

# Zerstörungsfreie Charakterisierung mechanischer Eigenschaften von hartstoffpartikelhaltigen Passivierungsschichten auf galvanischen Zink- und Zinklegierungsschichten

Gerd TEICHERT\*, Sabine ABAWI\*\*, Magali CAMARGO\*\*, Bernd HALBEDEL\*\*,  
Marianne LERP\*\*, Udo SCHMIDT\*\*, Marcus WILKE\*, Lothar SPIESS\*\*

\* MFPA Weimar, Prüfzentrum Schicht- und Materialeigenschaften an der TU Ilmenau  
\*\* TU Ilmenau

Gustav-Kirchhoff-Straße 5, 98693 Ilmenau

Kontakt: gerd.teichert@tu-ilmenau.de

**Kurzfassung.** Zur Verbesserung des Korrosionsschutzes spielen Passivierungsschichten auf galvanischen Zn- und ZnNi-Schichten eine wesentliche Rolle. Im Bereich der Automobilindustrie sowie der Elektrotechnik/Elektronik wurde durch entsprechende Richtlinien (EU-Altfahrzeugrichtlinie usw.), welche in deutsches Recht umgesetzt wurden, der Einsatz von hexavalentem Chrom in allen Fahrzeugbauteilen sowie vielen Elektro- und Elektronikgeräten verboten. Somit ist die Anwendung der durch sehr gute Korrosionsschutzeigenschaften gekennzeichneten Chrom(VI)-haltigen Gelb-, Schwarz- und Olivchromatierungen für Zink- und Zinklegierungsschichten verboten bzw. stark eingeschränkt. Auf Grund des Cr(VI)-Verbotes werden heute vor allem Dickschichtpassivierungen eingesetzt. Ohne den für Cr(VI)-haltige Schichten typischen Selbstheilungseffekt sind diese Schichten wegen ihrer geringen Härte anfällig für mechanische Verletzungen, so dass speziell bei Trommelware die geforderten Korrosionsschutzeigenschaften nur durch zusätzliche silikatische oder organische Topcoats erreicht werden können. Durch die Einlagerung von nanokristallinen Hartstoffpartikeln in die Passivierungsschicht kann die Verschleißbeständigkeit und hierüber durch die Vermeidung von Oberflächenverletzungen während der Herstellung sowie des Bauteiltransports auch die Korrosionsbeständigkeit erhöht werden. Für die Entwicklung und den praktischen Einsatz dieser Schichten ist die Materialcharakterisierung, insbesondere die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften, von herausragender Bedeutung. Im vorliegenden Beitrag soll die zerstörungsfreie bzw. zerstörungsarme, tiefenabhängige Bestimmung der mechanischen Schichteigenschaften unter Nutzung der instrumentierten Eindringhärteprüfung (Nanoindenter) vorgestellt werden. Der Einfluss der verschiedenen Hartstoffpartikel (Aluminiumoxid, Siliciumoxid usw.) auf die Schichteigenschaften wird ausführlich diskutiert.

## 1 Einführung

Korrosionsschäden verursachen in den führenden Industrieländern nach Einschätzung der World Corrosion Organisation (WCO) jährlich Kosten in Höhe von 3 % bis 5 % des Bruttoinlandsprodukts, die weltweiten Kosten durch die Korrosionsschäden liegen bei jährlich 3,3 Billionen \$, wobei ein Drittel durch Techniken zur Korrosionsminderung eingespart werden könnte [1].

Die weltweit immer strenger werdenden Umweltverordnungen sowie die stetig zunehmenden Qualitätsanforderungen führten in den letzten Jahren bei vielen Oberflächenschutzsystemen zu Umstellungen. Im Bereich der Automobilindustrie sowie der Elektrotechnik/Elektronik wurde durch entsprechende Richtlinien (EU-Altfahrzeugrichtlinie, EU-Elektroaltgeräterichtlinie, RoHS-Richtlinie [2-4]), welche in deutsches Recht umgesetzt wurden, der Einsatz von hexavalentem Chrom in allen Fahrzeugbauteilen sowie vielen Elektro- und Elektronikgeräten verboten. Somit ist die Anwendung der durch sehr gute Korrosionsschutzeigenschaften gekennzeichneten Chrom(VI)-haltigen Gelb-, Schwarz- und Olivchromatierungen für Zink- und Zinklegierungsschichten verboten bzw. stark eingeschränkt.

Auf Grund des Cr(VI)-Verbotes werden heute neben Blaupassivierungen vor allem Dickschichtpassivierungen mit Schichtdicken von ca. 400 nm eingesetzt. Ohne den für Cr(VI)-haltige Schichten typischen Selbstheilungseffekt sind diese Schichten wegen ihrer geringen Härte anfällig für mechanische Verletzungen, so dass speziell bei Trommelware die geforderten Korrosionsschutzeigenschaften nur durch zusätzliche silikatische oder organische Topcoats erreicht werden können.

Der Beitrag zeigt, wie durch die Einlagerung von Hartstoffpartikeln in die Passivierungsschicht die Verschleißbeständigkeit und hierüber durch die Vermeidung von Oberflächenverletzungen während der Herstellung sowie des Bauteiltransports auch die Korrosionsbeständigkeit erhöht werden kann. Als Quelle für einen Hartstoffpartikeleinbau dienen Zinkdispersionsschichten. Bei dem nachfolgenden Passivierungsprozess wächst die Konversionsschicht durch Anlösen von Zink in die Dispersionsschicht hinein und umschließt die dort vorhandenen Hartstoffpartikel [5]. Bereits früher durchgeführte Untersuchungen zur Partikeleinlagerung aus der Passivierungslösung führten zu relativ geringen Partikeleinbauanteilen bis 2 m-% an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [6]. Am Markt verfügbare Dickschichtpassivierungen mit  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikeln zeigen eine Partikelanlagerung an der Oberfläche, ein Einbau in die Passivierungsschicht wird nicht beobachtet und führt somit nicht zu einer Steigerung der Gesamtschicht Härte [7, 8].

Im Rahmen der entwicklungsbegleitenden Schichtcharakterisierung sind neben der Bestimmung des Einbauverhaltens der Hartstoffpartikel mittels optischer Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES) auch die mechanischen und tribologischen Eigenschaften von herausragender Bedeutung. Bei den mechanischen Eigenschaften liegt der Schwerpunkt auf der Bestimmung der Schichthärte in Form der Martenshärte und der Charakterisierung der Haftfestigkeit mittels Nano-Scratchtest. Ergänzt werden diese Untersuchungen durch mikrotribologische Versuche.

Die charakterisierten Schichten zeigen eine deutliche Verbesserung der mechanischen und tribologischen Eigenschaften durch den Hartstoffpartikeleinbau. Der Nachweis der Verbesserung des Korrosionsschutzes ist noch zu erbringen. Diesem Nachweis dienen insbesondere Salzsprühnebeltests sowie potentiodynamische Untersuchungen.

## 2 Lösungsansatz und Schichtherstellung

### 2.1 Lösungsansatz

Die bisherigen Lösungsansätze (Bild 1) zum Einbau von Hartstoffpartikeln in Passivierungsschichten auf galvanischen Zinkschichten beruhen auf dem Einsatz einer Passivierungslösung mit Hartstoffpartikeln in Form einer stabilisierten Suspension. Eigene Vorarbeiten konnten den Einbau von Hartstoffpartikeln in die Konversionsschicht aufzeigen, jedoch erweisen sich die erreichten Einbauraten in Hinblick einer Steigerung der Korrosionsbeständigkeit als nicht ausreichend [5,9]. In einem neuen Lösungsansatz (Bild 2) soll als Hartstoffpartikelquelle nicht die Passivierungslösung, sondern eine Zinkdispersionsschicht mit den relevanten Hartstoffpartikeln dienen. Bei der Konversionsschichtbildung sind die Partikel somit bereits am Ort der Schichtbildung vorhanden und müssen nicht aus der Lösung herantransportiert werden. Unter Berücksichtigung des Schichtbildungsmechanismus der Konversionsschichten ist diese Herangehensweise vielversprechend.

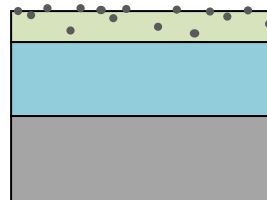


Bild 1: Passivierungslösung als Hartstoffpartikelquelle

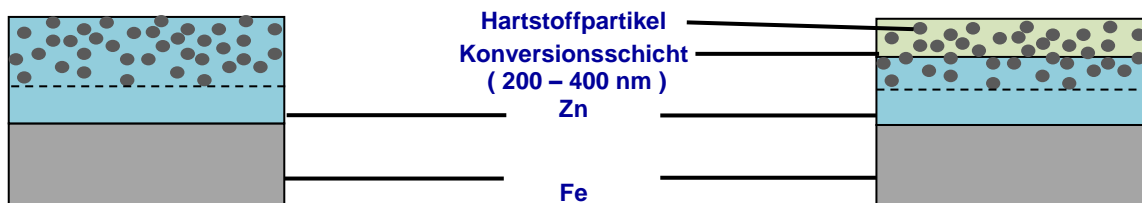


Bild 2: Zinkdispersionsschicht als Hartstoffpartikelquelle

### 2.1 Schichtherstellung und -charakterisierung

Die im Beitrag dargestellten Dispersionsschichten wurden aus einem kommerziellen chloridischen Zinkelektrolyten SLOTANIT OT (Dr.-Ing. Max Schlötter GmbH & Co. KG) mit 20 g/l  $\text{Al}_2\text{O}_3$  abgeschieden und anschließend mittels Passivierungslösung HESSOPAS HAT (Dr. Hesse GmbH & Cie. KG) passiviert. Bei den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln handelt es sich um AEROXIDE Alu C bzw. AERODISP W440 der Fa. Evonik Industries AG. Die für hohe Einbauraten notwendige Dispersionsstabilität wurde unter Verwendung eines Polycarboxylatethers sowie geeigneter Tenside realisiert.

Die Messungen mittels optischer Glimmentladungsspektroskopie fanden an einem GDA 750 der Firma Spectruma Analytik GmbH statt und wurden im RF-Betrieb und den Analysebedingungen 550V sowie 60mA durchgeführt. Die Mikrohärtmessungen fanden an einem PICODENTOR HM500 der Fa. Helmut Fischer GmbH mittels Vickersindenter statt. Zur tiefenaufgelösten Bestimmung der Martenshärte wurde im ESP-Modus (enhanced stiffness procedure) mit 50mN sowie 50 Messzyklen gearbeitet. Nanoscratch-Tests wurden an einem Hysitron Triboindenter TI 950 mittels konischem Indenter ( $r = 5 \mu\text{m}$ ) über eine Messlänge von 200  $\mu\text{m}$  durchgeführt. Die Messungen erfolgten über einen Kraftbereich von 0 – 30 mN in 6 Teilmessungen (0 – 1, 2, 5, 10, 20 und 30mN).

### 3 Schichtcharakterisierung

#### 3.1 Optische Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES)

Die Vorteile der GD-OES liegen in den geringen Anforderungen an die Probenvorbereitung sowie der aufgrund hoher Abtragsraten vergleichsweise geringen Messzeiten. Während die laterale Auflösung durch den Anodendurchmesser ( $\varnothing$  2,5 mm) begrenzt ist, können Tiefenauflösungen  $< 10$  nm realisiert werden, die es erlauben den Hartstoffpartikeleinbau innerhalb der vergleichsweise dünnen Konversionsschichten zu verfolgen [10]. Durch die genannten Vorteile ist es mittels GD-OES möglich größere Probenchargen mit vertretbarem Aufwand zu analysieren und so zeitnahe Informationen für die Dispersionsentwicklung abzuleiten.

##### 3.1.1 DC- Abscheidung

Untersuchungen zur Dispersionsabscheidung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln in einem Grundelektrolyten (62,5 g/l  $\text{ZnCl}_2$ , 205 g  $\text{KCl}$ , 25 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) ohne Organikzusatz zeigten bei DC-Abscheidung eine maximale Einbaurrate von 0,4 m-%. Die Zugabe von Glanzbildnern und Tensiden, wie sie für kommerzielle Elektrolytsysteme üblich sind, führte zu einem Abfall der Einbauraten auf Werte  $< 0,1$  m-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sowie einen weiteren Abfall der Dispersionsstabilität. Bei Verwendung kommerzieller chloridischer Zinkelektrolyte wurden vergleichbare Ergebnisse beobachtet. Speziell für Gestellteilen wurde bei DC-Abscheidungen eine ausgeprägte Adsorptionsneigung der Nanopartikel auf der Zinkoberfläche festgestellt. Die anhaftenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln bleiben auch beim Wachstum der Konversionsschicht auf der Oberfläche und werden nicht in die Passivschicht eingebaut. Das Adsorptionsverhalten hängt dabei stark vom Partikeltyp, seinen Oberflächeneigenschaften sowie der Dispersionsstabilität ab. Die Bilder 3 und 4 zeigen GD-OES-Tiefenprofile für Abscheidungen mit den beiden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeltypen AEROXIDE Alu C und AERODISP W440. Bild 4 verdeutlicht eine vergleichsweise geringe oberflächennahe Anlagerung von AluC-Partikeln mit einer Maximalkonzentration von 2,5 m-%. Bild 5 zeigt für die W440-Partikel eine schichtähnliche Ausbildung der Partikelanlagerung bis 13 m-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Durch den schnellen Abfall der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Linien in den Tiefenprofilen kann ein Partikeleinbau in die Konversionsschichten ausgeschlossen werden. Das unterschiedliche Adsorptionsverhalten konnte auch durch rasterelektronenmikroskopische (REM) Oberflächenaufnahmen bestätigt werden.

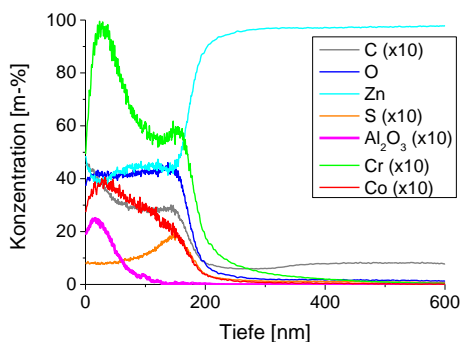


Bild 3: GD-OES-Tiefenprofil für AEROXIDE Alu C

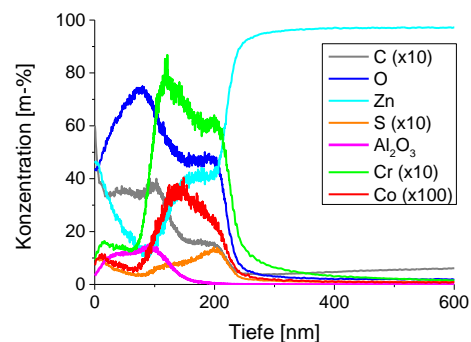


Bild 4: GD-OES-Tiefenprofil für AERODISP W440

Ferner durchgeführte Focused Ion Beam (FIB) Untersuchungen zeigten ebenfalls nur eine oberflächennahe Anlagerung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Agglomeraten, wie in den REM-Aufnahmen in Bild 5 zu erkennen ist. Ein Einbau von Hartstoffpartikeln in die poröse Konversionsschicht bzw. die Zinkschicht kann nicht beobachtet werden.

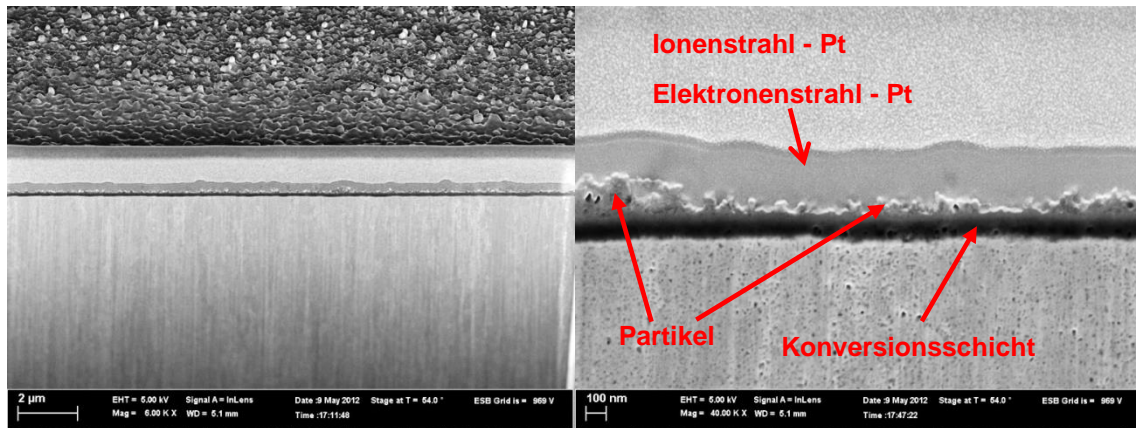


Bild 5: FIB-Schnitt des Dispersionssystems (links Übersicht, rechts Detailaufnahme)

### 3.1.3 Puls-Plating

Da die mit technischen Elektrolyten erreichbaren Einbauraten mittels DC Abscheidung zu gering sind, fanden ebenfalls Untersuchungen zur Puls Plating Abscheidung statt. Ansatzpunkt hierbei ist das beobachtete Adsorptionsverhalten der Hartstoffpartikel an der Konversionsschichtoberfläche im stromlosen Zustand. Diesem Verhalten wird durch die variabel einstellbaren Pausenzeiten zwischen den Stromimpulsen Rechnung getragen. Im sauren Zinkelektrolyten wurde mittels optimierten Pulsregime für Aluminiumoxid eine Einbaurate von 0,3 m-% erreicht. Durch sterische Stabilisierung mittels Polycarboxalatheter sowie durch die Wahl geeigneter Tenside ist es möglich, die Suspensionsstabilität deutlich zu verbessern und den Partikeleinbau bis auf 2 m-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu erhöhen, wobei die Schichten weiterhin glänzend bleiben. Die Partikeleinbauraten sind abhängig von:

- Pulsregime
- Partikelgehalt Elektrolyt
- pH-Wert
- Konvektionsverhältnisse
- Anteil an organischen Zusätzen (Glanzbildner, Polycarboxylatheter, Tenside)

Bild 6 zeigt das GD-OES Tiefenprofil einer mittels Pulse Plating abgeschiedenen passivierten Zinkdispersionsschicht. Die Abscheidung erfolgte aus einer mittels Polycarboxalatheter stabilisierten AluC-Dispersion. Das Tiefenprofil zeigt einen inhomogenen Partikeleinbau mit einer maximalen Konzentration von 0,6 m-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Interfacebereich zum Eisensubstrat. Bild 7 gibt die ersten 1000 nm dieses Dispersionssystems wieder. Hier ist deutlich zu erkennen, dass die Linie nicht wie in den Bildern 3 bzw. 4 sofort nach der Oberfläche abfällt, sondern sich eine Schulter innerhalb der Passivschicht ausbildet. Hieraus kann ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Einbau von 1,5 m-% innerhalb der Passivschicht und 7 m-% auf der Oberfläche ermittelt werden. Infolge der im Zink fest verankerten Partikel bzw. Partikelagglomerate ist somit ein Einbau während der Konversionsschichtbildung realisierbar. Durch die Optimierung des Abscheidungsprozesses sowie einer weiterführenden Partikelstabilisierung konnten homogene Einbauraten bis maximal 2 m-% in der Zinkschicht und 8 m-% in der Passivierungsschicht realisiert werden. Diese Ergebnisse werden durch FIB-Schnitte und Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) bestätigt.

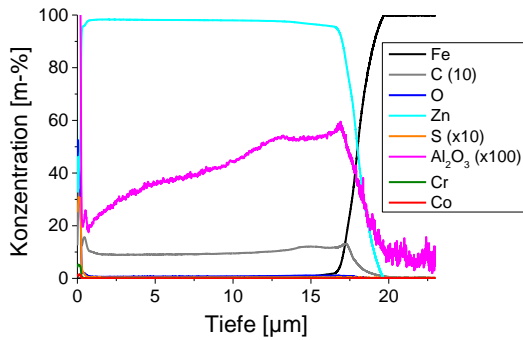


Bild 6: GD-OES-Tiefenprofil Dispersionssystem 20 g/l AluC, Pulse Plating

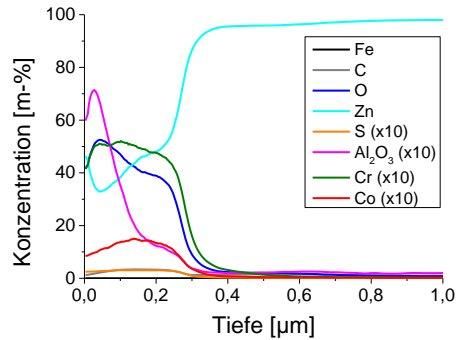


Bild 7: GD-OES-Tiefenprofil Konversionsschicht des Dispersionssystems aus Bild 6

### 3.2 Martenshärte

Die instrumentierte Eindringprüfung gestattet die Bestimmung der Martenshärte und weiterer mechanischer Kenngrößen an dünnen Schichten. Besonders zu erwähnen ist der Eindringmodul. Im sogenannten ESP-Modus (Enhanced Stiffnes Procedure) wird nicht nur eine Kraft-Eindringtiefe-Kurve aufgenommen, sondern es erfolgt eine mehrstufige Be- und Entlastung mit steigender Prüfkraft. Hierdurch ist es möglich die relevanten Kenngrößen tiefenaufgelöst, d.h. je Belastungszyklus, zu ermitteln. Durch die Abscheidung auf polierten Substraten wurde der Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf die Messergebnisse bzw. deren Streuung minimiert.

#### 3.2.1 DC-Abscheidung

Bild 8 zeigt den typischen Härteverlauf für eine partikelfreie passivierte Zinkschicht. Es ist deutlich zu erkennen, dass die 280 nm dicke Konversionsschicht eine geringere Härte im Vergleich zur Zinkschicht aufweist. Dabei schwankt die Härte der Zinkschichten in Abhängigkeit des Organikanteils im Zinkelektrolyten sowie der Abscheidungsart (DC, Puls Plating) und deren Einfluss auf die Gefügeausbildung zwischen 500 und 700 N/mm<sup>2</sup>. Aus diesem Grund ist ein Vergleich partikelfreier und partikelhaltiger Systeme nur unter gleichen Abscheidebedingungen sinnvoll.

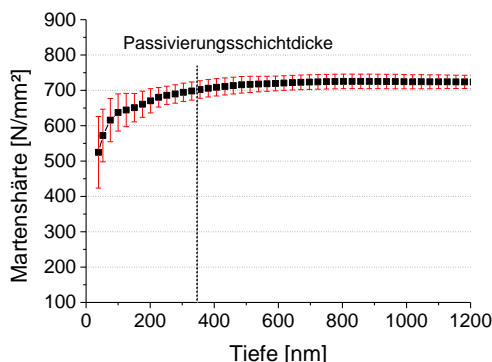


Bild 8: Martenshärte für partikelfreies System

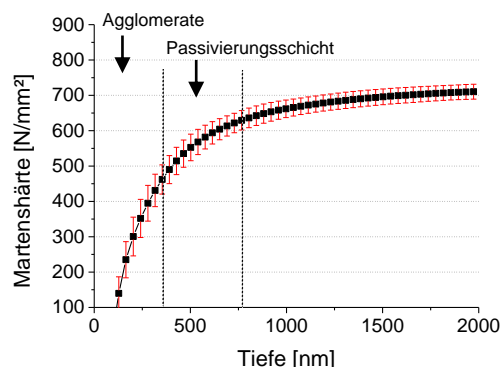


Bild 9: Martenshärte für DC-Abscheidung mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Oberflächenadsorption (W440), vgl. Bild 4

Bild 9 zeigt den Martenshärteverlauf für eine deutlich ausgeprägte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Adsorptionsschicht (W440-Partikel) auf Zink aus Bild 4. Da die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Agglomerate auf der Oberfläche nicht fest in der Konversionsschicht verankert sind, setzt der Partikelverbund dem Eindringen des Vickersdiamantens nur einen geringen Widerstand entgegen. Somit wird

eine relativ geringe Oberflächenhärte gemessen, an der Härte der darunter liegenden Konversions- und Zinkschicht ändert sich hierdurch nichts.

### 3.2.2 Puls-Plating

Der Hartstoffpartikeleinbau führt im Vergleich zu den Schichten der DC-Abscheidungen zu einem deutlichen Anstieg der Härte des Dispersionssystems. Die Bilder 10 und 11 zeigen die Martenshärteverläufe für ein System ohne Partikel und für das System unter Verwendung eines Elektrolyten mit 20 g/l AluC (stabilisiert) aus Bild 6. Die hohen Einbauraten in diesem System führen zu einer deutlichen Härtesteigerung der Zinkschicht auf 700 N/mm<sup>2</sup> (~80 HV) und der Konversionsschicht auf 850 N/mm<sup>2</sup> (~120 HV). Die Härtesteigerung kann in der gesamten Konversionsschicht nachgewiesen werden. An der Oberfläche kommt es durch die Partikelanreicherung der nur teilweise verankerten Agglomerate zu einem leichten Härteabfall.

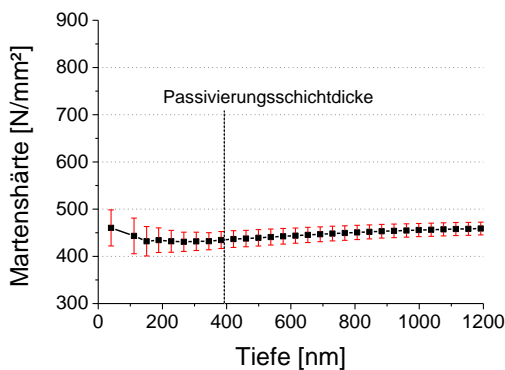


Bild 10: Martenshärteverlauf für ein System ohne Partikel

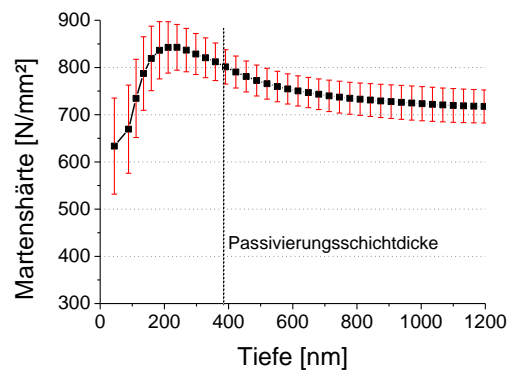


Bild 11: Martenshärteverlauf für Dispersionssystem mit 20 g/l AluC, vgl. Bild 6

## 3.3 Nanoscratchtest

Der Nanoscratchtest an den Schichtsystemen wurde zur Charakterisierung der Haftfestigkeit sowie die Anfälligkeit bezüglich Kraterbildung durchgeführt.

### 3.3.1 DC-Abscheidung

Proben mit einem deutlich ausgeprägten Schichtcharakter der adsorbierten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel (W440, Bild 4) zeigten keine signifikante verbesserte der Anfälligkeit bezüglich Kraterbildung, was aufgrund der erhaltenen Härtewerte auch nicht zu erwarten war. Aufgrund der lediglich oberflächlichen Partikelanlagerung konnten auch keine Unterschiede bezüglich der Haftfestigkeit der Konversionsschicht ermittelt werden.

### 3.3.2 Puls-Plating

Im direkten Vergleich von Schichten mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikeln (AluC, vgl. Bild 6) und ohne Partikel wird deutlich, dass die nachgewiesene Härtesteigerung zu einem deutlichen Abfall in der Kratzertiefe je Kraftzyklus führt. Die Bilder 12 und 13 geben hierzu einen Überblick der Eindringtiefe des Indentors (normal Displacement) in Abhängigkeit der Messlänge (lateral Displacement). Unterschiede in der Haftfestigkeit zu einer partikelfreien Schicht konnten nicht nachgewiesen werden. Ebenfalls durchgeführte mikrotribologische

Untersuchungen bestätigen eine deutliche Verbesserung des Verschleißverhaltens des Dispersionssystems im Vergleich zum partikelfreien System.

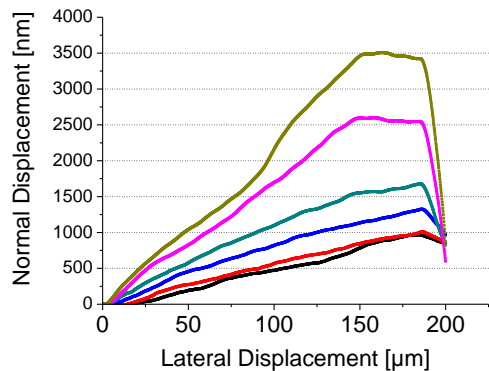


Bild 12: Nanoscratch-Test für ein System ohne Partikel

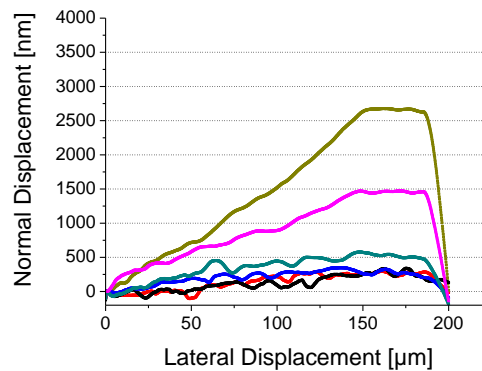


Bild 13: Martenshärteverlauf für Dispersionssystem mit 20 g/l AluC, vgl. Bild 6

#### 4 Ausblick

Die verbesserten tribologischen und mechanischen Eigenschaften müssen durch Versuch im kleintechnischen Massstab mit realen Bauteilen bei einer Trommelbeschichtung bestätigt werden. Der Einfluss auf das Korrosionsverhalten ist ebenfalls noch umfassend zu untersuchen.

#### 6 Danksagung

Die Autoren bedanken sich für die finanzielle Unterstützung durch die Thüringer Aufbaubank im Rahmen eines Verbundprojektes, Verbundprojektnummer 2010 VF 0019.

#### Referenzen

- [1] J. Iken, *VDI nachrichten*, Nr. 17, 2013, 10
- [2] Richtlinie 2000/53/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 18. September 2000 über Altfahrzeuge, Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften, 18.9.2000, L 269/34-L 269/42
- [3] Richtlinie 2002/96/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 27. Januar 2003 über Elektro- und Elektronikaltgeräte, Amtsblatt der Europäischen Union, 13.02.2003, L 37/24-L 37/38
- [4] Richtlinie 2011/65/EU DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 8. Juni 2011 zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten (Neufassung), Amtsblatt der Europäischen Union, **1.7.2011**, L 174/88-L 174/110
- [5] M. Lerp, M. Wilke, U. Schmidt, G. Teichert, F. Schlütter, *Galvanotechnik* **2012**, 103, 1882
- [6] G. Teichert, U. Schmidt, M-Lerp, B. Halbedel, S. Abawi, M. Carmago, M. Wilke, *Prakt. Met. Sonderband* **2012**, 44, 287
- [7] R.Venz, *Galvanotechnik* **2005**, 96, 824
- [8] B. Reinhold, R. Blittersdorf, *Galvanotechnik* **2007**, 98, 876
- [9] M. Lerp, M. Wilke, U. Schmidt, G. Teichert, F. Schlütter, *ZVO Oberflächentage* **2010**, 22.-24.09.2010 Berlin
- [10] M. Wilke, G. Teichert, R. Gemma, A. Pundt, R. Kirchheim, H. Romanus, P. Schaaf, *Thin Solid Films* **2011**, 520, 1660