



FAKULTÄT FÜR
MASCHINENBAU

Korrosionsuntersuchungen zum Degradationsverhalten resorbierbarer beschichteter Magnesiumlegierungen

Vortragender:

Dipl.-Ing. Sven Schmigalla, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, IWF

Ausgangssituation

- weitverbreiteter Einsatz von Implantaten in der Medizintechnik
 - Unterscheidung nach Funktionsdauer: **temporär** oder **permanent**
 - verwendete Implantatmaterialien weisen keine oder nur sehr langsame Degradation auf
- nachteilig bei Implantaten mit temporärer Funktionsdauer
 - Implantate verbleiben dauerhaft im menschlichen Körper oder müssen durch Folge-OP wieder entfernt werden



Entwicklung von biodegradablen Implantatwerkstoffen

- zeitweiliger Ersatz der Funktion körpereigenen Gewebes
- anschließende Auflösung im menschlichen Körper durch Korrosionsvorgänge

Ausgangssituation

Anforderungen an potentielle Implantatmaterialien:

- gute Biokompatibilität
- keine bzw. nur geringe Toxizität (auch der Abbauprodukte)
- adäquate mechanische Eigenschaften
- Auflösungsvermögen in Körperflüssigkeiten

Magnesium wird diesen Anforderungen gerecht, jedoch:

- sehr schnelle Auflösung reinen Magnesiums unter den im menschlichen Organismus herrschenden Bedingungen
 - unzureichende Funktionsdauer
 - bei zu schneller Degradation toxische Wirkung der Abbauprodukte infolge starker Wasserstoffentwicklung und Alkalisierung
- **Einflussnahme auf das Degradationsverhalten ist erforderlich**
(Legierungszusammensetzung, Wärmebehandlung, Beschichtung)

Probenmaterial

Magnesium-Calcium-Legierung folgender Zusammensetzung:

Mg	Ca	Fe	Ni	Cu
Ref.	1,029	0,002	< 0,000	< 0,002

(Bestimmung mittels Atomabsorptionsspektroskopie, Angaben in Gew.-%)

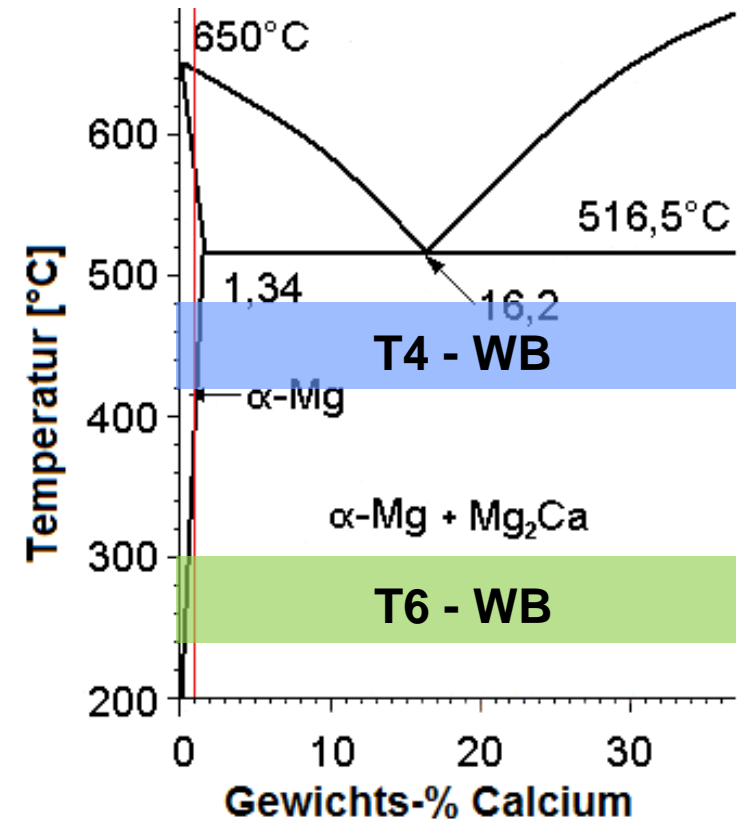
Durchgeführte Wärmebehandlungen:

1. Lösungsglühung im 1-Phasen-Gebiet (T4-WB):

Temperatur \ Zeit	8 h	12 h	16 h
420 °C	-	x	x
460 °C	-	x	x
480 °C	x	x	-

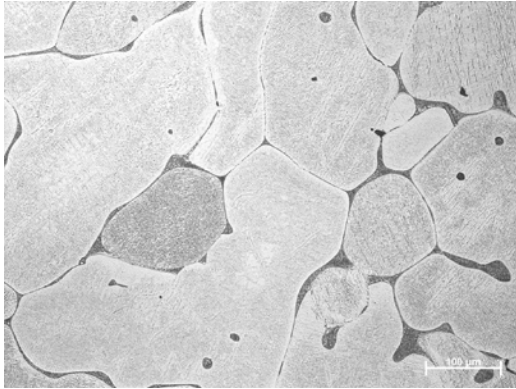
2. Warmauslagern im 2-Phasen-Gebiet (T6-WB):

Temperatur \ Zeit	4 h	8 h	12 h
240 °C	-	x	x
300 °C	x	x	-



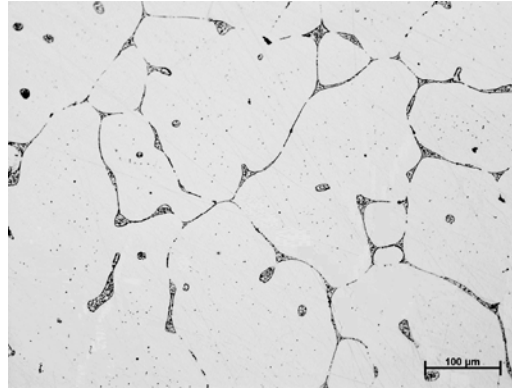
Probenmaterial

Lieferzustand



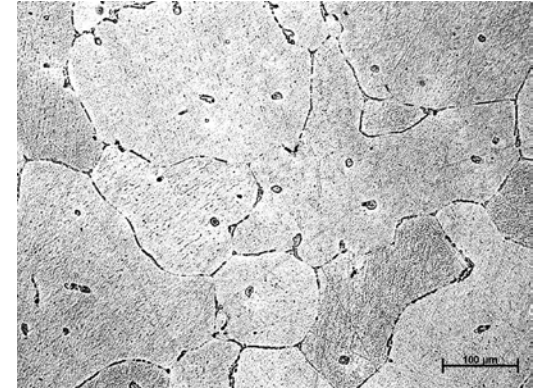
T4 - WB

12 h/420 ° C

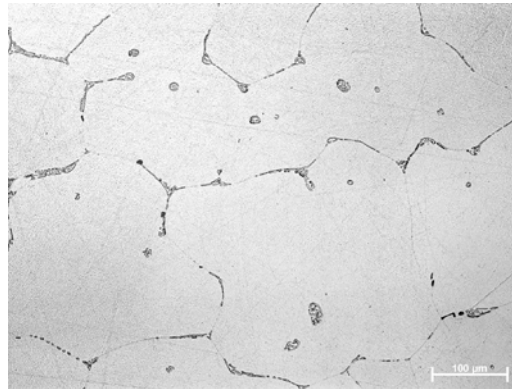


T4 + T6 - WB

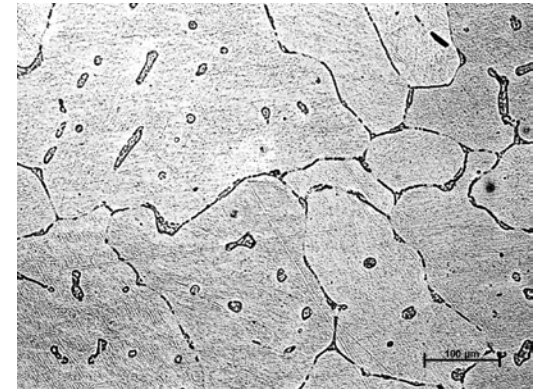
12 h/480 ° C + 8 h/240 ° C



12 h/480 ° C



12 h/480 ° C + 8 h/300 ° C



Beschichtungserzeugung durch plasmachemische Oxidation

Wärmebehandlungszustände des beschichteten Substratmaterial:

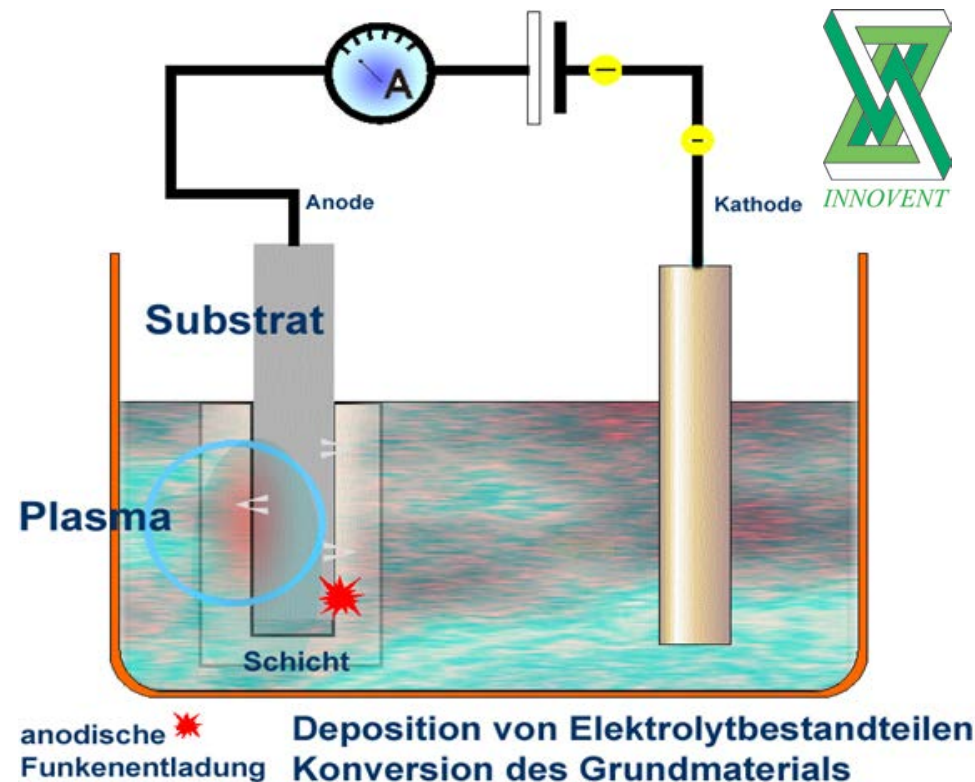
- Lieferzustand
- T4-wärmebehandelt (12 h/480 °C)
- T4-wärmebehandelt + T6-wärmebehandelt (verschied. Temperaturen und Zeiten)

Beschichtungsparameter:

- pulsierender Gleichstrom $f = 1000 \text{ Hz}$
- konstante Stromstärke $0,5 \text{ A}$
- maximale Badspannung $260 \text{ bzw. } 310 \text{ V}$

Verwendeter Elektrolyt:

- Zusammensetzung:
 - Calciumdihydrogenphosphat
 - Natriumdihydrogenphosphat
 - 25 %-iges Ammoniakwasser
- pH-Wert: $10,5$



Zusammensetzung der Beschichtung

Abhängigkeit vom Wärmebehandlungszustand des Substratmaterials sowie von der maximalen Badspannung

WB-Zustand	Badspannung	$\text{Mg}_3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_4$	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Lieferzustand	260 V	64	32	4
	310 V	99	1	-
12 h/480 °C	260 V	59	28	13
	310 V	99	1	-

Bestimmung mittels Röntgendiffraktometrie, Angaben in Gew.-%

Untersuchung des Degradationsverhaltens

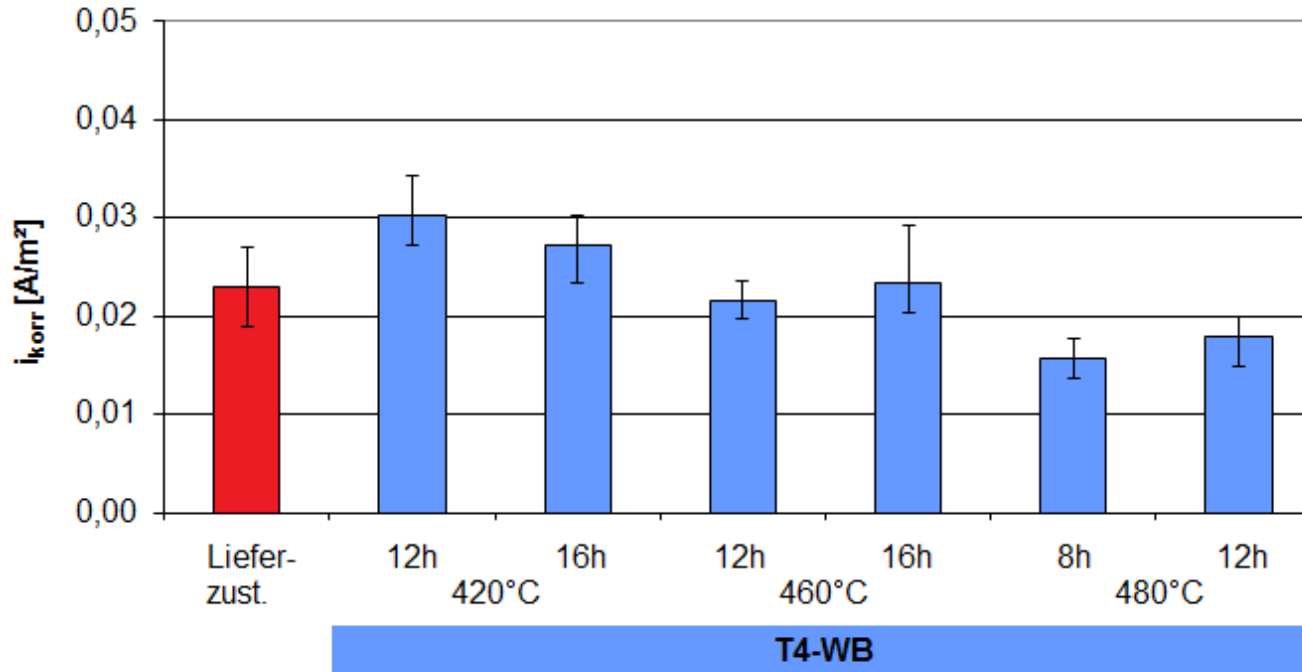
Angewandte Untersuchungsmethoden:

- Aufnahme von Stromdichte-Potential-Kurven mittels rotierender Scheibenelektrode (RDE) unter Variation von Elektrolyt und Temperatur (25 bzw. 37 °C)
- Auflösungsversuche unter Erfassung der Wasserstoffentwicklung
- verwendete Elektrolyte:
 - 0,01 M NaCl, pH 9 → 0,01 M Cl⁻
 - SBF (**S**ynthetic **B**ody **F**luid), pH 7,4 gepuffert → 0,2 M Cl⁻

Substanz	Konzentration [g/l]
NaCl	7,996
NaHCO ₃	0,350
KCl	0,224
K ₂ HPO ₄ *3H ₂ O	0,228
MgCl ₂ *6H ₂ O	0,305
1 N HCl	40 ml/l
CaCl ₂	0,278
Na ₂ SO ₄	0,071
(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6,057

RDE-Messungen am Substratmaterial

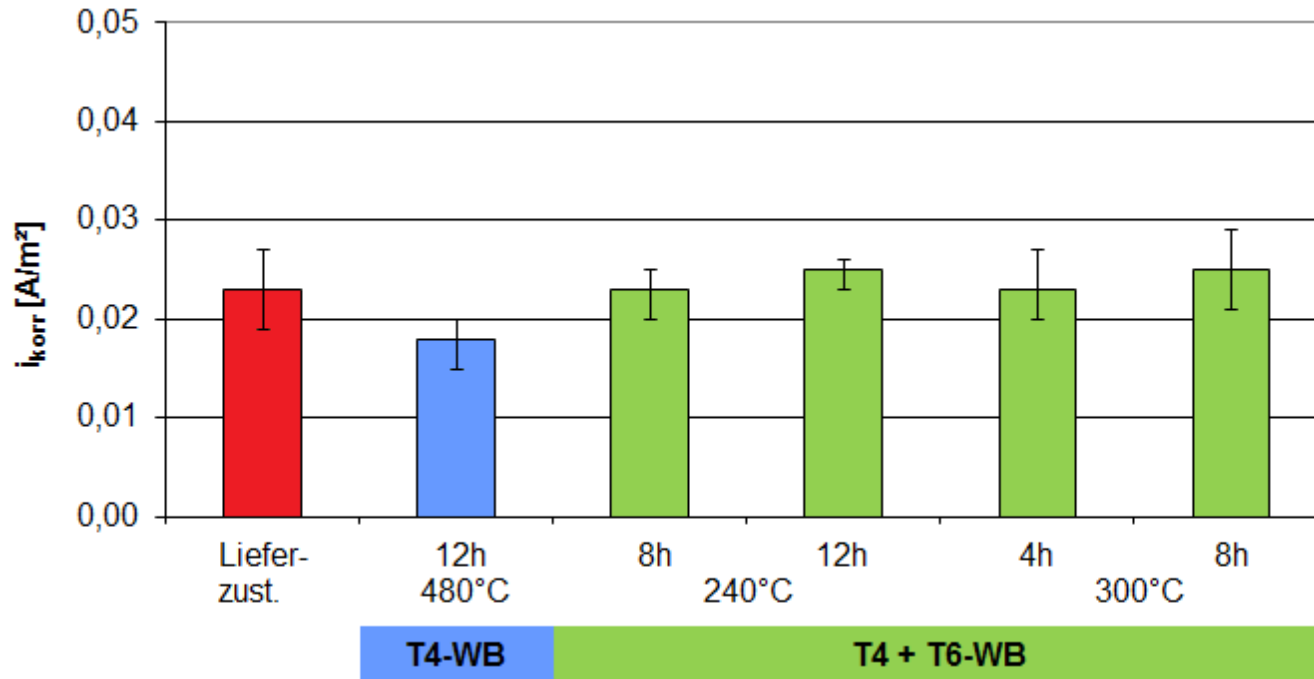
Einfluss der T4-Wärmebehandlung auf die Korrosionsstromdichte i_{korr}



Bedingungen: 0,01 M NaCl, pH 9, T = 25 ° C, $n_{\text{RDE}} = 2000$ U/min

RDE-Messungen am Substratmaterial

Einfluss der T6-Wärmebehandlung auf die Korrosionsstromdichte i_{korr}

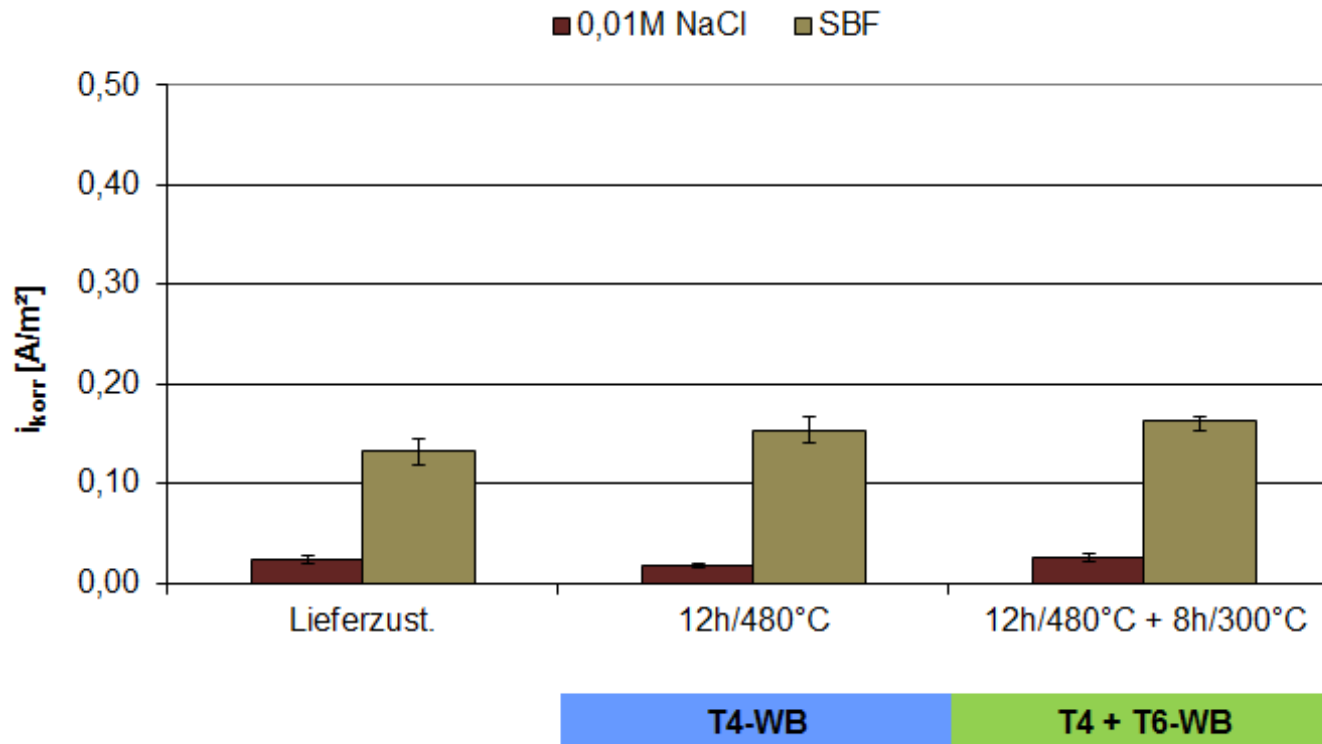


Bedingungen: 0,01 M NaCl, pH 9, T = 25 ° C, $n_{\text{RDE}} = 2000$ U/min

RDE-Messungen am Substratmaterial

Einfluss der Elektrolytzusammensetzung auf i_{korr}

- Vergleich von i_{korr} in 0,01 M NaCl, pH 9 und SBF, pH 7,4, gepuffert

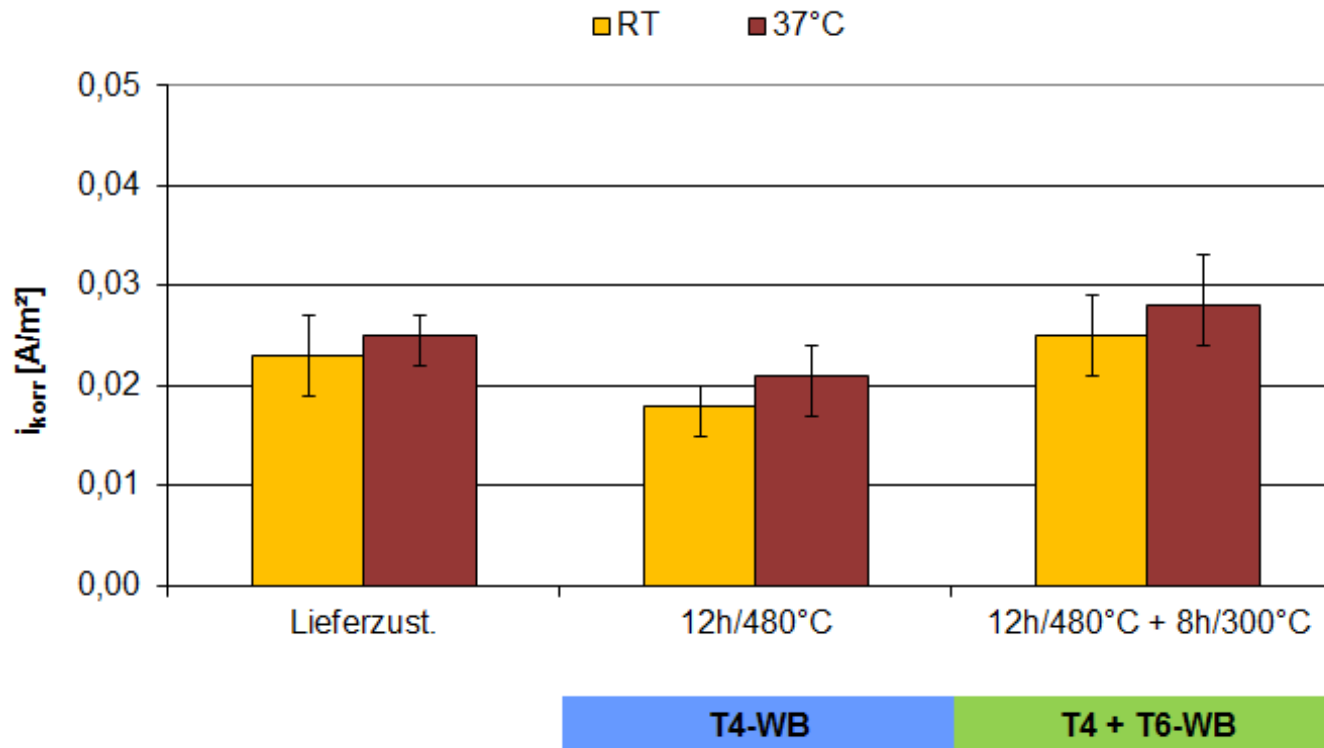


Bedingungen: $T = 25^\circ \text{C}$, $n_{\text{RDE}} = 2000 \text{ U/min}$

RDE-Messungen am Substratmaterial

Einfluss der Elektrolyttemperatur auf i_{korr}

- Vergleich von i_{korr} bei 25 °C bzw. 37 °C

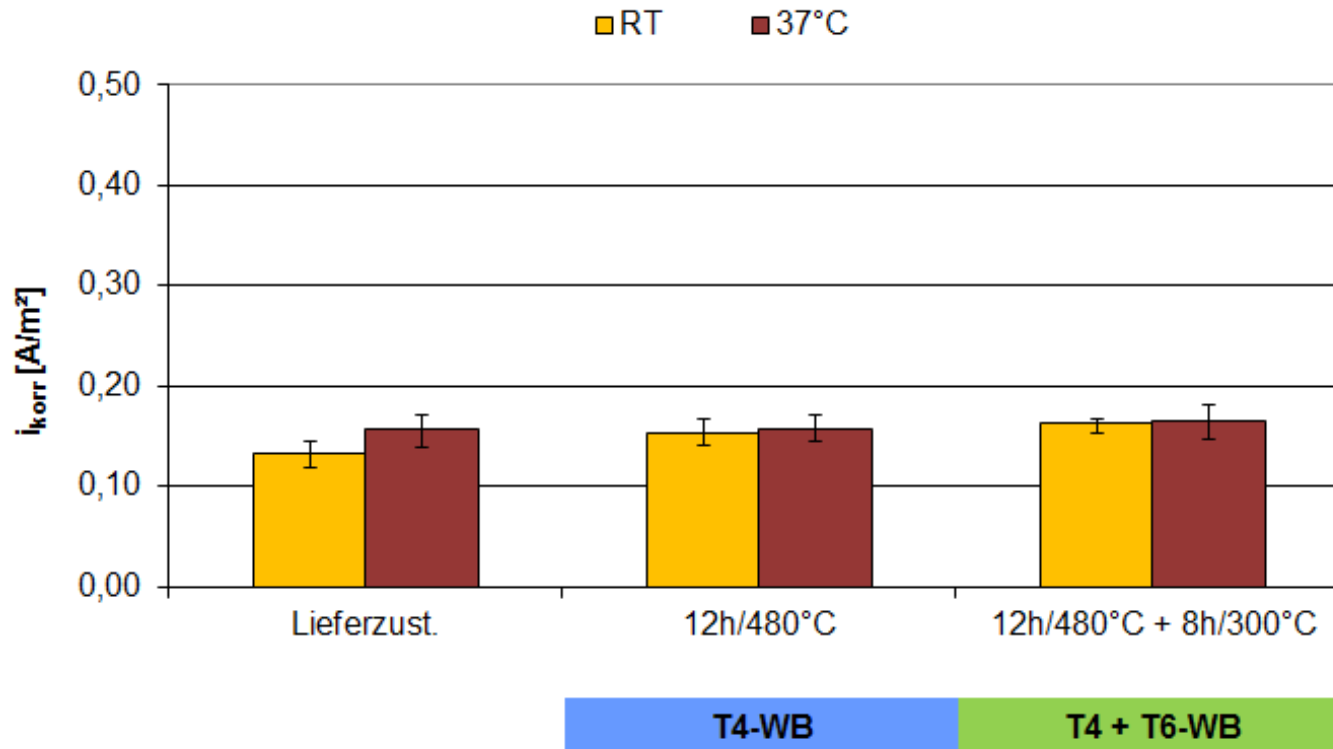


Bedingungen: 0,01 M NaCl, pH 9, $n_{\text{RDE}} = 2000$ U/min

RDE-Messungen am Substratmaterial

Einfluss der Elektrolyttemperatur auf i_{korr}

- Vergleich von i_{korr} bei 25 °C bzw. 37 °C

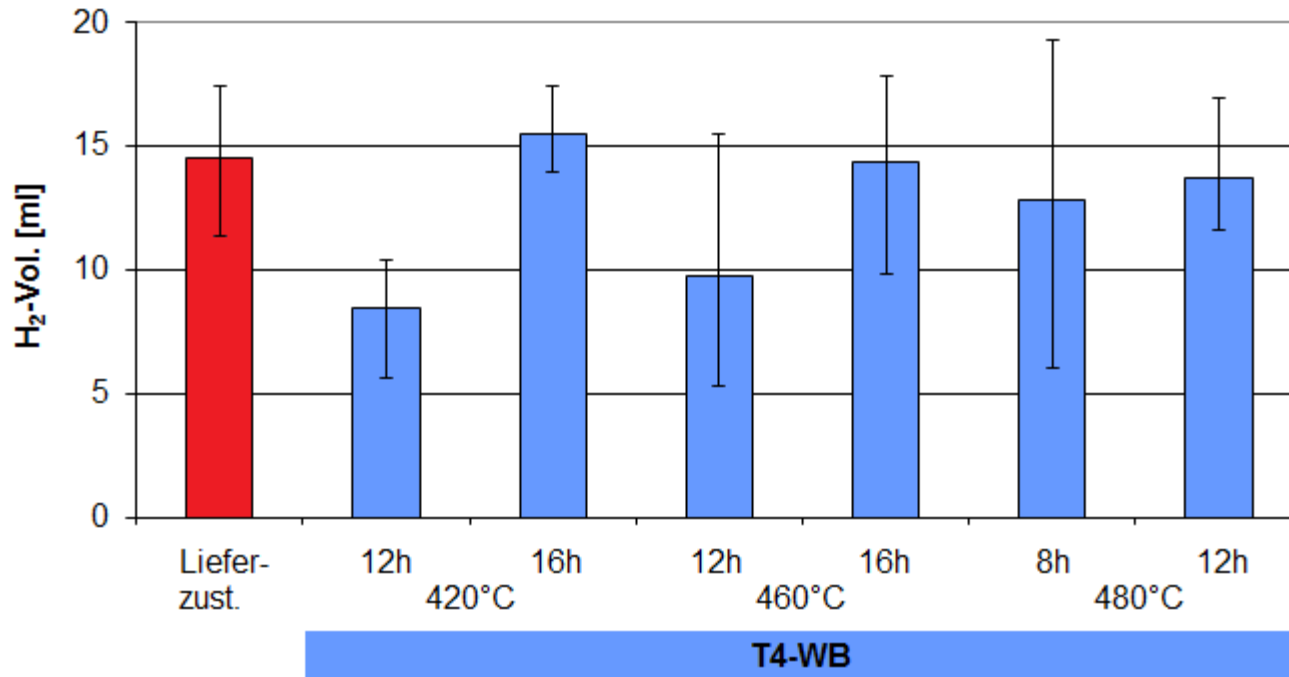


Bedingungen: SBF, pH 7,4, gepuffert, $n_{\text{RDE}} = 2000$ U/min

Auflösungsversuche am Substratmaterial

Einfluss der T4-Wärmebehandlung auf die Wasserstoffentwicklung

- Gesamtwasserstoffvolumen nach 48 h



Bedingungen: SBF, pH 7,4, gepuffert, T = 25 ° C

Vergleich RDE-Messungen und Auflösungsversuche

- Korrosionsstromdichten i_{korr} und Wasserstoffentwicklung können als Maß für Auflösungsgeschwindigkeit gesehen werden
- Bestimmung der Korrosionsstromdichten i_{korr} sehr gut reproduzierbar, lassen prinzipielle Aussage über Einfluss der WB auf das Auflösungsverhalten zu
- sehr große Streubreite der Wasserstoffentwicklung im Auflösungsversuch

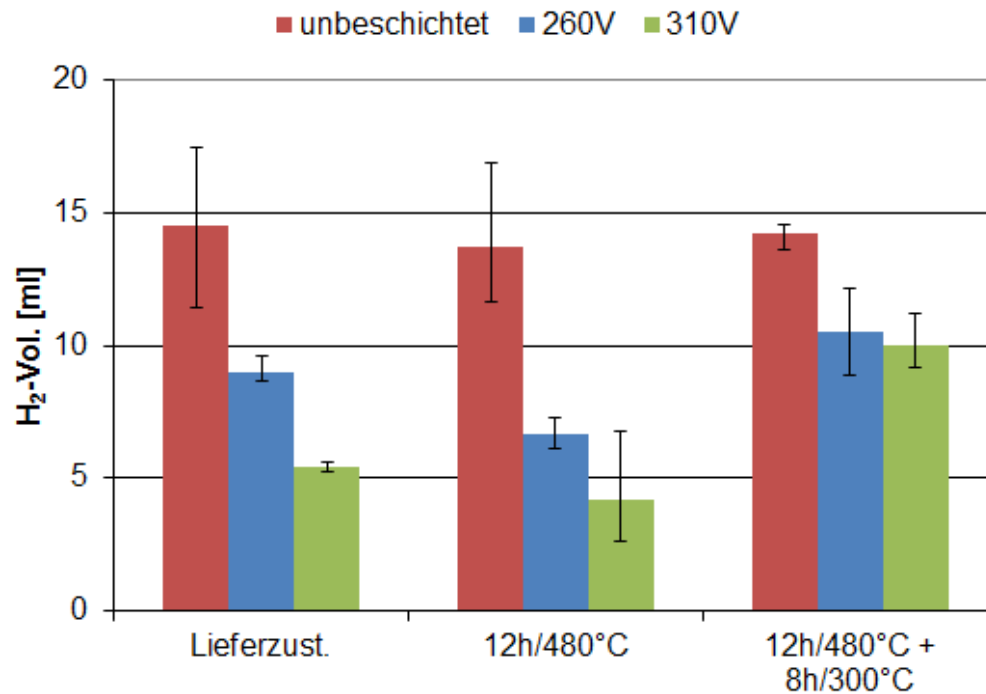
Ursachen:

- RDE-Messungen erfolgen innerhalb weniger Minuten, zudem unter Rotation
 - Ergebnis resultiert aus Auflösungsverhalten des Substratmaterials, da keine weitere Anlagerung von Korrosionsprodukten
- bei Auflösungsversuchen Schichtbildung auf Oberfläche möglich
 - beeinflusst zeitlichen Verlauf der Auflösung
 - **Bestimmung der Korrosionsstromdichten i_{korr} besser geeignet, um Einfluss der Wärmebehandlung auf das Auflösungsverhalten aufzuzeigen**
 - **Aber: für praktischen Anwendungsfall ist die Höhe der Wasserstoffentwicklung je Zeit wichtiges Kriterium**

Auflösungsversuche an beschichteten Proben

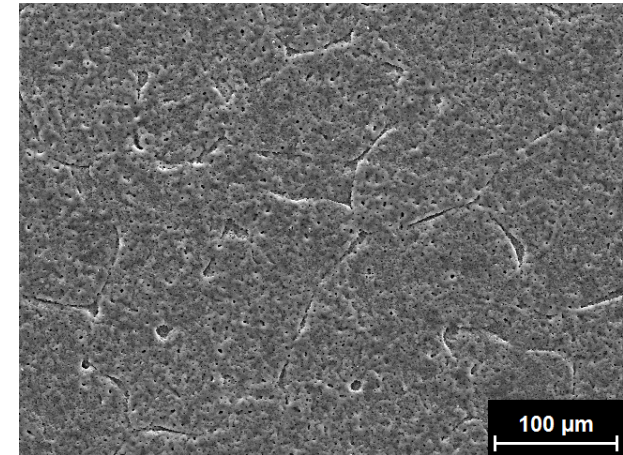
Vergleich der Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit der Badspannung

- Gesamtwasserstoffvolumen nach 48 h

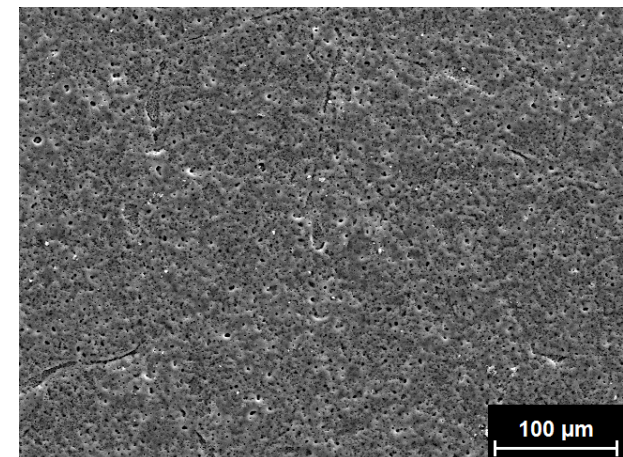


Bedingungen: SBF, pH 7,4, gepuffert, T = 25 ° C

Lieferzustand, Badspannung 260 V



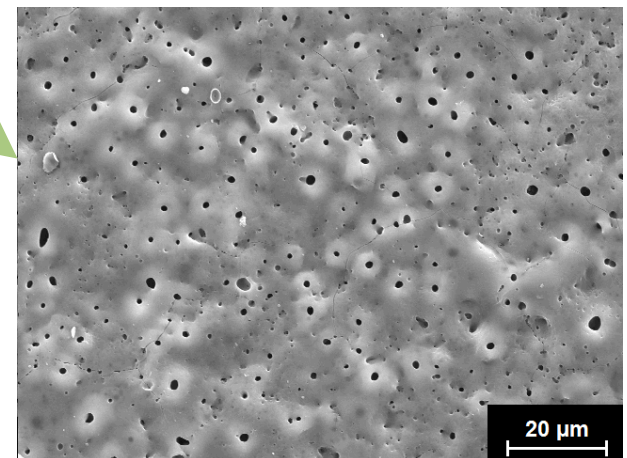
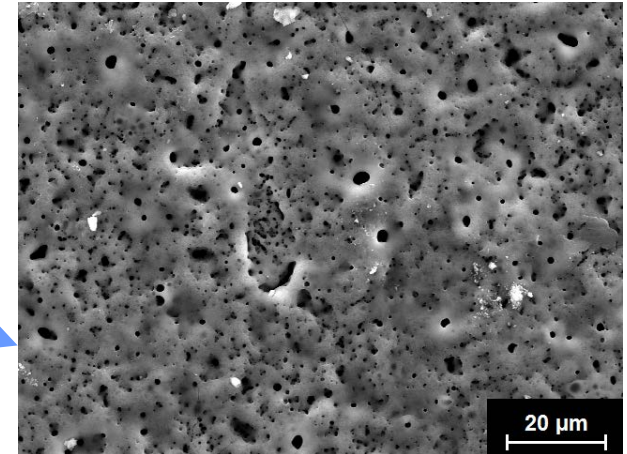
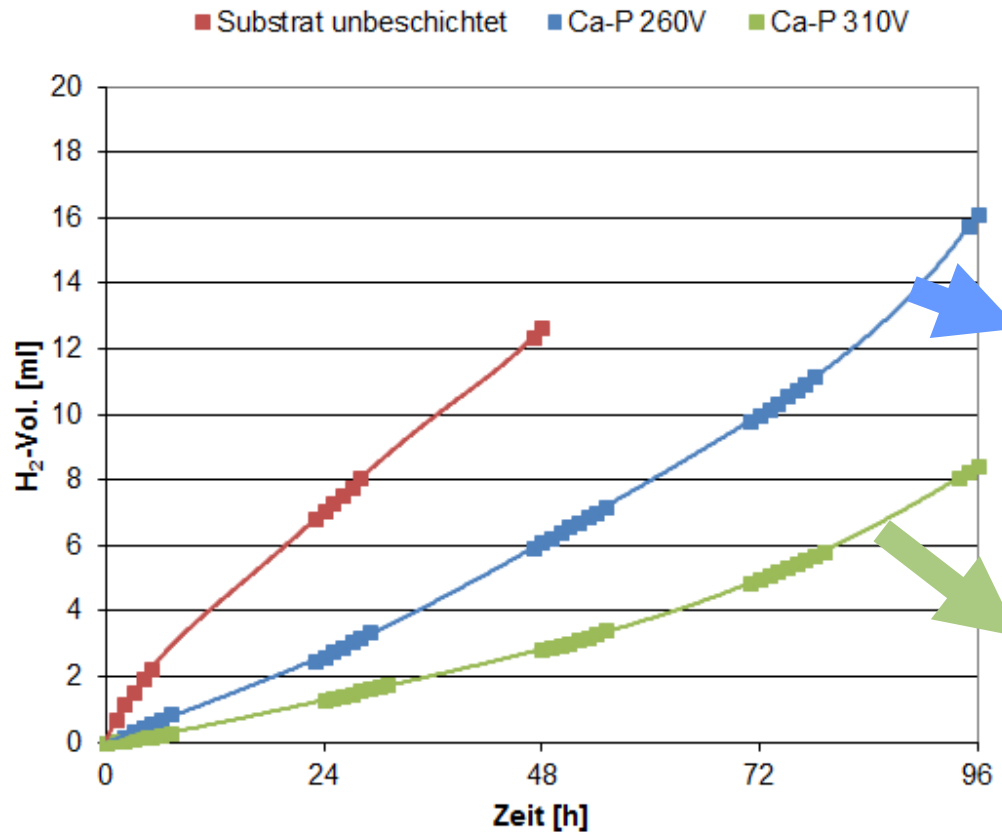
12 h/480 ° C, Badspannung 260 V



Auflösungsgeschwindigkeit unbeschichteter und beschichteter Proben

Zeitlicher Verlauf der Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit der Badspannung

- am Beispiel des T4 (12 h/480 °C) –wärmebehandelten Substratmaterials



Bedingungen: SBF, pH 7,4, gepuffert, T = 25 ° C

Zusammenfassung

Das Auflösungsverhalten der untersuchten Mg-1Ca-Legierung lässt sich durch Wärmebehandlung des Substratmaterials und Variation der Beschichtungsparameter beeinflussen:

Wärmebehandlung:

- T4-WB bei höheren Temperaturen führt zu geringeren Korrosionsstromdichten
- anschließende T6-WB erhöht Korrosionsstromdichten gegenüber T4-Zustand
- Zusammenhang zwischen größerer Menge an ausgeschiedener Mg₂Ca-Phase und höheren Korrosionsstromdichten erkennbar

Beschichtungsparameter:

- Qualität der Beschichtung vom WB-Zustand des Substratmaterials abhängig
- Fehlstellen oberhalb eutektischer Bereiche im Lieferzustand bzw. oberhalb Mg₂Ca-Ausscheidungen
- T4-WB bei höheren Temperaturen vorteilhaft hinsichtlich Qualität der Beschichtung, T6-WB ungünstig
- höhere Badspannung reduziert Anzahl der Poren in der Beschichtung
- führt zu verlangsamten Degradationsverlauf

**Vielen Dank für
Ihre
Aufmerksamkeit**

www.ovgu.de/iwf

