visoka	visoka	majhna	majhna
Kontrola procesa	enostavna	enostavna	enostavna	zahtevna
Cena nanosa	visoka	visoka	nizka	nizka
Mikrostruktura	večinoma kristalinična	amorfna, kristalinična	amorfna, kristalinična	
Napetosti v plasti	termične	velike notr. nap.	majhne notr. nap.	majhne
Poroznost, razpoke	možne	goste plasti ("pin hol" defekt)	v splošnem goste plasti, razpoke	
Oprijemljivost	zelo dobra	dobra	dobra	dobra
Čiščenje podlag	ni pomembno	zelo pomembno	zelo pomembno	ni pomembno
Nanos zlitin in spojin	možno	enostavno	možno	možno
Nanos keramičnih prevlek (MeN, MeC)	možno	možno	ni možno	ni možno
Nanos večplastnih struktur	možno	enostavno	možno	ni možno

2.5 Primerjava elektrokemijskih postopkov priprave prevlek z alternativnimi

Postopki nanašanja prevlek, ki bi lahko bili alternativa ekološko oporečnim, torej obstajajo in so v določenih primerih tudi že ekonomsko sprejemljivi. Vendar pa zamenjava ni enostavna. Postopek je treba prilagoditi zelo konkretnim razmeram, ki jih zahteva uporabnik. Medtem ko so vakuumski in plazemski postopki nanašanja zaščitnih in trdih prevlek relativno zahtevni in jih je nekoliko težje vključiti v proizvodni proces, so termični pršilni postopki enostavnejši, vendar manj ponovljivi, pa tudi kontrola kvalitete je zahtevna in draga. Postopek je tudi neprimeren za nanos zaščitnih prevlek na veliko število majhnih podlag, ker se material nanaša na relativno majhno površino.

3 Ekomska analiza alternativnih tehnologij

Na ceno nanosa vpliva veliko parametrov, ki jih moramo ustrezno ovrednotiti. Ovisna je od cene same naprave za nanos, od njenega delovnega volumna in od hitrosti nanašanja (ki določa čas, potreben za nanos prevleke in s tem število nanosov na dan). Glavna stroška sta investicija v samo napravo in stroški operaterjev. Stroški za tarčo oz. material za nanos prevlek so zanemarljivi v primerjavi s prejšnjima. Polovico delovnega časa operaterjev je vezanega na polnitev oz. praznjenje naprave z deli, ki jih želimo prekriti, in na pripravo le-teh (čiščenje, poliranje) ter črpanje vakumske posode do visokega vakuma.

Čas nanašanja ni odvisen samo od postopka nanašanja, ampak tudi od zahtevane debeline prevleke. Le-ta mora biti pogosto večja od hrapavosti podlage, ki je lahko tudi nekaj μm . Prevleke, ki jih pripravimo z metodami, ki zagotavljajo velike hitrosti nanašanja, kot sta npr. naparevanje s katodnim lokom ali termična pršilna tehnika, imajo pogosto veliko število defektov in slabo oprijemljivost (adhezijo). Število defektov v prevleki v večini primerov narašča z naraščajočo hitrostjo nanašanja.

Spošno prepričanje strokovnjakov v industriji je, da so vakuumski postopki nanašanja zaščitnih prevlek veliko dražji od galvanskih. Delno je to res, vendar je predvsem posledica majhnega delovnega volumna obstoječih naprav za nanos. Če pa primerjamo ceno cm^2 prevleke oz. ceno na enoto volumna (vključno s ceno končne obdelave), potem lahko ugotovimo, da je pri novih metodah zaščite površin pogosto konkurenčna ali pa celo nižja od cene galvanskih prevlek.

Nove metode prinašajo v splošnem določene spremembe tehnološkega postopka priprave podlag (npr. dodatna topotna obdelava, brušenje, poliranje in čiščenje površine po nanosu prevleke). Tako moramo npr. prevleke, ki smo jih pripravili s termično pršilno metodo (npr. HVOF), naknadno obdelati zaradi grobe površine in neenakomerne debeline. Pred nanosom relativno tanke PVD-prevleke moramo površino podlage skrbno obdelati (hrapavost podlage ne sme biti večja od debeline prevleke). Ker ima le-ta bistveno manjšo trdoto kot prevleka, je ta delovna operacija cenejša od obdelave površine po nanosu prevleke.

Za določeno vrsto uporabe (v letalski industriji, vojaška industrija), in kadar je zamenjava nekega strojnega dela zelo zahtevna in dolgotrajna, ima nova tehnologija zaščite absolutno prednost, če le poveča trajnost izdelka.

Na ceno in uporabnost novih tehnologij vpliva tudi geometrija izdelka. Na podlage s komplizirano obliko je namreč veliko teže in zato tudi dražje nanesti enakomerno prevleko kot na tiste z enostavno obliko.

Podrobnejša analiza pokaže, da so PVD-prevleke debeline do $6 \mu\text{m}$ cenejše od galvanskih. Debelejše PVD-plasti pa so dražje od galvanskih, vendar lahko pričakujemo, da se bo s tehnološkimi izboljšavami

PVD-postopkov in zaradi povečevanja stroškov galvanskih postopkov nanašanja (zaradi večjih stroškov čiščenja odpadnih vod) konkurenčnost prvih v primerjavi z drugimi še izboljšala.

4 Sklepi

PVD-prevleke so realna alternativa ekološko spornih galvanskim oz. elektrokemijskim prevlekam, vendar so zaradi dragih naprav za nanos in majhne velikosti polnitve le-teh v splošnem dražje od galvanskih. Če pa primerjamo ceno cm^2 prevleke oz. ceno na enoto volumna, ugotovimo, da je cena PVD-prevlek že danes nižja od tiste za galvansko. Ker stroški čiščenja odpadnih vod, ki nastanejo pri nanašanju galvanskih prevlek, naraščajo, pričakujemo v bližnji prihodnosti povečanje cenovne konkurenčnosti PVD-prevlek. Njihovo konkurenčnost bodo povečale tudi naprave za velikoserijsko proizvodnjo, ki so še v razvojni fazi.

7 Literatura

- /1/ K.O.Lwagg, M. Graham, P. Chang, F. Rastagar, A. Gonzales, B. Sartwell
The replacement of electroplating
Surface and Coatings Technology, 81, 1996, 99-105
- /2/ H. A. Juhn
Alternative Beschichtungsverfahren - Konkurrenz oder Ergänzung
V zborniku simpozija "Galvanische Schichten", Technische Akademie Esslingen, 1996
- /3/ K. Feldmann, G. Beitingen
PVD versus Galvanik
Metalloberfläche, 50, 1996, 5, 400-402
- /4/ K. O. Legg
Economically Viable Hard Chromium Alternatives
Plating&Surface Finishing, July 1996, 12-14
- /5/ H. Schack, U. Kopacz
Kombination von Galvanik und PVD-Beschichtung
Metalloberfläche, 48, 1994, 6, 400-403
- /6/ H. Erhart
Kombination von Galvano- und PVD- Technik
Metalloberfläche, 44, 1990, 2, 59-62
- /7/ Regina Aul
Galvanik und PVD
Metalloberfläche, 50, 1996, 6, 806-808