In vitro-Kurzzeit-Prüfmethode zur Prädiktion des Langzeit-Eigenschaftsprofils von Magnesiumimplantaten

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Dr.-Ing.

von der Fakultät Maschinenbau

der Technischen Universität Dortmund

genehmigte Dissertation

M.Sc. Nils Wegner

aus

Nordhorn

Tag der mündlichen Prüfung: 12.06.2024

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Frank Walther

2. Gutachterin: Prof. Dr.-Ing. Petra Maier

Dortmund, 2024

Geleitwort

Die Forschungsaktivitäten des Lehrstuhls für Werkstoffprüftechnik an der Technischen Universität Dortmund im Bereich biodegradierbarer Magnesiumimplantate umfassen insbesondere die Charakterisierung des Korrosions- und Korrosionsermüdungsverhaltens unter anwendungsnahen *in vitro*-Bedingungen. Hierbei besteht das Ziel, die jeweilig wirkenden Korrosions- und Schädigungsmechanismen sowie deren Wechselwirkung mit der mikrostrukturellen Ausprägung der Magnesiumsysteme unter Anwendung geeigneter Prüfmethoden zu separieren und zu charakterisieren, um somit eine Qualifizierung der zeitabhängigen Leistungsfähigkeit für die spätere Anwendung als Implantatmaterial zu schaffen.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Entwicklung und Validierung einer *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode zur Prädiktion und Bewertung des Langzeit-Eigenschaftsprofils von biodegradierbaren Magnesiumimplantaten anhand der etablierten Magnesiumlegierungen WE43 und ZX10 sowie einer Oberflächenmodifikation mittels plasma-elektrolytischer Oxidation. In diesem Rahmen werden die zeitabhängige Korrosionsrate und -morphologie sowie deren Einfluss auf die Lebensdauer anhand der Korrosionsermüdungsfestigkeit fokussiert. Ausgehend von der galvanostatischen Polarisation gilt es, die Korrosionsrate ohne Veränderung der Korrosionsmorphologie zu erhöhen, sodass in wenigen Tagen der korrosive Fortschritt mehrerer Wochen nachgebildet werden kann. Dabei besitzt die Korrosionsmorphologie einen signifikanten Einfluss auf die Lebensdauer unter überlagert mechanisch-korrosiver Belastung, die zur Validierung der Kurzzeit-Prüfmethode herangezogen wird. Durch ein gekoppeltes Vorgehen aus zwei- und dreidimensional bildgebenden Verfahren sowie einen bruchmechanischen Ansatz wird weiterführend die defektbasierte Bewertung des Korrosionsermüdungsverhaltens unter Langzeit-Immersion mehrerer Wochen ermöglicht. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte und validierte Kurzzeit-Prüfmethode führt somit zu einer signifikanten Zeit- und Kostenersparnis bei der Charakterisierung der *in vitro*-Eigenschaften von neuen Magnesiumsystemen und ermöglicht einen potentiellen Ausschluss vor dem Übergang in aufwendige präklinische Studien.

Dortmund
August 2024

Frank Walther

Vorwort

»We are all worms. But I do believe that I am a glow-worm.«
Winston Churchill, 1874–1965

Mit diesem Zitat eines herausragenden europäischen Staatsmanns und damit als persönliche Herausforderung begann ich 2018 als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Werkstoffprüftechnik der Technischen Universität Dortmund. In diesem Zusammenhang geht mein Dank an die Deutsche Forschungsgemeinschaft für die Förderung des zugrundeliegende Projekts in Kooperation mit der Klinik und Poliklinik für Mund-, Kiefer- und Gesichtschirurgie des Universitätsklinikums Hamburg-Eppendorf (Entwicklung und Validierung einer *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode zur Prädiktion des *in vivo*-Verhaltens von degradierbaren metallischen Implantatmaterialien) sowie an das Institut für Material- und Prozessdesign des Helmholtz-Zentrums Hereon für die Bereitstellung des Referenzmaterials.

Meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. habil. Frank Walther spreche ich meine tief empfundene Dankbarkeit für die exzellente fachliche und persönliche Betreuung aus. Die tiefgreifenden fachlichen Diskussionen, aber auch die privaten Gespräche, haben meine Zeit am Lehrstuhl geprägt und dazu beigetragen, dass ich mich als Wissenschaftler weiterentwickle. Weiterführend gilt mein Dank Prof. Dr.-Ing. Petra Maier für die Übernahme des Korreferats und die inspirierenden Diskussionen sowie Prof. Dr. med. Dr. med. dent. Ralf Smeets und Prof. Dr.-Ing. Andreas Menzel für die Bereitschaft, an der Prüfungskommission mitzuwirken.

Ich danke allen aktuellen und ehemaligen Kolleg*innen des Lehrstuhls für Werkstoffprüftechnik, die mich von meiner Zeit als studentische Hilfskraft bis zum Abschluss meiner Promotion begleitet und unterstützt haben. Dabei gebührt Alexander Koch und Selim Mrzljak, die in dieser Zeit immer mit Rat und Tat für mich da waren und über die Jahre zu sehr guten Freunden wurden, besonderer Dank. Von meinen studentischen Hilfskräften ist Lars Hempel mit seiner wertvollen Arbeit und seinem hohen Engagement besonders hervorzuheben.

Aus tiefstem Herzen möchte ich meinen Eltern und Brüdern danken, den Menschen, die mein gesamtes Leben für mich da waren und mich wie niemand anderes geprägt haben. Ihr habt in Zeiten großer Zweifel an mich geglaubt und damit diesen wichtigen Meilenstein in meinem Leben erst ermöglicht. Zuletzt danke ich meiner Freundin Kim Kratzl für die Liebe und unermüdliche Unterstützung in all unseren gemeinsamen Jahren, ohne dich wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Nordhorn — Nils Wegner
August 2024

Kurzfassung

Infolge des demografischen Wandels in der westlichen Welt und einer immer aktiver werdenden Gesellschaft steigt der Einsatz von Biomaterialien und damit die Anforderungen an deren Leistungsfähigkeit, Effizienz und Kosten. Die gängigen permanenten Implantatmaterialien können dabei die Anforderungen bei einem temporären Einsatz im menschlichen Körper nicht erfüllen, sodass für derartige Anwendungen zunehmend an biodegradierbaren Metallen geforscht wird. Diese ermöglichen eine zeitlich begrenzte Unterstützung der menschlichen Körperfunktion und korrodieren aufgrund der geringen Beständigkeit unterdessen kontinuierlich, sodass nach einer vollständigen Auflösung eine Zweitoperation zur Entfernung und die einhergehenden Risiken und Kosten obsolet werden. In diesem Feld fokussieren sich die Forschungsaktivitäten auf Magnesiumsysteme, die aufgrund der mechanischen und biokompatiblen Eigenschaften sowie des natürlichen Vorkommens im menschlichen Körper eine Reihe an Vorteilen mit sich bringen. Dennoch erfüllen viele Magnesiumlegierungen nicht die hohen Anforderungen in Bezug auf eine geringe Korrosionsrate mit einer einheitlichen Korrosionsmorphologie zur Einhaltung einer ausreichenden Lebensdauer, um im Rahmen der Funktionsphase des Implantats dem heilenden Knochen ausreichend Zeit zu geben. Im Bereich der *in vitro*-Prüfmethoden zur Prädiktion dieser Langzeit-Eigenschaften besteht eine Lücke zum Ausschluss ungeeigneter neuer Materialien vor zeit- und kostenintensiven präklinischen Studien.

Um diese Lücke zu schließen, wird in dieser Arbeit eine *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode zur Prädiktion und Bewertung des Langzeit-Eigenschaftsprofils anhand der beiden etablierten Magnesiumlegierungen WE43 und ZX10 sowie einer Oberflächenmodifikation mittels plasma-elektrolytischer Oxidation (PEO) entwickelt und validiert. Durch die Berücksichtigung mehrerer Magnesiumsysteme umfasst die Methodenentwicklung unterschiedliche mikrostrukturelle Charakteristika sowie modifizierte Oberflächen. Dabei liegen für die beiden Legierungen unterschiedliche Legierungselemente, deren -anteile und dementsprechend eine variierende Ausscheidungsmorphologie und Korngröße vor.

Da es sich infolge des Abbauprozesses um ein zeitabhängiges Eigenschaftsprofil aus Korrosionsrate, Korrosionsmorphologie und der wechselwirkenden mechanischen Stabilität handelt, wird in einem ersten Schritt die reproduzierbare Quantifizierung von Korrosionsrate und -morphologie durch einen gekoppelten Ansatz aus Wasserstoffmessung sowie zwei- und dreidimensional bildgebenden Verfahren genutzt. Die Messung des Wasserstoffs erlaubt direkte Rückschlüsse auf die Korrosionsrate durch Berücksichtigung der chemischen Reaktionsgleichung, so-

dass im Zuge der Methodenentwicklung für die unterschiedlichen Belastungskollektive und die einhergehenden Anforderungen Prüfstände zur Wasserstoffmessung entwickelt werden. Im Rahmen der gekoppelten analytischen Methoden gilt es die Ausgangsmikrostruktur hinsichtlich ihrer Heterogenität und elektrochemischen Stabilität zu charakterisieren, da beide Größen einen dominanten Einfluss auf die Korrosionsrate und -morphologie besitzen, was wiederum durch die Kurzzeit-Prüfmethode abgebildet wird. Zur Quantifizierung der Korrosionsmorphologie wird ein Ansatz aus Rasterelektronenmikroskopie und Mikro-Computertomografie angewandt, wobei für letzteres ein Skript zur automatisierten Quantifizierung der gemessenen Korrosionsnarben hinsichtlich ihrer geometrischen Ausprägung nach Korrosion und Korrosionsermüdung verfasst wird.

Den eigentlichen Grundstein zur Umsetzung der Kurzzeit-Prüfmethode legt die galvanostatische Polarisation zur Erhöhung der Korrosionsrate, sodass während einer Kurzzeit-Immersion der absolute Massenverlust der ursprünglichen Langzeit-Immersion am freien Korrosionspotential simuliert und dessen Einfluss auf die Korrosionsermüdungseigenschaften bestimmt werden kann. Die Quantifizierung des Einflusses und damit die Validierung der Prüfmethode wird durch ein bruchmechanisches Modell vorgenommen. Hierbei werden die Korrosionsnarben als Oberflächendefekt mit dem Modell nach Murakami und Endo betrachtet und ausgewertet, sodass durch die Anwendung des Modells der generelle Einfluss der Korrosionsnarben auf die Lebensdauer bestimmt sowie die Abhängigkeit von der Kurzzeit-Prüfmethode und der Immersionszeit quantifiziert wird. Auf dieser Basis wird die Prüfmethode abschließend validiert sowie weiterführend ein Modell aufgestellt, das die Lebensdauer in Abhängigkeit der Immersionszeit und der vorliegenden Belastung bestimmt und somit die Anwendbarkeit der *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode sowie eine Erweiterung mit dem Modell nach Murakami und Endo bei biodegradierbaren Magnesiumlegierungen zeigt.

In Abhängigkeit der Mikrostruktur ermöglicht die Methode, gekoppelt mit dem bruchmechanischen Ansatz, die defektbasierte Bewertung des Korrosionsermüdungsverhaltens unter Langzeit-Immersion mehrerer Wochen und führt zu einer signifikanten Zeit- und Kostenersparnis bei der Charakterisierung. Damit kann über die *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode eine Abschätzung zur Einhaltung oder Verfehlung der Funktionsphase des Implantats getroffen werden.

Abstract

Owing to the demographic change in the Western world and an increasingly active society, the use of biomaterials is growing, and with it, the demands on their performance, efficiency, and costs. The established permanent implant materials cannot meet the requirements for temporary use in the human body, leading to an increase in research into biodegradable metals for such applications. These enable temporary support of human body function and corrode at the same time continuously due to their low resistance, eliminating the need for a second removal operation and the associated risks and costs after complete dissolution. Within this field, research activities are focused on magnesium alloys, which have several advantages due to their mechanical and biocompatible properties as well as their natural occurrence in the human body. Nevertheless, many magnesium alloys do not meet the high requirements in terms of a low corrosion rate with a uniform corrosion morphology to maintain a sufficient service life to give the healing bone adequate time during the functional phase of the implant. Regarding *in vitro* testing methods for predicting these long-time properties, there is a gap in excluding unsuitable new materials before time-consuming and cost-intensive preclinical studies.

To close this gap, an *in vitro* short-time testing method for the prediction and evaluation of the long-time property profile is developed and validated in this work using the two established magnesium alloys WE43 and ZX10, as well as a surface modification by means of plasma-electrolytic oxidation (PEO). By considering several magnesium systems, the method development also includes different microstructural characteristics and modified surfaces, including varying alloying elements, their fractions, and correspondingly varying precipitation morphology and grain size.

Since a time-dependent property profile consisting of corrosion rate, corrosion morphology, and the interacting mechanical stability is involved, the reproducible quantification of corrosion rate and corrosion morphology is implemented by a coupled approach of hydrogen measurement and two- and three-dimensional imaging methods. The measurement of hydrogen allows direct conclusions to be drawn about the corrosion rate by considering the chemical reaction equation, leading to the development of test setups for hydrogen measurement to meet the different load collectives and the associated requirements. The coupled analytical methods are used to characterize the initial microstructure with regard to its heterogeneity and electrochemical stability, as both variables have a dominant influence on the corrosion rate and morphology, which in turn is reproduced by the

short-time testing method. To quantify the corrosion morphology, an approach based on scanning electron microscopy and micro-computed tomography is used, whereby a script for the automated quantification of the measured corrosion scars regarding their geometric characteristics after corrosion and corrosion fatigue is provided for the latter.

Galvanostatic polarization to increase the corrosion rate lays the actual foundation for implementing the testing method, allowing the absolute mass loss of the initial long-time immersion at open circuit potential to be simulated during short-time immersion and its influence on the corrosion fatigue properties to be determined. A fracture mechanics model is used to quantify this influence and thus validate the testing method. For this purpose, the corrosion scars are considered and evaluated as a surface defect using Murakami's and Endo's fracture mechanics concept, whereby the general influence of the corrosion scars on the service life is determined by applying the concept and quantifying the dependence on the short-time testing method and the immersion time. On this basis, the testing method is finally validated, and a model is set up that determines the service life as a function of the immersion time and the load present, thus demonstrating the applicability of the *in vitro* short-time testing method and the extension with Murakami's and Endo's model for biodegradable magnesium alloys.

Depending on the microstructure, the method, coupled with the fracture mechanics approach, enables the defect-based evaluation of the corrosion fatigue behavior under long-time immersion of several weeks and thus leads to significant time and cost savings during characterization. This means that the *in vitro* short-time testing method can be used to estimate whether the implant's functional phase will be fulfilled or not.

Inhaltsverzeichnis

Geleitwort ..... **I**

Vorwort ..... **III**

Kurzfassung ..... **V**

Abstract ..... **VII**

Inhaltsverzeichnis ..... **IX**

Abkürzungsverzeichnis ..... **XIII**

Formelzeichenverzeichnis ..... **XVI**

1 Einleitung **1**

2 Struktur der Arbeit **7**

3 Stand der Technik **9**

3.1 Biodegradierbare Metalle 9

3.2 Magnesium zur Anwendung als Implantatmaterial 11

3.2.1 Geeignete Legierungssysteme 14

3.2.2 Modifikation mittels plasma-elektrolytischer Oxidation 17

3.3 Korrosionsverhalten von Magnesiumsystemen 20

3.3.1 RE-haltige Mg-Legierungen 27

3.3.2 Zn-Ca-haltige Mg-Legierungen 30

3.3.3 PEO-modifizierte Mg-Legierungen 32

3.4 Methoden zur Charakterisierung der Korrosionseigenschaften 33

3.4.1 Immersionsversuch 35

3.4.2 Elektrochemische Methoden 40
3.5 (Korrosions-) Ermüdungsverhalten von Magnesiumsystemen 45
3.5.1 PEO-modifizierte Mg-Legierungen 53
3.6 Quantifizierung der Korrosionsmorphologie zur Bewertung der mechanischen Eigenschaften 55
3.7 Wissenschaftliche Fragestellungen 58

4 Experimentelle Verfahren 59

4.1 Probenvorbereitung 59
4.2 Korrosionsuntersuchungen 61
4.2.1 Potentiodynamische Polarisation 64
4.2.2 Kurzzeit-Immersionsversuche an Flächen 65
4.2.3 Immersionsversuche an Volumina 66
4.3 (Korrosions-) Ermüdungsuntersuchungen 70
4.3.1 Laststeigerungsversuche an Luft 71
4.3.2 Einstufenversuche an Luft 72
4.3.3 Einstufenversuche im Elektrolyten 72
4.4 Etablierung der Wasserstoffmethode 76
4.4.1 Luftdruck- und Temperatureinfluss 76
4.4.2 Prüfstandeinfluss 79
4.4.3 pH-Wert-Einfluss 80
4.5 Makro- und mikrostrukturelle Analytik 81
4.5.1 Licht- und Rasterelektronenmikroskopie 81
4.5.2 Rasterkraftmikroskopie 82
4.5.3 Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie 85
4.5.4 Mikro-Computertomografie 87

5 Werkstoffe 91

5.1 Mg-4Y-3RE (WE43) ... 92
5.1.1 PEO-Modifikation ... 97
5.2 Mg-1Zn-0,15Ca (ZX10) ... 99

6 Ergebnisse und Diskussion ... 103
6.1 Korrosionsverhalten an Flächen ... 104
6.1.1 Stromdichte-Korrosionsrate-Zusammenhang ... 104
6.1.2 Korrosionsmorphologie und -zusammensetzung ... 109
6.2 Korrosionsverhalten an Volumina ... 114
6.2.1 Langzeit-Immersion am freien Korrosionspotential ... 115
6.2.2 Kurzzeit-Immersion unter galvanostatischer Polarisation ... 121
6.2.3 Restfestigkeit nach korrosiver Vorschädigung ... 135
6.3 (Korrosions-) Ermüdungsverhalten an Volumina ... 140
6.3.1 Ermüdungsverhalten ... 140
6.3.2 Korrosionsermüdungsverhalten am freien Korrosionspotential ... 143
6.3.3 Korrosionsermüdungsverhalten unter galvanostatischer Polarisation ... 152
6.4 Validierung der *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode ... 160
6.4.1 Stromdichte-Korrosionsrate-Zusammenhang ... 162
6.4.2 Langzeit-Immersion am freien Korrosionspotential ... 164
6.4.3 Kurzzeit-Immersion unter galvanostatischer Polarisation ... 170
6.4.4 (Korrosions-) Ermüdungsverhalten ... 175
6.5 Defektbasierte Bewertung des (Korrosions-) Ermüdungsverhaltens 189

7 Zusammenfassung und Ausblick ... 203

Literaturverzeichnis ... 213

Publikationen und Präsentationen ... 236

Studentische Arbeiten **239**

Curriculum Vitae **240**

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
AFM	Engl.: Atomic Force Microscopy
Ag	Silber
Al / A	Aluminium
AR	Engl.: Aspect Ratio
ATR	Engl.: Attenuated Total Reflectance
C	Kohlenstoff
Ca / X	Calcium
Ce	Cer
Cl	Chlor
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DIN	Deutsches Institut für Normung
EBSS	Engl.: Earle's Balanced Salt Solution
EDX	Engl.: Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EN	Europäische Norm
ER	Extrusionsrichtung
ESV	Einstufenversuch
Fe	Eisen
FIB	Engl.: Focused Ion Beam
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
Gd	Gadolinium
G-Elektrode	Gegenelektrode
GSP	Galvanostatische Polarisation
$H_{(2)}$	Wasserstoff

HBSS	Engl.: Hank's Balanced Salt Solution
HCF	Engl.: High Cycle Fatigue
HER	Engl.: Hydrogen Evolution Rate
hp	Engl.: high purity
id.	identische Werte
IR	Infrarot
ISO	Internationale Organisation für Normung
K	Kalium
KPFM	Engl.: Kelvin Probe Force Microscopy
La	Lanthan
LCF	Engl.: Low Cycle Fatigue
LSV	Laststeigerungsversuch
MAO	Engl.: Micro-Arc Oxidation
Mg	Magnesium
(m)MEM	(modifiziertes) Minimum Essential Medium
Mn / M	Mangan
Na	Natrium
Nd	Neodym
NDE	Engl.: Negative Difference Effect
$O_{(2)}$	Sauerstoff
OCP	Engl.: Open Circuit Potential
P	Phosphor
PBS	Engl.: Phosphate Buffered Saline
PBV	Pilling-Bedworth-Verhältnis
PDP	Potentiodynamische Polarisation
PEO	Plasma-elektrolytische Oxidation
PF	Engl.: Pitting Factor

PGA	Polyglycolsäure
PLA	Polylactide
PLGA	Poly(Lactid-co-Glycolid)
PMMA	Polymethylmethacrylat
PTFE	Polytetrafluorethylen
RE / E	Engl.: Rare Earth
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
S	Schwefel
SE	Engl.: Secondary Electrons
Si	Silicium
SIF	Spannungsintensitätsfaktor
Sn	Zinn
SpRK	Spannungsrisskorrosion
UKE	Universitätsklinikum Hamburg-Eppendorf
VHCF	Very High Cycle Fatigue
Y / W	Yttrium
Zn / Z	Zink
Zr / K	Zirkonium
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
µCT	Mikro-Computertomografie

Formelzeichenverzeichnis

Lateinische Symbole

Formelzeichen	Bezeichnung	Einheit
A / area	Fläche	mm^2
A_{Norm}	normierte Absorbance	-
d	Durchmesser	mm
f	Frequenz	Hz
F	Faraday-Konstante	$C\ mol^{-1}$
F_{max}	Maximalkraft	N
h	Füllstand	ml
HV	Vickershärte	$N\ mm^{-2}$
i	Stromdichte	$\mu A\ cm^{-2}$
i_a	anodische Stromdichte	$\mu A\ cm^{-2}$
i_k	kathodische Stromdichte	$\mu A\ cm^{-2}$
i_{Korr}	Korrosionsstromdichte	$\mu A\ cm^{-2}$
ΔK_I	zykl. Spannungsintensitätsfaktor (SIF)	$MPa\ m^{0,5}$
$\Delta K_{I,SW}$	Schwellenwert des SIF	$MPa\ m^{0,5}$
ΔK_{Spez}	spez. zykl. Intensitätsfaktor	$m^{0,5}$
l	Länge	mm
l_0	Messlänge	mm
m_{Korr}	Massenverlust	mg
$\dot{m}_{Korr}$	Korrosionsrate	$mg\ cm^{-2}\ a^{-1}$
M	molare Masse	$kg\ mol^{-1}$
n	Stoffmenge	mol
n_N	Korrosionsnarben pro Fläche	cm^{-2}

N	Lastspielzahl	-
N_B	Bruchlastspielzahl	-
N_{Grenz}	Grenzlastspielzahl	-
p	Druck	Pa
p_L	Luftdruck	hPa
pH	pH-Wert	-
r	Korrelationskoeffizient nach Pearson	-
r_i	Polarkoordinate / Radius	µm
R	Spannungsverhältnis	-
R_a	allgemeine Gaskonstante	J mol^{-1} K^{-1}
s	Weg / Abstand	µm
s_{max}	maximale Eindringtiefe	µm
s_{mittel}	mittlere Eindringtiefe	µm
s_N	Abstand Korrosionsnarbe(n)	µm
s_R	Abstand Probenoberfläche	µm
t	Immersionszeit	h
t_{max}	maximale Immersionszeit	h
t_N	Tiefe Korrosionsnarbe	µm
t_{Sim}	simulierte Immersionszeit	h
T	Temperatur	K
U	Potential	V
U_{Ges}	gesättigtes Potential	V
U_P	Pittingpotential	V
U_R	Ruhepotential	V
$U_Ü$	Übergangspotential	V
$\Delta\dot{U}$	Scanrate	mV s^{-1}
V	Volumen	m^3

$\dot{V}$	Volumenstrom	ml min^{-1}
V_{AC}	Wechselspannung	V
V_{DC}	Gleichspannung	V
V_{H2}	Wasserstoffvolumen	ml
$V_{H2,spez}$	spezifisches Wasserstoffvolumen	ml cm^{-2}
V_{KPD}	Kontaktpotential-Differenz	V
V_m	molares Volumen	m^3 mol^{-1}
w_L	Verlustenergiedichte	J m^{-3}
$w_{L,math}$	Regression der Verlustenergiedichte	J m^{-3}
y	Position auf der Messlänge	mm
Y	Geometriefaktor	-
z	Ladungszahl	-

Griechische Symbole

Formelzeichen	**Bezeichnung**	**Einheit**
α	Symmetriefaktor	-
ε	Dehnung	-
$\varepsilon_{a,p}$	plastische Dehnungsamplitude	-
$\varepsilon_{a,t}$	Totaldehnungsamplitude	-
ε_t	Totaldehnung	-
η	Überspannung	V
ϑ	Temperatur	°C
σ	Spannung	MPa
σ_a	Spannungsamplitude	MPa
$\sigma_{a,fs}$	(Korrosions-) Ermüdungsfestigkeit	MPa
$\sigma_{a,fs,e}$	abgeschätzte Ermüdungsfestigkeit	MPa

$\sigma_{a,start}$	Startspannungsamplitude	MPa
$\Delta\sigma$	Schwingbreite	MPa
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	cm^{-1}
φ_i	Polarwinkel	°
$\Delta\varphi$	Gradschritt	°

1 Einleitung

Bedingt durch die voranschreitende medizinische Versorgung und den einhergehenden demografischen Wandel in der westlichen Welt und der allgemein aktiveren Gesellschaft nimmt die Nutzung von Biomaterialien zu. Damit steigen die Anforderungen hinsichtlich der Patient*innensicherheit, aber auch der Kosten und der Effizienz der medizinischen Produkte kontinuierlich. Im Bereich verloren gegangenen Gewebes nach Traumata, Tumoren und Fehlbildungen kommt es in den chirurgischen Fachdisziplinen zur Anwendung von permanenten oder biodegradierbaren Implantaten. Die etablierten permanenten Biomaterialien weisen eine hohe Korrosionsbeständigkeit sowie Biokompatibilität auf und basieren zu großen Teilen auf Titan- und Cobalt-Chrom-Legierungen sowie nicht-rostendem Stahl. Infolge der hohen Beständigkeit sind mit diesen Materialien Anwendungen mit einer zeitlichen Begrenzung, z. B. aufgrund des abgeschlossenen Heilungsprozesses des menschlichen Knochens, nicht möglich, sodass das Implantat entweder dauerhaft im Körper verbleiben oder durch eine zweite Operation entfernt werden muss. Der dauerhafte Verbleib geht mit einem erhöhten Risiko an Komplikationen, wie z. B. Infektionen oder einer Reduktion der Knochendichte infolge einer Spannungsabschirmung (Stress Shielding) durch eine erhöhte Steifigkeit des Implantats im Vergleich zum Knochen, einher. Dagegen ruft eine Zweitoperation zur Entfernung einen hohen Zeit- und Kostenaufwand im medizinischen Sektor hervor und erhöht das Risiko sowie die Schmerzen für die Patient*innen.

Als Abhilfe werden biodegradierbare Materialien, die sich in Anwesenheit der menschlichen Körperflüssigkeiten vollständig auflösen und hierbei eine temporäre Funktion erfüllen, genutzt. Aufgrund der kontinuierlichen Degradation und den damit einhergehenden Abbauprodukten sowie der Abnahme der mechanischen Stabilität werden hohe Anforderungen an diese Materialklasse gestellt, die die gängigen biodegradierbaren Polymere zunehmend nicht erfüllen können. Vor allem der Fortschritt in der Metallurgie zur Auslegung und Eigenschaftssteuerung von metallischen Legierungen ermöglicht während der Langzeit-Belastung eine Einhaltung der mechanischen Eigenschaften, die denen des menschlichen Knochens nicht unter- aber auch nicht überlegen sein dürfen. Dabei basieren die gängigen biodegradierbaren Metalle auf den Elementen Magnesium (Mg), Zink und Eisen, hierbei wird Magnesium aufgrund eines Profils aus Biokompatibilität, mechanischen Eigenschaften und eines natürlichen Vorkommens als Mengenelement im menschlichen Körper zunehmend fokussiert.

Magnesium und seine Legierungen weisen eine zum menschlichen Knochen vergleichbare Dichte, quasi-statische Festigkeit und Elastizitätsmodul auf, sodass

Komplikationen wie Stress Shielding und damit eine Reduktion der Knochendichte verhindert werden können. Neben diesen mechanischen Eigenschaften besitzt es eine hohe Biokompatibilität, ist als Mengenelement an der Hartgewebeentwicklung beteiligt und trägt als Cofaktor zu unterschiedlichen biochemischen Reaktionen bei. Das Element an sich, aber auch seine Korrosionsprodukte, wirken nicht zytotoxisch und können bei Überschuss durch den Blutkreislauf über die Nieren abtransportiert werden. Weiterhin wird dem Element eine Wirkung zur Unterstützung des natürlichen Knochenwachstums und dessen Vaskularisation zugesprochen.

Dennoch bestehen ebenfalls Limitationen bei der Anwendung, die auf eine zu schnelle und inhomogene Korrosion mit einem hohen Wasserstoffvolumen als Korrosionsprodukt zurückzuführen sind. Durch eine hohe Korrosionsrate in Kombination mit einer lokal verstärkten Korrosionsmorphologie wird die Stabilität des Implantats drastisch herabgesetzt, sodass die Funktionsphase, die der menschliche Knochen zur Heilung benötigt, ggf. nicht eingehalten werden kann. Die Wasserstoffbildung, die unmittelbar mit der Korrosionsrate korreliert, kann aufgrund der geringen Löslichkeit im Blut zur Bildung von subkutanen Gaskavitäten führen, die wiederum die Funktionalität des Implantats einschränken. Zur Reduktion und Steuerung der Korrosion und damit der zeitabhängigen mechanischen Stabilität wurde im vergangenen Jahrzehnt zunehmend an neuen Mg-Legierungen, Herstellungs- und Nachbehandlungsrouten sowie Oberflächenmodifikationen geforscht. Durch die hohen Anforderungen im medizinischen Sektor gilt es für jede Neuentwicklung, die einzelnen Qualifikationsphasen von der Grundlagenforschung mit aufwendigen *in vitro*- (lateinisch „im Glas“) über präklinische *in vivo*- (lateinisch „im Lebendigen“) Studien bis zur klinischen Anwendung zu durchlaufen.

Die Bewertung der mechanischen Stabilität in Tierversuchen (*in vivo*) ist durch die begrenzte Übertragbarkeit infolge abweichender Belastungen und Bewegungsmuster nur eingeschränkt möglich, weiterhin ist diese Versuchsart ethisch hinterfragbar. Mit durchschnittlich ca. zwei Millionen Schritten im Jahr, als Beispiel für Implantate in den unteren Extremitäten, kann die Belastungsart im Labor durch Ermüdungsversuche mit einer zyklischen Lastaufbringung anwendungsnah nachgebildet werden. Die überlagerte korrosive Belastung durch die menschlichen Körperflüssigkeiten erfordert die Berücksichtigung des zeitabhängigen Korrosionseinflusses und wird unter dem Begriff der Korrosionsermüdung zusammengefasst. Für dieses Belastungskollektiv existieren im Bereich der *in vitro*-Untersuchungen derzeitig keine Methoden, die eine Bewertung der Langzeit-Stabilität in Form der Korrosionsermüdungsfestigkeit über eine Funktionsphase von mehreren Wochen erlauben. Weiterhin ist die Durchführung von Korrosionsermüdungsversuchen mit einer Versuchsdauer, die der Funktionsphase entspricht, technisch kaum oder nur unwirtschaftlich umsetzbar. Eine derartige Methodenentwicklung

würde den unmittelbaren Ausschluss hinsichtlich der Langzeit-Stabilität ungeeigneter neuer Magnesiumsysteme vor zeit- und kostenaufwendigen präklinischen Studien ermöglichen.

Um diese Lücke im Bereich der *in vitro*-Charakterisierung zu schließen, wird im Rahmen dieser Arbeit eine neuartige Kurzzeit-Prüfmethode zur Prädiktion und Bewertung des Langzeit-Eigenschaftsprofils von Magnesiumimplantaten entwickelt und validiert. Zur Quantifizierung des Korrosionsverhaltens wird ein gekoppelter Ansatz aus der Messung des entstehenden Wasserstoffvolumens sowie zwei- und dreidimensional bildgebenden Verfahren genutzt. Die reproduzierbare Messung des Wasserstoffvolumens während der Korrosions- und Korrosionsermüdungsversuche erfordert zudem die Entwicklung und Validierung geeigneter Prüfstände. Vor allem zur dreidimensionalen Charakterisierung der Korrosionsmorphologie, die mittels Mikro-Computertomografie (µCT) umgesetzt wird, gilt es, ein Vorgehen zur nachträglichen Quantifizierung kritischer Charakteristika zu entwickeln. Um die Betrachtung der Langzeit-Korrosionseigenschaften in einem verkürzten Zeitraum zu ermöglichen, wird die galvanostatische Polarisation (GSP) angewandt, die bei Magnesium infolge des Negative Difference Effects bei anodischen Stromdichten zu einer Erhöhung der Korrosionsrate und der Wasserstoffentwicklung führt. Hierbei muss ein Verständnis der Abhängigkeit zwischen anodischer Stromdichte, Wasserstoffvolumen, Korrosionsrate und -morphologie aufgebaut werden, sodass eine Anwendung der Prüfmethode in Korrosionsermüdungsversuchen zur Bestimmung der Langzeit-Stabilität ermöglicht und validiert wird. Im Zuge dessen wird der Einfluss der Korrosionsmorphologie, in Abhängigkeit der galvanostatischen Polarisation, auf die Lebensdauer durch ein bruchmechanisches Modell beschrieben.

Zur Umsetzung der *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode werden die beiden etablierten biodegradierbaren Mg-Legierungen WE43 und ZX10 mit variierendem Legierungsanteil, Korngröße und Ausscheidungszustand sowie eine Oberflächenmodifikation mittels plasma-elektrolytischer Oxidation (PEO) genutzt. Somit soll ebenfalls die Abhängigkeit unterschiedlicher Mikrostrukturen charakterisiert werden. Die Mg-Legierung WE43 mit und ohne plasma-elektrolytische(r) Oxidation wurde in einem gemeinsamen Projekt (2018-2022) mit dem Universitätsklinikum Hamburg-Eppendorf (UKE, Prof. Dr. Dr. Ralf Smeets, Klinik und Poliklinik für Mund-, Kiefer- und Gesichtschirurgie) der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG, Projekt-Nr. 394479422) beschafft. Die Mg-Legierung ZX10 wurde im Rahmen einer langjährigen Kooperation mit dem Helmholtz-Zentrum Hereon (Dr. Dietmar Letzig, Institut für Material- und Prozessdesign) bereitgestellt. Aufgrund der hohen wissenschaftlichen und gesellschaftspolitischen Relevanz wird diese

Thematik für additiv gefertigte Implantate in der DFG Forschungsgruppe 5250 (Projekt-Nr. 449916462) behandelt.[1]

Vor Umsetzung der *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode gilt es, die mikrostrukturellen Charakteristika der drei Ausgangsmaterialien sowie deren Einfluss auf das Korrosionsverhalten zu evaluieren. Hierbei wird ein Fokus auf die prozessbedingte Ausscheidungsmorphologie und Defekte sowie deren elektrochemische Stabilität und Richtungsabhängigkeit gelegt, da dies das Korrosionsverhalten maßgeblich beeinflusst. Auf dieser Basis sowie der entwickelten Prüfstände soll über den Zusammenhang zwischen der Stromdichte unter GSP, der Wasserstoffentwicklungsrate (HER, Hydrogen Evolution Rate) und damit der Korrosionsrate sowie der Korrosionsmorphologie der Grundstein der Prüfmethode gelegt werden. Zur Verringerung der hohen Komplexität erfolgt in einem ersten Schritt die Bestimmung sowie mathematische Beschreibung dieser Zusammenhänge an vereinfachten zweidimensionalen Proben, wobei unter anderem eine Abhängigkeit vom verwendeten Elektrolyten ausgeschlossen wird.

Das eigentliche Langzeit-Korrosionsverhalten wird an komplexeren dreidimensionalen Proben am freien Korrosionspotential auf Basis der Wasserstoffentwicklung untersucht. Um das zeitabhängige Verhalten mikrostrukturbasiert charakterisieren zu können, wird die Wasserstoffmessung mit einer tiefgreifenden nachträglichen 2D- und 3D-Charakterisierung der Korrosionsmorphologie kombiniert. Diese Ergebnisse werden über den zuvor bestimmten mathematischen Zusammenhang zwischen der Stromdichte, der HER und der Korrosionsrate in einem stark verkürzten Immersionszeitraum nachgebildet. Dabei kommt es in Abhängigkeit der Mikrostruktur der beiden Mg-Legierungen sowie der Oberflächenmodifikation zu Anpassungen in der Versuchsführung und zu Einschränkungen in der Anwendbarkeit der Kurzzeit-Prüfmethode. Diese Einschränkungen lassen sich auf die Ausprägung der Korrosionsmorphologie sowie deren Einfluss auf das Korrosionsermüdungsverhalten zurückführen. Um dies quantifizieren und damit ein mechanismenbasiertes Verständnis des Schädigungsverhaltens unter überlagert mechanisch-korrosiver Belastung aufbauen zu können, wird das bruchmechanische Modell nach Murakami und Endo angewandt.

Durch Betrachtung der Bruchflächen versagter Proben wird die Rissinitiierung unter (Korrosions-) Ermüdungsbelastung, unabhängig von den Umgebungsbedin-

[1] Danksagung an die DFG für die Sachbeihilfen Projekt-Nr. 394479422 und 461435286 sowie die Forschungsgruppe Projekt-Nr. 449916462.

gungen und der Anwendung der Kurzzeit-Prüfmethode, auf den singulären mechanischen Einfluss von prozessinduzierten Defekten und versuchsbedingten Korrosionsnarben zurückgeführt. Dabei gelingt mittels µCT eine Validierung durch die Quantifizierung der Korrosionsnarben, die bei geringeren Belastungen nicht zum Versagen geführt haben. Da die Korrosionsnarben und deren Einfluss kontinuierlich mit der Immersionszeit zunehmen, kann in dieser Abhängigkeit sowie unter Berücksichtigung der Belastung ein Modell zur Vorhersage der Lebensdauer aufgestellt werden. Durch die hohen Übereinstimmungen, die mit der Kurzzeit-Prüfmethode bzgl. der Wasserstoffentwicklung, der Korrosionsmorphologie und der Korrosionsermüdungsfestigkeit generiert werden können, sowie dem mechanismenbasierten Verständnis, wie diese Faktoren interagieren, können die Prüfmethode und das Lebensdauermodell validiert werden. Somit liefert diese Arbeit eine Möglichkeit der zeiteffizienten Prädiktion und Bewertung des Langzeit-Eigenschaftsprofils von Magnesiumsystemen und trägt damit zur Charakterisierung und zum Ausschluss ungeeigneter neuer Systeme vor dem Eintritt in präklinische Studien bei.

2 Struktur der Arbeit

Um eine Übersicht der nachfolgenden Inhalte zu geben und damit das Verständnis zwischen der vorliegenden Thematik, den daraus abgeleiteten wissenschaftlichen Fragestellungen und den generierten Erkenntnissen zu erleichtern, gibt Abbildung 2.1 das Vorgehen dieser Arbeit wieder. Durch die Kenntnis der Anforderungen an Magnesium (Mg)-Implantate bzgl. einer Korrosionsrate, die in Kombination mit einer homogenen Korrosionsmorphologie, eine ausreichende Langzeit-Stabilität unter Korrosionsermüdungsbelastung gewährleistet sowie der Lücke an Charakterisierungsmethoden wird das Ziel zur Entwicklung einer solchen *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode verdeutlicht. Hierfür sind die Voraussetzungen durch die zu bestimmende Mikrostruktur der beiden Mg-Legierungen WE43 und ZX10 sowie der plasma-elektrolytischen Oxidation (PEO) als Modifikation gegeben. Zur Durchführung der Versuche werden zwei Probengeometrien verwendet, die vereinfachten flächigen (2D) und die zylindrischen (3D) Proben. Für die unterschiedlichen Belastungskollektive aus Korrosion und Ermüdung werden Prüfstände entwickelt, die unter Anwendung galvanostatischer Polarisation (GSP) die reproduzierbare Wasserstoffmessung erlauben. Weiterhin wird bei Verwendung der Mikro-Computertomografie (µCT) ein Skript zur nachträglichen Bildauswertung, das die Quantifizierung der Korrosionsmorphologie ermöglicht, verfasst.

Da die Entwicklung der Kurzzeit-Prüfmethode auf der GSP zur Erhöhung der Korrosionsrate basiert, wird an den flächigen Proben der Mg-Legierung WE43 das Korrosionsverhalten unter variierender Stromdichte untersucht. Parallel erfolgt die Charakterisierung des anwendungsnahen Langzeit-Korrosionsverhaltens unter Immersion an zylindrischen Proben der Mg-Legierung WE43 mit und ohne PEO-Modifikation, deren Wasserstoffentwicklung und Korrosionsmorphologie durch Anwendung der Kurzzeit-Prüfmethode im nächsten Schritt simuliert werden sollen. Nach erfolgreicher Umsetzung wird die technische Anwendbarkeit der Kurzzeit-Prüfmethode in Korrosionsermüdungsversuchen untersucht und hierdurch das Korrosionsermüdungsverhalten während dieser Überlagerung bestimmt. Als Referenz und damit als Sollwert zur Validierung gelten Korrosionsermüdungsversuche ohne eben diese Anwendung. Zur weiterführenden Validierung wird die zweite Mg-Legierung ZX10 sowie eine erkenntnisbasierte Anpassung des Versuchsvorgehens genutzt, wobei die grundlegenden Arbeitsschritte erhalten bleiben. Nach erfolgreicher Validierung folgt zur Erweiterung der Prüfmethode eine Betrachtung der (Korrosions-) Ermüdungsmechanismen auf Basis eines bruchmechanischen Ansatzes. Hierbei werden alle Proben der beiden Legierungen mit und ohne PEO-Modifikation nachträglich hinsichtlich der Defekte, die zum Versagen führten, tiefergehend untersucht und mit der Immersionszeit korreliert. Auf dieser Basis erfolgt die Aufstellung eines Modells, das unter definierter Immersionszeit

und Belastung die Berechnung der Lebensdauer ermöglicht und somit die zuvor beschriebene Lücke im Bereich der *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethoden schließt.

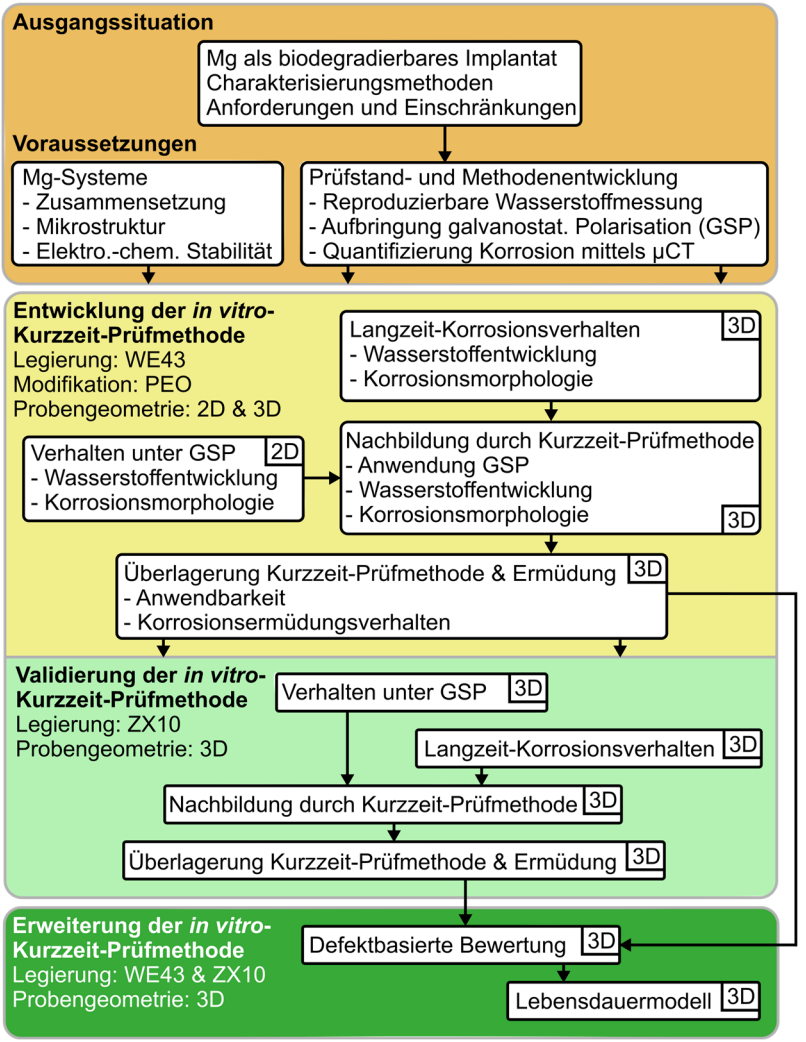

Abbildung 2.1: Darstellung des Versuchsvorgehens in dieser Arbeit; zentraler Bestandteil ist die Entwicklung und Validierung der *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode zur Prädiktion der Langzeit-Eigenschaften von Mg-Implantaten.

3 Stand der Technik

Nachfolgend werden die theoretischen Grundlagen geschaffen, die helfen, das gewählte Vorgehen sowie die generierten Erkenntnisse zu verstehen und somit die entwickelte *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode und deren Relevanz in einen Gesamtkontext einzuordnen. Hierfür wird zuerst das übergeordnete Anwendungsfeld der biodegradierbaren Metalle (Kapitel 3.1) sowie anschließend spezifisch Magnesium und Magnesiumlegierungen (Kapitel 3.2) innerhalb des Felds erläutert. Im Zuge dessen erfolgt ebenfalls eine Einschränkung von möglichen Legierungselementen und die Modifikation der Oberfläche mittels plasma-elektrolytischer Oxidation (PEO). In Kapitel 3.3 wird das allgemeine Korrosionsverhalten von Magnesiumsystemen mit den relevanten mikrostrukturellen Mechanismen sowie deren Abhängigkeit von Umgebungseinflüssen und deren Einfluss auf die Korrosionsmorphologie erläutert. Es folgt eine Spezifizierung anhand der verwendeten RE (Rare Earth)- und Zink-Calcium-haltigen Mg-Legierungen sowie für PEO-modifizierte Systeme. Auf dieser Basis erfolgt eine Betrachtung der gängigen Methoden zur Charakterisierung des Korrosionsverhaltens (Kapitel 3.4) sowie deren Möglichkeiten und Einschränkungen bei der Bestimmung von zeitabhängigen Korrosionsraten. Im Rahmen dieses Unterkapitels wird ebenfalls das Korrosionsverhalten unter galvanostatischer Polarisation (GSP) erläutert. Ausgehend von der singulären Korrosion wird in Kapitel 3.5 das Verhalten von Magnesiumsystemen unter überlagert mechanisch-korrosiver Belastung sowie die zugrundeliegenden Mechanismen beschrieben. Die Möglichkeiten einer Quantifizierung der Korrosionsmorphologie und deren Einfluss auf das Korrosionsermüdungsverhalten werden in Kapitel 3.6 beschrieben. Die offenen wissenschaftlichen Fragestellungen, die aus dem Stand der Technik abgeleitet und in dieser Arbeit beantwortet werden sollen, werden abschließend in Kapitel 3.7 zusammengefasst.

3.1 Biodegradierbare Metalle

Die Fortschritte in der medizinischen Versorgung sind im Rahmen des demografischen Wandels ein wichtiger Faktor hin zu einer alternden Gesellschaft in der westlichen Welt. In Kombination mit einer aktiveren Bevölkerung führt dies zu einer zunehmenden Nutzung von Biomaterialien und damit einem kontinuierlich steigenden Anspruch an die Kosten und die Effizienz der Produkte. Dabei werden in der Kardiologie, Mund-, Kiefer- und Gesichtschirurgie sowie Orthopädie zu großen Teilen korrosionsbeständige und biokompatible Metalle, wie Titan- und Cobalt-Chrom-Legierungen sowie nicht-rostender Stahl genutzt [1]. Medizinische Anwendungen, die nur eine zeitliche Unterstützung der Körperfunktion benötigen,

sind aufgrund der inerten Eigenschaften nicht möglich, sodass das Implantat entweder dauerhaft im Körper verbleibt oder durch eine zweite Operation wieder entfernt wird. Ein Verbleib des Implantats, trotz der nur temporären Notwendigkeit, begünstigt unterschiedliche Komplikationen wie z. B. die Reduktion der Knochendichte und damit eine verzögerte Heilung infolge von Stress Shielding. Weiterhin ist durch die bioinerten Oberflächen dieser Materialien eine Förderung des Knochenwachstums und eine Osseointegration nicht möglich. Durch den Verbleib im Körper steigt außerdem das Risiko einer Infektion, die ggf. nicht diagnostizierbar ist und den Heilungsprozess hindert [2, 3]. Dahingegen führt die Durchführung einer Zweitoperation neben einem hohen Zeit- und Kostenaufwand, die Schätzungen nach ca. 30% aller orthopädischen Eingriffe ausmachen [4], zu Operationsrisiken und -schmerzen. Vor allem für die Osteosynthese oder Osteotomie bei jungen Patient*innen, also die Verbindung von frakturierten oder gerichteten Knochen durch Platten, Schrauben, Nägel oder Drähte, ist die spätere Implantatentfernung nach ein bis zwei Jahren notwendig [5].

Als Abhilfe werden unterschiedliche Polymere wie Polyglycolsäure (PGA), Polylactide (PLA) und Poly(Lactid-co-Glycolid) (PLGA) untersucht, die vollständig in den Körperflüssigkeiten degradieren, jedoch zu einer Übersäuerung des umliegenden Gewebes und infolgedessen zu Entzündungsreaktionen führen. Weiterhin weisen diese Polymere eine geringere mechanische Stabilität als vergleichbare biodegradierbare Metalle und damit ein verfrühtes Versagen unter der andauernden Belastung mit fortschreitender Degradation auf [6]. Die mechanischen Eigenschaften des Implantats sollten im Bereich des menschlichen Knochens liegen, wobei die Kortikalis eine Zugfestigkeit zwischen 110 und 130 MPa, eine Streckgrenze zwischen 104 und 121 MPa und ein Elastizitätsmodul zwischen 15 und 25 GPa aufweist [7]. Die Streckgrenze des Implantats sollte höher als die des Knochens sein, sodass eine ausreichende Stabilität gegeben ist und eine Dislokation des beschädigten Hartgewebes verhindert wird. Zur Eindämmung von Stress Shielding nach der Verheilung der Fraktur sollten die Elastizitätsmodule vergleichbar sein [8]. Die Korrosionsprodukte müssen in den menschlichen Körperflüssigkeiten löslich sein und dort über phagozytische Zellen, wie den Makrophagen, ausgeschieden werden [9, 10].

Der mit dem menschlichen Knochen vergleichbare Elastizitätsmodul sowie Fortschritte in der Metallurgie verhindern Stress Shielding und ermöglichen eine Anpassung des Implantats an den Heilungsprozess und der damit verbundenen Stabilität des Knochens [11]. Es gilt die Implantate so auszulegen, dass ein Verbleib über Monate oder ggf. Jahre möglich ist, ohne dass ein verfrühtes Implantatversagen oder Nebenwirkungen wie z. B. chronische Entzündungen auftreten [12]. Weiterhin fördern diese Metalle bzw. deren Korrosionsprodukte den Heilungsprozess des Knochens [13]. Die gängigen biodegradierbaren Metalle basieren auf

Magnesium, Eisen und Zink, hierbei wird Magnesium aufgrund der Biokompatibilität, der mechanischen Eigenschaften sowie des natürlichen Vorkommens als Mengenelement im menschlichen Körper fokussiert [5]. Herkömmliche Anwendungen sind Osteosynthesematerialien wie Rekonstruktionsplatten und -schrauben [12] sowie Gefäßstents [14], wobei in der Literatur für lasttragende Implantate von einer benötigten Langzeit-Stabilität von mindestens zwölf Wochen ausgegangen wird [9]. Neben den genannten Eigenschaften lässt sich überschüssiges Magnesium durch die Nieren ausscheiden und hat nachweislich einen positiven Einfluss auf das umliegende Hartgewebe [15]. Im Gegensatz dazu weisen Eisen und Zink, die ebenfalls im menschlichen Körper vorkommen und durch eine gute Biokompatibilität gekennzeichnet sind, eine teils deutlich geringere Korrosionsrate auf [16, 17]. Vor allem für Eisenlegierungen konnte durch Bildung einer Passivschicht und damit durch die Verzögerung des Sauerstofftransports, der für die kontinuierliche Korrosion notwendig ist, eine geringe Korrosionsrate beobachtet werden, sodass in der Anwendung zu lange Implantationszeiträume von bis zu zehn Jahren gegeben wären [18, 19]. Infolgedessen wird von Nebenwirkungen vergleichbar zu permanenten Implantaten berichtet [20]. Ein physiologischer Ausscheidungsmechanismus des menschlichen Körpers ist nicht vorhanden [21], weiterhin können bei der Korrosion für Zellen und Gewebe schädlicher reaktiver Sauerstoff und freie Radikale entstehen [22]. Die Korrosionsprodukte sind in den Körperflüssigkeiten unlöslich, sodass mögliche Anwendungen deutlich eingeschränkt werden [23]. Für Zinklegierungen wurden in *in vivo*-Versuchen über einen Zeitraum von bis zu 20 Monaten eine annähernd konstante Korrosionsrate ohne toxische Nebenwirkungen beobachtet, sodass von ein bis zwei Jahren Langzeit-Stabilität ausgegangen wird [24, 25]. Dabei ist Zink das zweithäufigste Spurenelement im Menschen [26], bei der Korrosion entsteht kaum Wasserstoff sowie keine anderen schädlichen Korrosionsprodukte, die sich aus Zinkoxiden, -hydroxiden und -phosphaten zusammensetzen und eine gute Löslichkeit aufweisen [27, 28]. Die mechanischen Eigenschaften der gängigen Zinklegierungen ähneln denen der Magnesiumlegierungen, wobei die geringere Duktilität und der höhere Elastizitätsmodul deutlich von Nachteil sind [29].

3.2 Magnesium zur Anwendung als Implantatmaterial

Im Bereich der biodegradierbaren Implantatmaterialien mit Anwendungen von Stents über Osteosyntheseschrauben bis hin zu Fraktur- und Rekonstruktionsplatten gehört Magnesium zu den vielversprechendsten Biomaterialien [5, 30]. Diese Anwendungsfälle werden durch die geringe Korrosionsbeständigkeit, die in technischen Anwendungen mit korrosiver Belastung nachteilig ist, erst ermöglicht, da

das Implantat über einen definierten Zeitraum den menschlichen Körper unterstützt, anschließend kontinuierlich korrodiert sowie resorbiert wird und folglich eine Zweitoperation zur Entfernung des Implantats samt Kosten und Risiken entfällt [30].

Im Gegensatz zu den gängigen Biomaterialien (Abbildung 3.1) besitzen Magnesium und seine Legierungen eine ähnliche Dichte (ca. 1,738 g cm^{-3}) und Elastizitätsmodul (ca. 45 GPa) wie die menschliche Kortikalis (15-25 GPa, 1,75-2,10 g cm^{-3}) [7], sodass durch eine gleichmäßige Belastungsverteilung eine Knochenresorption infolge von Stress Shielding und damit eine zusätzliche Abnahme der Knochenstabilität verhindert werden kann. Beim Stress Shielding kommt es durch eine Diskrepanz des Elastizitätsmoduls zu einer primären Lastaufnahme durch das Implantat, sodass es wegen des Wolffschen Gesetzes bei verringerten Belastungen des Knochens zu einer Knochenresorption kommt. Dies kann zu einer Lockerung des Implantats bis hin zur Fraktur des Knochens führen [31, 32].

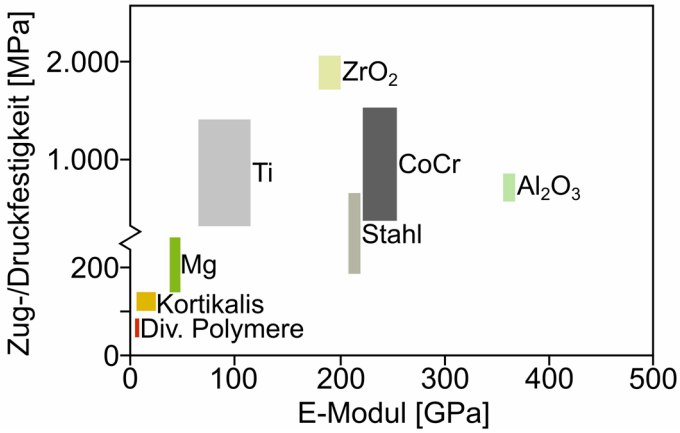

Abbildung 3.1: Vergleich der mechanischen Eigenschaften unterschiedlicher Implantatmaterialien und der menschlichen Kortikalis, nach [33][2].

Magnesium besitzt eine sehr gute Biokompatibilität, tritt als Mengenelement natürlich im menschlichen Organismus, z. B. in Knochen und Zähnen, auf [34] und ist entscheidend an der Entwicklung des Hartgewebes beteiligt. Es trägt als Cofaktor zur biochemischen Reaktion des Kohlenhydrat- und Fettmetabolismus bei [35]

[2] Mit freundlicher Genehmigung von © John Wiley and Sons 2001.

und ist als Stimulans indirekt am Knochenmetabolismus beteiligt [36]. Das Element selbst und seine Korrosionsprodukte wirken nicht zytotoxisch während der Korrosion oder des nachfolgenden Absorptionsprozesses [30, 37]. Dabei unterstützt Magnesium das natürliche Knochenwachstum, sodass eine osteoinduktive [38, 39] und osteokonduktive Wirkung zugesprochen wird [40, 41] und für Magnesiumschrauben von einer vergleichbaren Knochenbildung und -qualität entlang der Fraktur wie bei Titanschrauben berichtet wird [42, 43]. Die Vaskularisation von Hartgewebe wird durch die Anwesenheit von Magnesiumionen unterstützt, sodass der Austausch von Nährstoffen gefördert wird. Weiterhin existieren Studien, die während der Korrosion von einer entzündungs- und abstoßungshemmenden Wirkung berichten [44, 45]. Überschüssiges Magnesium kann ohne schädliche Nebenwirkungen durch Abtransport im Blutkreislauf über die Nieren oder über den Urin ausgeschieden werden [15, 46]. Dabei besitzen die Zellen eine hohe Toleranzschwelle für Magnesiumionen, die weit oberhalb der gängigen physiologischen Konzentrationen liegt. Aufgrund dieser Zusammenhänge haben Implantate mit einem moderaten Volumen keinen Einfluss auf die Ionenkonzentration im Serum und damit keinen Einfluss auf die Biosicherheit dieser Implantate [47].

Dennoch bestehen Einschränkungen beim Einsatz von Magnesiumimplantaten, die sich auf eine zu schnelle und zu uneinheitliche Korrosion in Kombination mit einem hohen gebildeten Wasserstoffvolumen beziehen. Primär die Korrosionsrate und -morphologie beeinflussen entscheidend die Stabilität des Implantats und die Funktionsphase dieses, die auf den jeweiligen Anwendungsfall sowie die individuellen Gegebenheiten angepasst wird. Neben der Wasserstoffentwicklung erhöht sich während der Korrosion der lokale extrazelluläre pH-Wert bis in den basischen Bereich, sodass der Säure-Basen-Haushalt, trotz der Fähigkeit des menschlichen Körpers diesen zu puffern, gestört wird und damit bereits ab einem pH-Wert von 7,8 ebenfalls das Zellüberleben und -wachstum [48, 49]. Hierdurch kann es zu einer entzündlichen Reaktion kommen, die wiederum die Integration des Implantats ins Gewebe einschränkt und zu einem Versagen der eigentlichen Funktion führen kann [50]. Vor allem für geringe Implantatvolumina werden Mg-Legierungen zunehmend interessant, da die Probleme, die mit größeren Volumina (z. B. großflächigen Rekonstruktionsplatten) einhergehen, vermieden werden können. Hierbei gilt es unter anderem die Wasserstoffentwicklung während der Korrosion einzuschränken. Aufgrund der geringen Löslichkeit von Wasserstoff im Blut besitzt der menschliche Körper nur eine stark begrenzte Kapazität, das entstehende Gas abzuführen. Wird dieser individuelle Grenzwert überschritten, entstehen subkutane (unter der Haut) Gaskavitäten, die durch Druckerhöhung zu der Bildung eines Kallus und zur Beeinträchtigung der Zellhaftung und des Zellwachstums sowie der mechanischen Eigenschaften an der Implantationsstelle führen können [51].

Aufgrund dieser inhärenten Eigenschaften und zur Lösung der Einschränkungen hat die Forschung an Magnesiumimplantaten in den letzten zwei Jahrzehnten stetig zugenommen, sodass es durch den Erkenntniszuwachs zu ersten Anwendungen gekommen ist (Abbildung 3.2). Hierzu gehören unter anderem das koronare Mg-Scaffold Magmaris® (Biotronik SE & Co. KG) [52], die Mg-basierten Kompressionsschrauben Magnezix® (Syntellix AG) [53], Resomet™ (U&I Corporation) als Legierungsbasis für Schrauben und Drähte, eine Mg-Schraube zur Behandlung von Femurkopfnekrose (Dongguan Eontec Co., Ltd) [54], die Barrieremembran NOVAMag® (botiss biomaterials GmbH) [55] sowie die Frakturschraube RemeOs™ (Bioretec Ltd.). Während viele in der Anwendung befindliche Magnesiumimplantate auf Legierungen der Reihe Mg-RE (Rare Earth, Seltene Erden) [56] basieren, wird aufgrund der politischen Bedeutung dieser Elemente und des inhomogenen Korrosionsverhaltens (Kapitel 3.3.1) dennoch an alternativen Legierungssystemen und Oberflächenmodifikationen geforscht, sodass Resomet™ bzw. RemeOs™ bereits auf einem Magnesium-Zink (Zn)-Calcium (Ca)-System basieren.

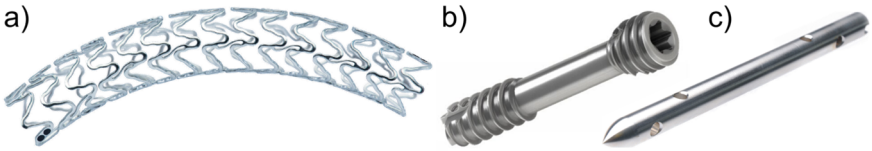

Abbildung 3.2: Auswahl von Magnesiumimplantaten, die sich in der Entwicklung oder bereits in der (prä-) klinischen Anwendung befinden: Magnesiumscaffold Magmaris® (Biotronik SE & Co. KG) (a) [57], Kompressionsschraube Magnezix® (Syntellix AG) (b) [53], intramedullärer Knochennagel (c) [58][3].

3.2.1 Geeignete Legierungssysteme

Neben den unterschiedlichen Legierungssystemen existieren Studien zur Anwendung von hoch-reinem Magnesium (high purity (hp), > 99,99 Gew.-%) und somit der einfachsten Form für orthopädische und kardiologische Implantate. Aufgrund der nicht vorhandenen Legierungselemente und deren toxischer Wirkung liegt eine sehr gute Biokompatibilität vor, jedoch besitzt hp-Magnesium aus dem glei-

[3] a) Images are the property of BIOTRONIK AG, b) adapted/reproduced with permission from Springer Nature, c) reprinted from Materials Science and Engineering: C 59, M. Krämer et al., Corrosion behavior, biocompatibility and biomechanical stability of a prototype magnesium-based biodegradable intramedullary nailing system, 129-135, Copyright (2015), with permission from Elsevier.

chen Grund eine geringe mechanische Festigkeit, sodass es für lasttragende Anwendungen nur eingeschränkt in Frage kommt. Die größte Herausforderung des Systems ist die Einschränkung von Verunreinigung, da diese infolge abweichender elektrochemischer Standardpotentiale zu lokaler Korrosion und damit zu einer übermäßigen Wasserstoffentwicklung führen [59]. Vor allem in einer frühen Implantationsphase können so die lokalen Grenzwerte überschritten werden und sich Gaskavitäten bilden [51]. Durch die Zugabe von Legierungselementen können viele dieser Probleme verhindert werden, dabei werden die Wahlmöglichkeiten von vielen Aspekten beeinflusst. In erster Linie muss aus medizinischer Sicht die Zyto- und Biokompatibilität gegeben sein, sodass Elemente mit einer inhärenten Toxizität, wie z. B. Beryllium, Barium, Blei, Cadmium und Thorium nicht berücksichtigt werden können. Infolge einer lebertoxischen und/oder allergenen Wirkung gilt gleiches für Elemente wie Cobalt, Vanadium, Chrom, Nickel, Kupfer, Lanthan, Cer und Praseodym [60]. Dahingegen kommen wie Magnesium als Mengen- oder Spurenelement Calcium (Ca), Zink (Zn), Mangan, Silicium und Zinn natürlich im menschlichen Organismus vor und eignen sich als Legierungselement [61].

Neben diesen Einschränkungen spielen ebenfalls die mechanischen und Korrosionseigenschaften eine entscheidende Rolle. Das Korrosionsverhalten im wässrigen Milieu des Körpers entscheidet über die Menge an Korrosionsprodukten (u. a. Wasserstoff) und durch die globale und lokale Abnahme des Querschnitts ebenfalls über die mechanische Langzeit-Stabilität [62]. Die ursprünglich für technische Anwendungen entwickelten Mg-Al-Systeme (v. a. -Aluminium-Mangan, -Aluminium-Zink) zeichnen sich durch gute mechanische und korrosive Eigenschaften sowie eine hohe Löslichkeit des Aluminiums (12,7 Gew.-%) in Magnesium aus [60]. Dagegen wird Aluminium eine neurotoxische Wirkung im Zusammenhang mit Alzheimer und Demenz zugeschrieben [63], wobei dies im Kontext der Menge an Aluminium in den jeweiligen Implantaten umstritten ist [64].

Eine weitere Klasse sind die Mg-RE-Legierungen, denen eine gute Biokompatibilität und, in Abhängigkeit der Konzentration, eine Förderung der Knochenbildung zugeschrieben wird [65]. Weiterhin wirken die Elemente kornfeinend und passivierend, sodass durch ein feines Netz eine Art Korrosionsbarriere entsteht. Neben der Kornfeinung verbessern auch die Mischkristall- und Ausscheidungsverfestigung die mechanische Eigenschaften dieser Legierungen [56]. Die Elemente lassen sich auf Basis ihrer Löslichkeit in zwei Gruppen unterteilen, für Yttrium (Y), Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Lutetium wird von einer hohen und für Neodym, Samarium und Europium von einer niedrigen Löslichkeit berichtet [11]. Aufgrund der hohen Anzahl an Elementen innerhalb dieser Klasse existieren für die jeweilige Anwendung viele unterschiedliche Legierungen, dabei ist die Legierung Mg-Y-RE (-Zr, Zirkonium) am weitesten entwickelt und bereits in der klinischen Anwendung. Nach der Genehmigung

des Conformité Européenne (Europäische Konformität) für Anwendungen am Menschen im Jahr 2013 stieg die Anzahl an Implantatentwicklungen auf Basis dieser Legierung drastisch. Dennoch ist zu beachten, dass diese Elemente nicht zu den essenziellen Spuren- und Mengenelementen gehören und somit bei größeren Mengen zytotoxisch wirken können [66]. Hierbei wird den wasserlöslichen Yttriumderivaten sowie Neodym eine moderate Toxizität zugeschrieben [67], wohingegen Zirkonium eine gute Biokompatibilität und Osseointegration aufweist [68]. Dennoch wurde auch für Zirkonium eine Toxizität in *in vitro*-Untersuchungen nachgewiesen [49]. Dementsprechend wurden für WE43 (Mg-4Y-3RE-Zr) in unmittelbarer Nähe des Implantats Fremdkörperreaktion detektiert [69]. Allgemein ist die Anwendung von Seltenen Erden zunehmend umstritten, vor allem weil noch nicht alle wirkenden Mechanismen, wie z. B. der Einfluss von RE-Anlagerungen in Organen, bei der Auflösung dieser Elemente erforscht sind [56]. Weiterhin gehören die Elemente der Seltenen Erden zu den strategischen Metallen und werden größtenteils in der Volksrepublik China abgebaut, wobei der Abbau als ökologisch bedenklich betrachtet wird [70]. Daher wird zunehmend an Mg-Legierungen geforscht, die lediglich Spuren- und Mengenelemente des Menschen beinhalten.

Durch das Vorkommen von Zink im menschlichen Körper als essenzielles Spurenelement und der Beteiligung an zellulären Prozessen und dem Immunsystem bietet es sich als Legierungselement an. Durch das Zulegieren bis ca. 4 Gew.-% lässt sich die Zugfestigkeit bei geringfügiger Verringerung der Bruchdehnung erhöhen [71], während die Korrosionsrate die von Mg-RE-Systemen übersteigt. Dennoch wirken hohe Mengen Zink zytotoxisch, sodass der Anteil innerhalb eines Legierungssystems so gering wie möglich, bei Beachtung der anderen technischen Eigenschaften, gehalten werden sollte. Durch weiteres Zulegieren, z. B. mit Calcium, das im Bereich des Hartgewebes eine entscheidende Rolle bei der Signalüberführung (der Zellen) und der allgemeinen Erhaltung der Struktur spielt, lassen sich diese Eigenschaften verbessern [72]. Die Löslichkeit in Magnesium ist mit 1,11 Gew.-% jedoch stark eingeschränkt [73], sodass sich entsprechende Zweitphasen, die einen Einfluss auf das Korrosionsverhalten haben, bilden können. In Bezug auf die biologischen Eigenschaften konnte in Zelluntersuchungen für Mg-1Ca und Mg-1Zn keine Toxizität sowie eine hohe Überlebensrate der Zellen nachgewiesen werden [49, 74]. Merson et al. [75] konnten für die beiden Systeme Mg-4Zn und Mg-1Zn-0,1Ca keine Auffälligkeiten bzgl. der Toxizität feststellen und haben diese als geeignet für die biomedizinische Anwendung beschrieben. Ähnliche Beobachtungen wurden für Mg-0,7Zn-0,6Ca mit einer guten Zelladhäsion und -proliferation über einen Inkubationszeitraum von sieben Tagen gemacht [76]. Für das System Mg-3Zn-0,2Ca konnte sowohl *in vitro* als auch *in vivo* die Biokompatibilität und eine einheitliche Korrosion ohne Nebenwirkungen innerhalb von zwei

Wochen nachgewiesen werden [77]. Auch für andere Systeme der beiden Legierungselemente konnten *in vivo* gute Ergebnisse mit keinen oder lediglich milden Nebenwirkungen gezeigt werden [51, 78, 79].

Für beide Legierungssysteme Mg-RE und Mg-Zn-Ca konnten, trotz der starken Restriktionen, die an Implantatmaterialien gestellt werden, gute Ergebnisse bzgl. der Bio- und Zytokompatibilität *in vitro* und *in vivo* generiert werden, sodass beide Systeme breit beforscht wurden und als etabliert gelten. Die Korrosions- und Korrosionsermüdungseigenschaften werden in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben.

3.2.2 Modifikation mittels plasma-elektrolytischer Oxidation

Die Modifikation der Oberfläche dient in erster Linie der Einschränkung der Korrosionsrate und der Freisetzung von Korrosionsprodukten sowie der Erhaltung der mechanischen Stabilität. Generell lassen sich Oberflächenmodifikationen in mechanische, physikalische, chemische und biologische Beschichtungen einteilen. Die plasma-elektrolytische Oxidation (PEO, auch MAO, Micro-Arc Oxidation) gehört zu den chemischen Modifikationen. Eine weitere Einteilung kann nach der Reaktionsart vorgenommen werden. Bei den Konversionsbeschichtungen reagiert das Substrat mit einer umliegenden Lösung in einer (elektro-) chemischen Reaktion, sodass es zu einer hohen Adhäsion zwischen Schicht und Substrat kommt [80]. Bei den Abscheidungsbeschichtungen ist das Substratmaterial nicht an einer Reaktion beteiligt, die Haftung zwischen Substrat und Beschichtung entsteht durch intermolekulare und/oder mechanische Kräfte [81]. Dabei rückte die PEO aufgrund der guten Schichteigenschaften samt einfacher Prozessführung, geringer Kosten und der Umweltfreundlichkeit in den Fokus der Forschung [82].

Der PEO-Prozess findet unter Anwendung einer hohen Spannung bzw. hohen Stromdichte zur Umsetzung einer plasma-anodischen Reaktion mit lokalen Temperaturen zwischen 4500 und 5500 K statt [82], der die Oberfläche unterschiedlicher Metalle, unter anderem Mg-Legierungen, durch Entladungen modifiziert [83, 84]. Hierbei sind unterschiedliche plasma- und elektrochemische Reaktionen sowie thermische Sauerstoffdiffusion beteiligt, die für eine poröse und spröde Schicht sorgen [85, 86]. Nach dem aktuellen Stand der Forschung lässt sich der Prozess in vier und die Schicht in drei Bereiche einteilen (Abbildung 3.3). In diesem Fall wird ein Prozess mit konstanter Stromdichte betrachtet, die Spannung ergibt sich entsprechend in Abhängigkeit der unterschiedlichen Prozessschritte.

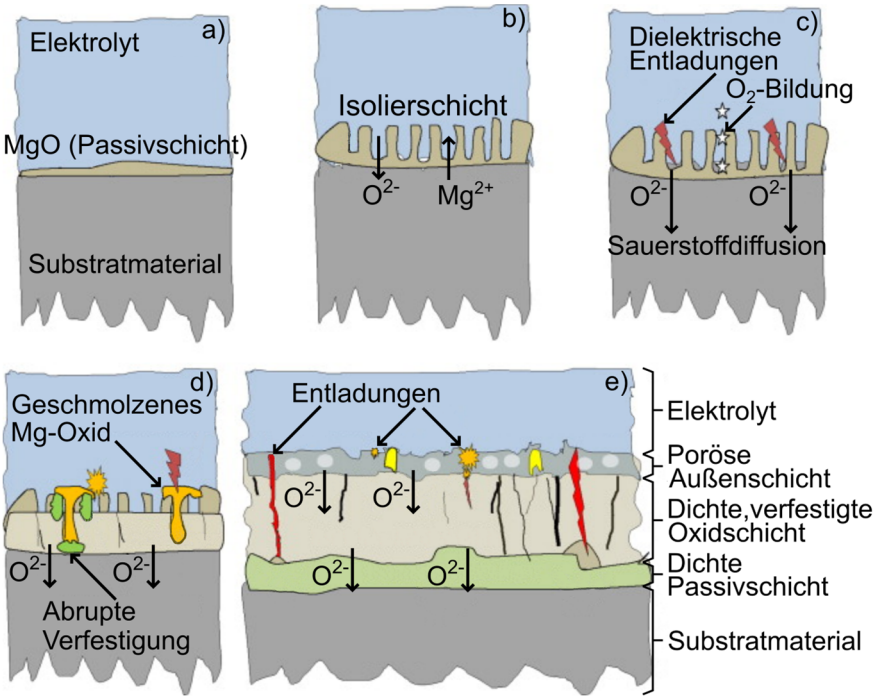

Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Schichtbildung während der plasmaelektrolytischen Oxidation, nach [82][4].

Zu Beginn kommt es ohne sichtbare Entladungsfunken zur Metallauflösung in der Kontaktstelle zwischen Substratmaterial und Elektrolyt, hierbei bildet sich eine transparente, dünne und kompakte Passivschicht (a), die sog. Barriereschicht, die eine hohe Adhäsion aufweist. Mit steigendem Potential bilden sich Gasblasen auf der Oberfläche, es kommt zur anodischen Oxidation und zur Bildung einer porösen Isolierschicht (b) [87-89]. Einzelne, geschwächte Bereiche führen zu dielektrischen Durchschlägen der Isolierschicht und der Bildung von Funkenentladungen (c). Gleichverteilt auf der Oberfläche entstehen aufgrund des Durchbruchs der Barriereschicht feine, weiße Funken, sodass sich mikrostrukturell eine hohe Anzahl an Mikroporen bildet [90]. In der vierten Phase steigt mit der Spannung das

[4] Reprinted from Electrochimica Acta 112, R.O. Hussein et al., An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing, 111-119, Copyright (2013), with permission from Elsevier.

Ausmaß und das Erscheinungsbild der Funken ändert sich zu gelb (d) [91]. Die an der Oberfläche entstehenden Poren lassen sich auf Gasblasen zurückführen, die aus den Entladungskanälen entweichen (e) [92].

Die mittlere Schicht weist eine moderate Dichte auf und ist verantwortlich für den Verschleiß- und Korrosionswiderstand. Die äußere Schicht besitzt eine hohe Porosität und dementsprechend eine geringe Kompaktheit [93]. Auf der Oberfläche dieser Schicht befinden sich ringförmige Strukturen um die Entladungskanäle. Durch die Kanäle, die sich durch die gesamte PEO-Schicht bilden, fließen geschmolzene Substanzen, die sich im kälteren Elektrolyten abrupt abkühlen, sodass strukturelle Grenzen zwischen den ringförmigen Anordnungen und der äußersten Schicht entstehen [94]. Entlang der Entladungskanäle lagert sich ebenfalls abgekühlte Schmelze ab, zusätzlich kommt es mit der schnellen Abkühlung in diesem Bereich zur Bildung von Mikrorissen [95].

Weiterhin lässt sich der Prozess nach den Elektrolytbestandteilen in Phosphat-, Silikat- und/oder Aluminat-haltige Elektrolyte einteilen, wobei diese die Reaktionsprodukte mit dem Substratmaterial bestimmen. Es bilden sich Mischungen aus Magnesiumoxid MgO und elektrolytabhängigen Reaktionsprodukten ($Mg_3(PO_4)_2$, Mg_2SiO_4, $MgAl_2O_4$ [96-98]), die wiederum das Eigenschaftsprofil der Schicht beeinflussen (Abbildung 3.4). Beispielhaft führen Silikat-haltige Elektrolyte zu einer hohen Verschleißbeständigkeit aufgrund einer hohen Härte sowie zu einem hohen Korrosionswiderstand [99, 100]. Eine weitere Einflussmöglichkeit der Schichteigenschaften ist das Zusammenspiel aus den Legierungselementen und den elektrischen Prozessparametern [101], hierbei konnten Hussein et al. [102] einen Einfluss der Elemente und deren Gehalt auf das Entladungsverhalten und die Schichtmorphologie feststellen. Durch Jiang et al. [103] wurde ebenfalls ein Einfluss der Korngröße auf das Beschichtungsverhalten untersucht. Aufgrund der spröden und porösen Natur, die sowohl Korrosions- als auch die Ermüdungseigenschaften beeinflusst, wird an Prozess- und Elektrolytvariationen zur Optimierung geforscht. Dabei konnten Azarian et al. [104] durch Variation der Elektrolytzusammensetzung und Erhöhung der anliegenden Spannung eine Reduzierung der Porenanzahl und damit eine einheitlichere Morphologie bewirken.

Mit den in Kapitel 3.2 beschriebenen Herausforderungen bietet sich die PEO-Modifikation zur Erhöhung des Korrosionswiderstands und Vereinheitlichung der Korrosionsmorphologie bei Mg-Legierungen an (Kapitel 3.3). Weiterhin besitzen die Oberflächenmodifikationen einen positiven Einfluss auf die Zelldifferenzierung und -adhäsion [105, 106] sowie Zytokompatibilität *in vitro* [79, 107]. *In vivo* konnte außerdem eine erhöhte Knochenbildung um das modifizierte Implantat im Vergleich zum Substratmaterial sowie allgemein eine gute Biokompatibilität und Gewebeintegration nachgewiesen werden [79].

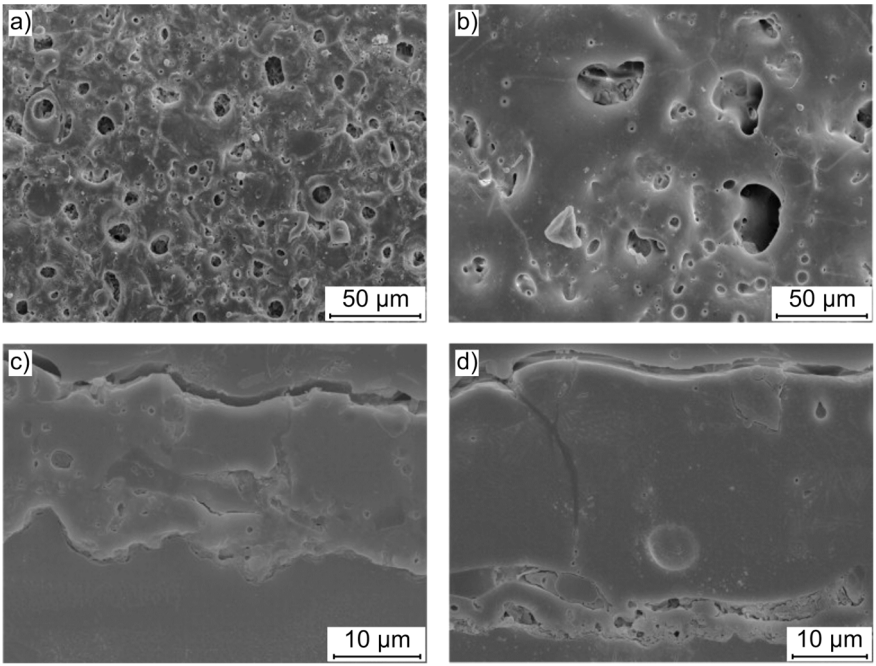

Abbildung 3.4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Mg-Legierung AM50 mit plasma-elektrolytischer Oxidation in der Draufsicht (a, b) und im Querschliff (c, d) hergestellt in Silikat-haltigem (a, c) und Phosphat-haltigem (b, d) Elektrolyten, nach [108][5].

3.3 Korrosionsverhalten von Magnesiumsystemen

Aus thermodynamischer Sicht korrodieren Metalle aufgrund ihrer Instabilität und der Bereitschaft in ihren Ausgangszustand überzugehen. Der generelle Korrosionsmechanismus von Magnesium in wässrigen Umgebungen, wie den menschlichen Körperflüssigkeiten, teilt sich in anodische und kathodische Teilreaktionen auf, hierbei entstehen Magnesiumhydroxid und Wasserstoff. Die anodische Teilreaktion läuft in zwei Schritten ab, dabei oxidiert das elementare Magnesium in

[5] Reprinted from Electrochimica Acta 55, J. Liang et al., Influence of chloride ion concentration on the electrochemical corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation coated AM50 magnesium alloy, 6802-6811, Copyright (2010), with permission from Elsevier

einem ersten Schritt zwischenzeitlich zu einem einfach positiv geladenen Mg^+-Ion (Gleichung (3.1). Dieses Ion reagiert mit Wasser zu dem stabileren zweifach positiv geladenen Mg^{2+}-Ion und bildet hierbei Wasserstoff und Hydroxidionen (Gleichung (3.2). Zur eindeutigen Unterscheidung wird dies im weiteren Verlauf als chemische Teilreaktion bezeichnet. Die kathodische Teilreaktion beschreibt die Reduktion von Wasser zu Wasserstoff und Hydroxidionen (Gleichung (3.3). Es ist zu beachten, dass die anodische und chemische sowie die kathodische Teilreaktion örtlich getrennt ablaufen, sodass mikrostrukturell an zwei Orten Wasserstoff entsteht. Bei Kombination der Teilreaktionen gibt die Gesamtreaktion den Korrosionsmechanismus der Oxidation von Magnesium durch die Anwesenheit von Wasser unter der Bildung der Reaktionsprodukte Wasserstoff und Hydroxidionen an (Gleichung (3.4). Dabei lässt sich die Bildung von Magnesiumhydroxid $Mg(OH)_2$ als eigentliches Korrosionsprodukt mit Gleichung (3.5) zusammenfassen [109].

$$2Mg \rightleftharpoons 2Mg^+ + 2e^- \tag{3.1}$$

$$2Mg^+ + 2H_2O \rightleftharpoons 2Mg^{2+} + 2OH^- + H_2 \tag{3.2}$$

$$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^- + H_2 \tag{3.3}$$

$$2Mg + 4H_2O \rightleftharpoons 2Mg^{2+} + 4OH^- + 2H_2 \tag{3.4}$$

$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Mg(OH)_2 \tag{3.5}$$

Die gebildete $Mg(OH)_2$-Schicht schützt das darunterliegende Substratmaterial aufgrund der porösen und wenig adhäsiven Natur mit einer resultierenden geringen Haftung nur teilweise [110], sodass Magnesium in neutralen Elektrolyten keine stabile Passivschicht ausbildet, die vor weiterer Korrosion schützt. Dieses Verhalten wird allgemein durch das sog. Pilling-Bedworth-Verhältnis (PBV) beschrieben, das den Quotienten aus dem molaren Volumen eines metallischen Elements und seines Oxids angibt (Gleichung (3.6) [111].

$$PBV = V_{m,Oxid} \cdot (n \cdot V_{m,Metall})^{-1} \tag{3.6}$$

Ein $PBV < 1$ bedeutet, dass die gebildete Korrosionsschicht durch Aufreißen keine Schutzwirkung in Bezug auf das darunterliegende Metall innehat. Gleiches gilt für einen Wert $PBV > 2$, wobei es zu einem Abplatzen der Korrosionsschicht kommt. Für ein Verhältnis $1 \leq PBV \leq 2$ wird von einer dauerhaft stabilen Passiv-

schicht und einer Schutzwirkung in Bezug auf das Substratmaterial berichtet. Dabei besitzt Magnesium ein Verhältnis von PBV = 0,81, sodass es zu keiner flächendeckenden Bildung der Korrosionsprodukte und zu keiner passivierenden Wirkung kommt [111]. Dieser Wert gilt jedoch nur für elementares Magnesium, für Mg-Legierung können sich die Sekundärphasen oder Oxide der Legierungselemente in der Korrosionsschicht einlagern und den PBV-Wert und damit auch die Stabilität der Schicht beeinflussen [112]. Zusätzlich wird die geringe Schutzwirkung durch die Anwesenheit von reaktiven Chloridionen im Elektrolyten durch Reaktion zu $MgCl_2$, das wasserlöslich ist, deutlich herabgesetzt (Gleichung (3.7). Chloridionen sind als anorganisches Anion in den menschlichen Körperflüssigkeiten enthalten und führen bereits bei Konzentration > 30 mmol l^{-1} zu einer Auflösung der Korrosionsschicht und zu einer Beschleunigung des Korrosionsprozesses sowie zu einer Erhöhung der Wahrscheinlichkeit einer Lochfraßkorrosion. Dies begründet sich durch die hohe Löslichkeit in Wasser und den kleinen Durchmesser, sodass die Anionen die Korrosionsschicht durchdringen und durch Kationendiffusion die Korrosionsgeschwindigkeit beschleunigen [9].

$$Mg(OH)_2 + 2Cl^- \rightleftharpoons MgCl_2 + 2OH^- \tag{3.7}$$

Bei den beschriebenen Reaktionen ist die Entstehung der Hydroxidionen und deren Einfluss auf das Korrosionsverhalten zu beachten. Mit steigendem Anteil dieser Ionen im Elektrolyten steigt dessen pH-Wert, wobei Magnesium ab einem pH-Wert von ca. 11,5 infolge der dann vorliegenden Stabilität des Magnesiumhydroxids und der einhergehenden Schutzwirkung passiviert [113]. Beim natürlichen pH-Wert von ca. 7,4, der aufgrund von postoperativer Azidose auch unterschritten werden kann, besitzt das Magnesiumhydroxid diese Eigenschaft nicht, sodass es zur weiteren Korrosion kommt [114]. Die Zusammenhänge lassen sich durch das Pourbaix-Diagramm (Abbildung 3.5) abschätzen, hierbei ist zu beachten, dass dieses lediglich für reines Magnesium und destilliertes Wasser bei 25 °C gilt und für Mg-Legierungen in komplexeren Elektrolyten abweicht. Aufgetragen wird das Standardpotential von Magnesium über den im Elektrolyten vorherrschenden pH-Wert, sodass die thermodynamische Stabilität von Magnesium und den jeweiligen Verbindungen angegeben wird. Der Bereich, in dem Magnesium eine Stabilität aufweist, liegt deutlich unterhalb des Bereichs, in dem Wasser stabil ist (zwischen den Linien a und b), sodass Magnesium in wässrigen Elektrolyten unter Bildung von Wasserstoff, als einfach oder zweifach positiv geladenes Ion in Lösung geht. Die Stabilitätsbereiche werden durch die Reaktionen (Gleichung (3.8) bis (3.10) in Form von sog. Phasengrenzlinien abgegrenzt.

1 $$Mg + 2OH^- \rightleftharpoons Mg(OH)_2 + 2e^- \tag{3.8}$$

2 $$Mg^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Mg(OH)_2 \quad (3.9)$$

3 $$Mg \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2e^- \quad (3.10)$$

a $$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^- \quad (3.11)$$

b $$2H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4H^+ + 4e^- \quad (3.12)$$

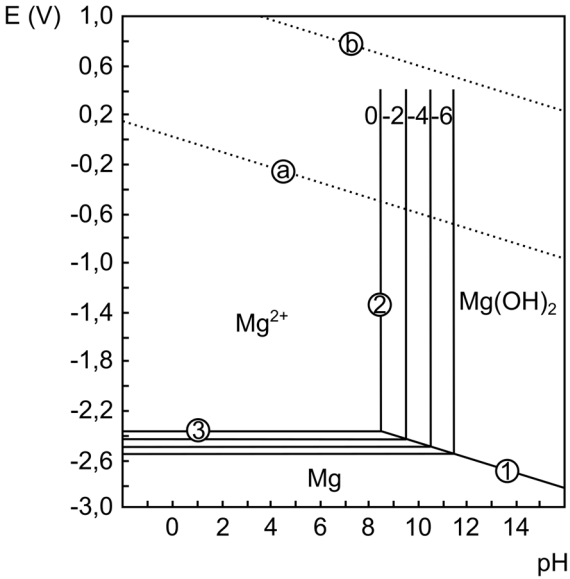

Abbildung 3.5: Pourbaix-Diagramm von Magnesium (unlegiert) in dest. Wasser bei ϑ = 25 °C. Zwischen den Linien a und b ist Wasser elektrochemisch stabil. Unterhalb der Linie a entsteht Wasserstoff, oberhalb von b Sauerstoff. Die Linien 1, 2 und 3 begrenzen die Reaktionen der stabilen Phasen von Magnesium. Die zu den Linien 2 und 3 parallel verlaufenden Linien geben die Konzentration von Mg^{2+} [mol l^{-1}] als Potenz von 10 an, nach [115][6].

In Abhängigkeit der Mg^{2+}-Konzentration (wird durch die parallelen Linien zu den Reaktion 2 und 3 angegeben) ist Magnesium unter der Linie 3 stabil. Oberhalb der

[6] Permission is granted at no cost for use of content in a Doctoral Dissertation.

Linie 1 und rechts der Linie 2 liegt $Mg(OH)_2$ in stabiler Form vor. Für diesen Fall bildet sich auf dem Substrat eine dauerhafte Passivschicht und dementsprechend ist Magnesium ebenfalls stabil. Wie an den Linien der Mg^{2+}-Konzentration zu sehen ist, weist $Mg(OH)_2$ bereits für pH-Werte zwischen 8,5 und 11,5 eine gewisse Stabilität auf, die jedoch in Abhängigkeit der Konzentration an Chloridionen stark beeinflusst wird. Die Korrosion von Magnesium findet oberhalb der Linie 3 und links der Linie 2 statt [115].

Unabhängig vom Elektrolyten lässt sich die geringe Korrosionsbeständigkeit von Magnesium und seinen Legierungen auf unterschiedliche Mechanismen zurückführen. Elementares Magnesium besitzt ein geringes elektrochemisches Standardpotential und befindet sich damit am unteren Ende der elektrochemischen Standardpotentialreihe, sodass es intrinsisch eine hohe Bereitschaft besitzt, in Lösung zu gehen [116]. Weiterführend führt dies dazu, dass Magnesium gegenüber fast allen Legierungselementen und Verunreinigungen anodisch wirkt und durch mikrogalvanische Korrosion verstärkt aufgelöst wird [117]. Das Erscheinungsbild der Korrosion kann sich einheitlich oder lokal verstärkt gestalten. Die lokale Korrosion lässt sich weiter einteilen in Lochfraßkorrosion, galvanische Korrosion, intergranulare und Filiformkorrosion sowie unter überlagerter mechanischer Belastung in Korrosionsermüdung und Spannungsrisskorrosion [118]. Die beiden letztgenannten werden in Kapitel 3.5 diskutiert.

Bei einer einheitlichen Korrosion ist die lokale Korrosionsrate über die gesamte korrodierende Fläche annähernd konstant. Hierbei liegen in der Regel keine durchgängigen kathodischen und anodischen Bereiche vor, es kommt zu wechselnden Kathoden und Anoden [119]. Für lokale Korrosionsphänomene sind grundsätzlich (mikro-) galvanische Korrosion und Lochfraßkorrosion verantwortlich [120]. Galvanische Korrosion liegt vor, wenn zwei leitende Stoffe mit unterschiedlichem elektrochemischen Standardpotential in unmittelbarem Kontakt sowie in Anwesenheit eines Elektrolyten stehen. Durch Überschreitung der Löslichkeitsgrenze einzelner Legierungselemente in Magnesium bilden sich Sekundärphasen. Aufgrund des sehr geringen Standardpotentials der α-Mg-Matrix wirken fast alle Sekundärphasen, aber auch Verunreinigungen, als Kathode, sodass es zur lokal verstärkten Auflösung der Matrix durch mikrogalvanische Korrosion kommt [121]. Dabei beeinflussen die Potentialdifferenz und der Flächenanteil zwischen der kathodischen Phase und der anodischen α-Mg-Matrix das Ausmaß der Korrosion maßgeblich. Mit steigender Potentialdifferenz sowie steigendem Flächenanteil der Sekundärphase kommt es zur Ausbildung einer aktiven galvanischen Zelle und zu einem Anstieg der Korrosionsrate [122].

Durch die fortschreitende Korrosion der umliegenden α-Mg-Matrix kann es zu einem Herauslösen der kathodisch wirkenden Sekundärphase kommen [112]. Aufgrund dieser Phänomene spielt ebenfalls die Korngröße und damit die Verteilung der Sekundärphasen in Bezug auf die Korrosionsmorphologie eine entscheidende Rolle. Dabei ist die Ausprägung der Mikrostruktur maßgeblich von dem Herstellungs- bzw. Umformprozess und einer möglichen nachgeschalteten Wärmebehandlung abhängig. Zu dem Zusammenhang zwischen Korngröße und Korrosionsrate existiert eine widersprüchliche Studienlage. Einerseits wird von einem Abfallen der Korrosionsrate mit zunehmender Korngröße berichtet und dies mit der Abnahme der Gitterspannungen sowie der Versetzungsdichte begründet, da vor allem Gitterfehler elektrochemisch aktive Bereiche darstellen [116]. Weiterhin steigt für reines Magnesium die Korrosionsrate mit sinkender Korngröße, da Korngrenzen an sich ein geringeres Potential aufgrund eines energiereicheren Zustands besitzen [123].

Durch eine nachgeschaltete Wärmebehandlung kann ein größerer Teil der Sekundärphasen in Lösung gehen, sodass der Flächenanteil dieser Phasen und mögliche Potentialunterschiede reduziert werden [124]. Andererseits wird von einem proportionalen Zusammenhang aufgrund der einheitlicheren Korrosionsschicht und damit einer Kompensierung des PBV berichtet. Zusätzlich ist der negative Einfluss von Zugeigenspannungen in der Korrosionsschicht bei kleineren Körnern geringer als bei größeren, sodass die Schutzwirkung ausgeprägter ist [125]. Weiterführend ist die Verteilung der Sekundärphasen gleichmäßiger, sodass diese, falls sie eine passivierende Wirkung innehaben, als eine Art Korrosionsbarriere wirken können (Abbildung 3.6) [126-129].

Kommt es in Abhängigkeit dieser Mechanismen zur Bildung einer Korrosionsnarbe, wird diese so lange verstärkt korrodieren, bis sich ausreichend Korrosionsprodukte gebildet haben und diese füllen. Eine Theorie zu der verstärkten Korrosion in Korrosionsnarben geht auf die Hydrolyse von Mg^{2+} zurück, da sich hierbei der pH-Wert lokal verringert und folglich den Korrosionsprozess verstärkt [130], wohingegen eine andere Studie die Ansammlung von Chloridionen in der Korrosionsnarbe als Grund aufführt [131]. Die gleichen Theorien existieren für die Spaltkorrosion bei Mg-Legierungen, bei der ein geometrischer Spalt mit Zugänglichkeit des Elektrolyten lokal verstärkte Korrosion durch lokal veränderte Konzentrationen hervorruft [132].

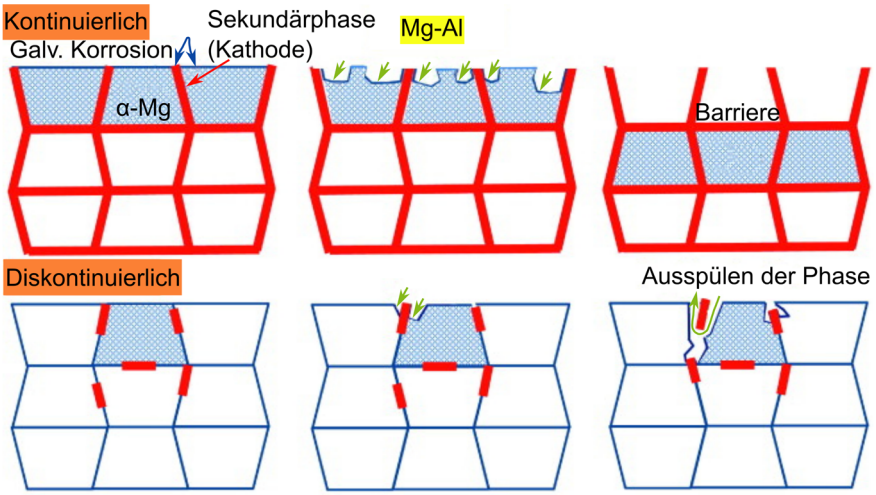

Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Einflusses einer (dis-) kontinuierlichen kathodischen Sekundärphase auf die Korrosionsmorphologie und Barrierewirkung einer Mg-Al-Legierung, nach [128, 129][7].

Die Filiformkorrosion wird ebenfalls durch mikrogalvanische Effekte bedingt und breitet sich ausgehend von Lochfraß aus. Im Gegensatz zu reinem Lochfraß hat diese jedoch eine flächigere, weniger tiefe Ausprägung. Aufgrund des gleichen Ausgangspunkts treten die beiden Korrosionsmechanismen häufig gleichzeitig auf. Ausgehend vom Lochfraß folgt die Filiformkorrosion einer aktiven Korrosionszelle, die sich durch die Oberfläche bewegt, dem sog. Filament. Das Filament besteht aus einem anodischen Kopf mit einem niedrigen pH-Wert und einem kathodischen Hinterteil mit einem hohen pH-Wert, der quasi inert ist. Angrenzend an den Kopf liegt unkorrodiertes Substratmaterial, sodass sich der Kopf in dieses hineinbewegt, es korrodiert und sich der Prozess wiederholt [133].

Generell wird die intergranulare Korrosion ebenfalls durch mikrogalvanische Effekte hervorgerufen und geht bei anderen Metallen von anodischen Korngrenzen-

[7] Reprinted from Corrosion Science 82, Y.S. Jeong and W.J. Kim, Enhancement of mechanical properties and corrosion resistance of Mg-Ca alloys through microstructural refinement by indirect extrusion, 392-403, Copyright (2014), with permission from Elsevier.

Ausscheidungen aus. Da die α-Mg-Matrix jedoch gegenüber den meisten Ausscheidungen anodisch wirkt, ist dieser Effekt bei Mg-Legierungen kaum zu beobachten [134].

Neben den generellen Korrosionsmechanismen beeinflussen ebenfalls die Randbedingungen des Elektrolyten, wie die Temperatur und komplexe Bestandteile, das Korrosionsverhalten. Dabei erhöht die Körpertemperatur von 37 °C die Korrosionsrate im Vergleich zur Raumtemperatur von 20 °C signifikant [135]. Der Zusammenhang des pH-Werts und der Korrosionsrate ist hingegen antiproportional. Aufgrund des zuvor beschriebenen Passivierungsverhaltens für pH-Werte > 11,5 sowie der zunehmenden Stabilität der Korrosionsschicht ab > 8,5 steigt die Korrosionsrate mit sinkendem pH-Wert, wobei das menschliche Blut bei ungefähr 7,4 liegt [136]. Weiterhin bilden sich in komplexen körperähnlichen Elektrolyten Reaktionsprodukte, die teilweise auf der Probenoberfläche verbleiben und das darunterliegende Substratmaterial schützen. Hierzu gehören $Mg_3(PO_4)_2$, $MgCO_3$, $CaCO_3$ und $Ca_5(PO_4)_3(OH)$, die unter basischen pH-Werten an Wasserlöslichkeit verlieren und zu einer stabileren Korrosionsschicht führen [137-139].

Durch die Vielzahl an unterschiedlichen Mechanismen sowie deren Abhängigkeit von der Beschaffenheit des Elektrolyten, der sich während des Versuchs verändert, ist ebenfalls das reale Korrosionsverhalten von Mg-Legierungen hochkomplex. Weiterhin treten vor allem die Mechanismen der lokalen Korrosionsphänomene nach einer statistischen Wahrscheinlichkeit auf, die mit der Immersionszeit zunimmt. Daher weisen die meisten Mg-Legierungen kein konstantes, sondern ein zeitabhängiges Korrosionsverhalten auf. Die dominierenden Mechanismen der RE- und Zn-Ca-haltigen Mg-Legierungen werden nachfolgend diskutiert.

3.3.1 RE-haltige Mg-Legierungen

In Bezug auf die Nutzung als Legierungselement in Magnesium lassen sich die Seltenen Erden in zwei Gruppen bzgl. ihrer maximalen Löslichkeit einordnen. Zu der Gruppe mit einer hohen Löslichkeit gehören unter anderem Yttrium (12,4 Gew.-%) und Gadolinium (Gd, 23,5 Gew.-%), wohingegen für Neodym (Nd, 3,6 Gew.-%), Lanthan (La, 0,2 Gew.-%) und Cer (Ce, 0,7 Gew.-%) geringe Löslichkeiten vorliegen [140]. Ausgehend von einer hohen Löslichkeit ist es möglich, dass die Legierungselemente vollständig in den Mischkristall übergehen und idealisiert ein einphasiges Gefüge ausbilden, sodass mikrogalvanische Korrosionseffekte verhindert werden [141]. Die Einlagerung dieser Elemente oder deren Oxide in der Korrosionsschicht stabilisiert diese und verringert die Korrosionsrate infolge der passivierenden Tendenz. Zusätzlich wirken diese Elemente kornfeinend und können die Korrosionsmorphologie in Form einer homogeneren Korrosion verbessern [142]. Geringe Mengen an Zirkonium < 0,4 Gew.-% unterstützen

diesen Effekt und führen zu einem homogenen Gefüge sowie einer kompakten Korrosionsschicht durch Oxide, wobei höhere Anteile zu einer signifikanten Beschleunigung der Korrosion führen [143]. Die zweite Gruppe neigt aufgrund der begrenzten Löslichkeit der einzelnen Elemente zur Bildung von intermetallischen Ausscheidungen [144]. So liegt zwischen dem Legierungsanteil und dem Volumenanteil der intermetallischen Ausscheidung für Neodym ein linearer Zusammenhang vor und dies bereits unterhalb der maximalen Löslichkeit [145].

Auch die Bildung intermetallischer Ausscheidungen führt nicht zwingend zu ausgeprägter mikrogalvanischer Korrosion, darüber entscheidet hauptsächlich die kathodische Aktivität und Größe der Ausscheidung. Unterschiedliche Studien berichten von keinen signifikanten Korrosionseffekten infolge mikrogalvanischer Korrosion in RE-haltigen Mg-Legierungen, da die Elemente ein zu Magnesium vergleichbares elektrochemisches Standardpotential aufweisen [146, 147]. So wirkt die Ausscheidung $Mg_{12}Nd$ nur geringfügig kathodisch und führt nicht zu ausgeprägter mikrogalvanischer Korrosion [144]. Auch eine hohe kathodische Aktivität muss nicht zwangsläufig zu einer Erhöhung der Korrosionsrate führen, hierüber entscheidet unter anderem der Ausscheidungszustand. Für die Bildung und gleichmäßige Verteilung der Sekundärphase als kontinuierliches Netz können die Elemente als eine Art Korrosionsbarriere wirken [148, 149]. Dieser Effekt ist für ein feinkörniges Gefüge deutlich stärker ausgeprägt als für ein grobkörniges [148]. Dies konnten Davenport et al. [150] bei WE43 aufgrund einer Yttrium-reichen Phase beobachten, die die Ausbreitung der Korrosion verlangsamte. Zusätzlich wirkt Yttrium kornfeinend, sodass sich die Effekte gegenseitig beeinflussen und verstärken [151]. Dennoch führen hohen Gewichtsanteile an Yttrium zur Bildung der kathodischen Phase $Mg_{24}Y_5$, die sich ungleichmäßig verteilt und zu Lochfraß führt [152]. Weiterhin lagern sich die Oxide der Seltenen Erden während des Korrosionsprozesses in der Korrosionsschicht ab, ändern somit die Kompaktheit und Stabilität hinsichtlich des PBV und können zu einer passivierenden Neigung mit einer gewissen Schutzwirkung führen [153, 154]. Dieser Effekt ist für gleichmäßigere Gefüge, z. B. infolge einer Wärmebehandlung, und mit einem höheren Anteil an Legierungselementen im Mischkristall ausgeprägter, da dies die Bildung und gleichmäßige Ausprägung der Oxid- bzw. Hydroxidschicht unterstützt [155]. Zusätzlich können Seltene Erden mit Verunreinigungen intermetallische Phasen bilden und deren kathodische Wirkung senken, dies wird als sog. Scavenger-Effekt bezeichnet [156].

Die Gesamtheit der genannten Zusammenhänge lässt sich für die RE-haltige Legierung WE43 (4 Gew.-% Y, 3 Gew.-% RE) beobachten, wobei sich in Abhängigkeit der exakten Zusammensetzung unterschiedliche Gefüge und Phasen ausbilden. So konnten Esmaily et al. [157] ein komplexes Zusammenspiel von Yttrium-, Neodym-, Gadolinium- und Zirkonium-reichen Phasen entlang der

Korngrenzen sowie innerhalb der Körner ermitteln. Vor allem für Yttrium- und Zirkonium-reiche Phasen konnten Coy et al. [146] hohe Potentialunterschiede feststellen, wohingegen die Neodym-reichen Ausscheidungen nur geringfügig kathodisch wirkten. In nachfolgenden Immersionsversuchen führten die Zirkonium-reichen Phasen zu mikrogalvanischer Korrosion und zu einem präferierten korrosiven Angriff der umliegenden α-Mg-Matrix. Dagegen haben Feng et al. [158] für eine Neodym-reiche Phase, die auf Basis der elementaren Zusammensetzung als $Mg_{45}Nd(Gd)_5$ und Mg_5Gd vermutet wurde, ein erhöhtes Potential festgestellt, während ebenfalls von einer Abhängigkeit des verwendeten Elektrolyten mit unterschiedlichen Wasserstoffentwicklungsraten berichtet wurde.

Eben dieses komplexe Zusammenspiel aus unterschiedlichen Phasen, die teilweise kornfeinend und passivierend sowie teilweise kathodisch wirken, bedingen ein zeitabhängiges Korrosionsverhalten bei WE43, das schematisch in Abbildung 3.7 zusammengefasst wird. So folgt häufig auf eine Verringerung der Wasserstoffentwicklungsrate, infolge der Bildung einer stabilen Korrosionsschicht mit Einlagerung von Legierungselementen oder deren Oxiden, ein Ansteigen, indem sich lokal verstärkte Korrosion an kathodischen Ausscheidungen, z. B. an Zirkonium-reichen, bildet [126, 159].

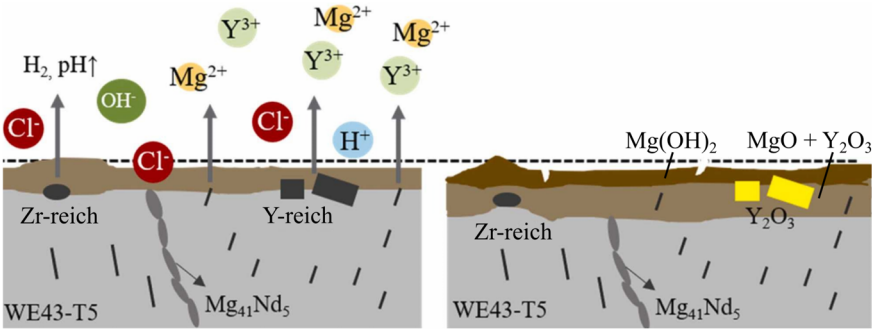

Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Bildung der Korrosionsschicht auf der Mg-Legierung WE43 (T5) mit komplexer Mikrostruktur, nach [126][8].

[8] Reprinted from Corrosion Science 211, C.-H. Shih et al., The effect of the secondary phases on the corrosion of AZ31B and WE43-T5 Mg alloys, 110920, Copyright (2022), with permission from Elsevier.

3.3.2 Zn-Ca-haltige Mg-Legierungen

Die Korrosionseigenschaften beim Zulegieren von Calcium in Mg-Legierungen sind konzentrationsabhängig. Die maximale Löslichkeit beträgt 1,11 Gew.-% [73], wobei diese Legierungen aus einem Eutektikum aus der α-Mg-Matrix und der stabilen intermetallischen Phase Mg_2Ca bestehen und das Vorkommen dieser mit dem Anteil an Calcium steigt [160]. Dabei wirkt Calcium generell kornfeinend und erhöht den Korrosionswiderstand, dennoch kommt es bereits bei Gewichtsanteilen > 0,6 Gew.-% durch Bildung von Mg_2Ca in geringen Größen in den Körnern und diskontinuierlich an den Korngrenzen zu einer Umkehr dieses Effekts. Trotz dieser Beobachtungen ist die elektrochemische Wirkung der Phase gegenüber der Matrix noch nicht zweifelsfrei geklärt. Mohedano et al. [161] berichten von keiner signifikanten Potentialdifferenz im Vergleich zur Matrix, sodass von keinen mikrogalvanischen Korrosionseffekten ausgegangen wird. Dagegen zeigen Kondoh et al. [162] mittels Rasterkraftmikroskop, dass Mg_2Ca ein niedrigeres Potential aufweist (Abbildung 3.8 a) und weiterhin mittels Immersionsversuchen mit anschließender Oberflächenanalytik, dass diese Phase präferiert angegriffen wird und sich vollständig auflöst (b). In Abhängigkeit des Ausscheidungszustands wird vom höchsten Korrosionswiderstand zwischen 0,6 Gew.-% [160, 163, 164] und 1,3 Gew.-% [165] berichtet. Für Umformprozesse treten die Ausscheidungen hauptsächlich an den Korngrenzen auf [166], hierbei kommt es durch Extrusion zu einem Aufbrechen der Mg_2Ca-Phase und zu einer Verteilung in Extrusionsrichtung [167].

Im binären Mg-Zn-System besitzt Zink für hohe Temperaturen eine verhältnismäßig hohe Löslichkeit, während diese für sinkende Temperaturen bis zu 1,6 Gew.-% abnimmt und bei höheren Anteilen entsprechend intermetallische Phasen bildet. Generell kommen die fünf Phasen $Mg_{51}Zn_{20}$, MgZn, Mg_2Zn_3, $MgZn_2$ und Mg_2Zn_{11} in dem Legierungssystem vor [168], wobei alle kathodisch gegenüber der α-Mg-Matrix wirken [169]. Allgemein führt das Zulegieren von Zink zur Kornfeinung und die Korrosionsrate der Mg-Zn-Legierungen sinkt, bis sie ab einem Anteil von 5 Gew.-% aufgrund mikrogalvanischer Korrosion ansteigt [169]. Studien berichten, dass Zink mit Verunreinigungen intermetallische Ausscheidungen bildet, damit das Toleranzlimit für diese erhöht und die Korrosionseigenschaften verbessert [144, 170].

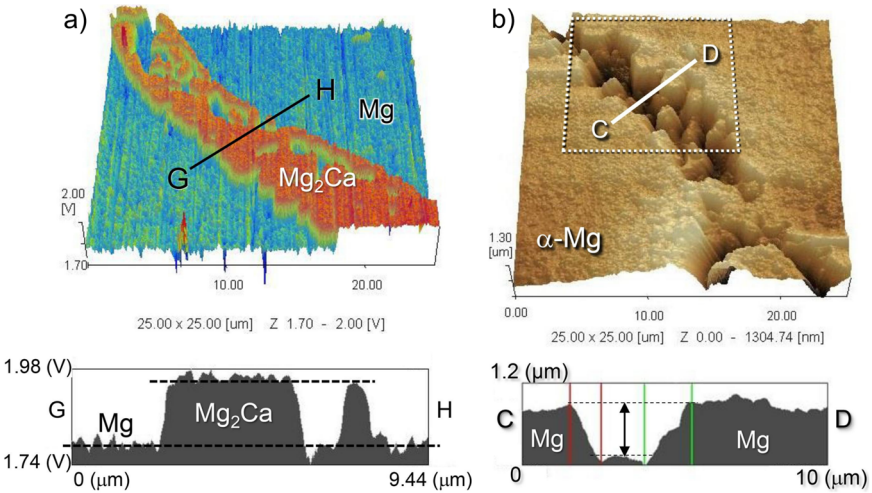

Abbildung 3.8: Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen an einer Mg-Ca-Legierung: Mapping und Linienmessung der Potentialdifferenz entlang der Phase Mg_2Ca (a), Mapping und Linienmessung der Topografie entlang der korrodierten Phase Mg_2Ca (b), nach [162][9].

Bei Nutzung beider Legierungselemente ist die Bildung der Phasen hauptsächlich von dem Verhältnis zwischen Zink und Calcium abhängig. Liegt das atomare Verhältnis von Zink zu Calcium unter 1,4, kommt es neben der α-Mg-Matrix zur Bildung von Mg_2Ca, wohingegen sich für höhere Verhältnisse $Ca_2Mg_6Zn_3$ bildet [72, 171]. Teilweise wurde auch die Bildung der Phase $MgZn_2$ für höhere Legierungsanteile Zink beobachtet [172]. Durch thermodynamische Berechnungen konnte ein komplexeres Zusammenspiel in Abhängigkeit der beiden Phasen festgestellt werden. Für Anteile > 1,1 Gew.-% Zink bildet sich ab 0,14 Gew.-% Calcium neben der α-Mg-Matrix lediglich Mg_2Ca, für geringere Anteile gehen beide in den Mischkristall über. Steigt der Anteil an Zink, bildet sich immer die intermetallische Phase $Ca_2Mg_6Zn_3$, wohingegen das Auftreten der Mg_2Ca-Phase in diesem Bereich von den Anteilen beider Legierungselemente abhängt [173]. Beide Phasen bilden sich entlang der Korngrenzen, wobei Mg_2Ca, wie bereits beschrieben, anodisch und $Ca_2Mg_6Zn_3$ kathodisch gegenüber der Matrix wirkt [174, 175]. So konnten Cihova et al. [173] neben der α-Mg-Matrix durch Prozessparameterwahl die

[9] Reprinted from Materials Letters 319, K. Kondoh et al., Local galvanic corrosion analysis on cast Mg-Ca binary alloy using scanning Kelvin probe force microscopy, 132266, Copyright (2022), with permission from Elsevier.

Legierung ZX10 nur mit der Phase Mg_2Ca und ZX20 nur mit der Phase $Ca_2Mg_6Zn_3$ herstellen und den Einfluss auf die Korrosionseigenschaften direkt vergleichen. In diesem Zusammenhang wurde ein deutlicher Anstieg der Wasserstoffentwicklung bei ZX20 infolge der kathodischen intermetallischen Ausscheidung festgestellt. Dennoch spielt die räumliche Verteilung der Phase ebenfalls eine signifikante Rolle, verteilt sich diese vereinzelt an den Korngrenzen, wirkt sie als Kathode und führt zu lokaler Korrosion, verteilt sie sich gleichmäßig, kann sie als Korrosionsbarriere wirken [176]. Für eine weitere Erhöhung des Legierungsanteils > 2 Gew.-% Zink nehmen die Korrosionseigenschaften aufgrund des zunehmenden kathodischen Einflusses der Phase ab [175]. Durch diese Zusammenhänge weisen niedriglegierte Mg-Zn-Ca-Systeme mit anderen etablierten Legierungssystemen vergleichbare Korrosionseigenschaften auf [177].

3.3.3 PEO-modifizierte Mg-Legierungen

Durch die Oberflächenmodifikation mittels PEO wird sowohl der initiale als auch der langfristige Korrosionswiderstand von Mg-Legierungen erhöht und dementsprechend die Wasserstoffentwicklung reduziert. Dies begründet sich durch die passivierende, schützende Wirkung der keramikähnlichen Schicht. Dennoch kann lokaler korrosiver Angriff an Poren oder Rissen langfristig zu einer inhomogenen Korrosionsmorphologie und zu Lochfraß führen [178]. Dabei werden in vielen Studien elektrochemische Methoden, wie die potentiodynamische Polarisation oder die elektrochemische Impedanzspektroskopie, für ein zeiteffizientes Screening im Vergleich zum unmodifizierten Substrat oder von unterschiedlichen PEO-Varianten genutzt. Infolge der Modifikation kommt es hierbei häufig zu einer Erhöhung des Korrosionswiderstands [87, 179, 180], so konnten Jangde et al. [86] für zwei PEO-Varianten mit einer steigenden Prozesszeit eine Reduktion der Korrosionsstromdichte feststellen. Dennoch erlauben elektrochemische Methoden kaum Aussagen über das Langzeit-Korrosionsverhalten (Kapitel 3.4).

Dagegen sind Immersionsversuche deutlich aussagekräftiger bzgl. der Wasserstoffentwicklung und Korrosionsmorphologie der Schicht sowie des darunterliegenden Substratmaterials über längere Zeiträume. Moreno et al. [179] beobachteten in Immersionsversuchen für fünf Tage lediglich eine schützende Wirkung der PEO-Modifikation in den ersten Stunden, anschließend kam es zu einer deutlich erhöhten Wasserstoffentwicklung. Die Korrosionsmorphologie zeigte ein Eindringen des Elektrolyten in Poren und Risse der Schicht, sodass das darunterliegende Substratmaterial durch mikrogalvanische Korrosionseffekte korrodierte und es zwischen Substrat und Schicht zur ausgeprägten Spaltkorrosion kam. Dennoch sind derartige Beobachtungen einer nur kurzfristigen Schutzwirkung der PEO-Modifikation selten. Echeverry-Rendón et al. [106] zeigten in Immersionsversuchen eine deutlich verringerte und über einen Zeitraum von 90 Tagen annähernd

konstante Korrosionsrate, berechnet durch die Wasserstoffentwicklungsrate, im Vergleich zum Substratmaterial. Begründet wird dies durch ein initiales Eindringen des Elektrolyten in Poren und Risse, die anschließend durch die gebildeten Korrosionsprodukte in ihrer Zugänglichkeit behindert werden. Ähnliche Beobachtungen konnten Espiritu et al. [181] und Kopp et al. [79] machen, die PEO-modifizierte Mg-Legierungen bereits im Tierversuch einsetzten. Nach zwölf Wochen Implantation besaß das PEO-modifizierte Implantat noch seine Integrität und wies im Vergleich zum Substrat eine deutlich verringerte Korrosionsrate auf, die mittels Volumenverlust im Mikro-Computertomografen bestimmt wurde [181]. Über einen weitaus längeren Implantationszeitraum von 18 Monaten wurde im Vergleich zur unmodifizierten Variante ebenfalls eine deutlich geringere und homogenere Korrosion festgestellt [79].

3.4 Methoden zur Charakterisierung der Korrosionseigenschaften

Generell unterteilen sich die Charakterisierungsmethoden in *in vitro*- und *in vivo*-Methoden. *In vitro* (lateinisch „im Glas“) umfasst alle Methoden, die außerhalb eines lebendigen Organismus und somit in einer künstlich erstellten und aufrechterhaltenen Umgebung stattfinden und sich dementsprechend von *in vivo*-Methoden (lateinisch „im Lebendigen“), also Tierversuchen, abgrenzen. Für letztere existieren unterschiedliche Tiermodelle und Implantationsorte [182], jedoch sind Tierversuche bzgl. der Übertragbarkeit auf den menschlichen Körper sowie allgemeiner ethischer Aspekte hinterfragbar, sodass diese hier nicht weiter thematisiert werden. Die *in vitro*-Methoden lassen sich weiterführend in elektrochemische und Immersionsversuche unterteilen, wobei die Aussagekraft beider maßgeblich von den Versuchsbedingungen abhängt. Zu diesen gehören die Beschaffenheit des verwendeten Elektrolyten hinsichtlich der Zusammensetzung, der Temperatur, des pH-Werts und der Flussbedingungen.

Die Zusammensetzung der verwendeten Elektrolyte unterscheidet sich hauptsächlich in der Ionen-, Protein- und Vitaminkonzentration. Als in der Zusammensetzung einfachster Elektrolyt ist die isotonische 0,9%ige NaCl-Lösung zu nennen, die die gleiche Osmolalität wie das menschliche Blutplasma aufweist. Im Vergleich zu anderen komplexeren Medien ist diese Lösung aufgrund der nicht vorhandenen organischen Bestandteile sowie der vorhandenen Chloridionen aggressiver [179]. Damit ermöglichen NaCl-Lösungen zwar direkte Aussagen über die Korrosionseigenschaften des Materials, können aber die komplexen Bedingungen des menschlichen Körpers nicht nachbilden [183, 184]. Diese werden in Bezug

auf die Ionenzusammensetzung durch Elektrolyte wie die Ringer-Lösung, phosphatgepufferte Salzlösung (PBS, Phosphate Buffered Saline), Hank's Balanced Salt Solution (HBSS) und Earle's Balanced Salt Solution (EBSS) näher simuliert. Unter anderem kommt es hierbei aufgrund einer Phosphatanlagerung in der Korrosionsschicht zu geringeren Korrosionsraten [184]. Durch die in diesen Lösungen enthaltenen pH-Puffer, die einen starken Anstieg des pH-Werts verhindern, bleiben die Korrosionsraten auf einem hohen Niveau [139]. Die komplexesten Elektrolyte stellen die Zellkulturmedien mit oder ohne Zugabe von Proteinen dar, sodass diese neben anorganischen auch organische Bestandteile beinhalten. Obwohl die menschlichen Bedingungen nah nachgebildet werden können, stellt die einfache Kontamination mit Mikroben eine signifikante Einschränkung dar. Durch die Anwesenheit der organischen Bestandteile sowie der erhöhten Temperatur können sich die Mikroben schnell ausbreiten und durch ihre Abbauprodukte den pH-Wert des Elektrolyten verändern. Um eine Kontamination zu verhindern, werden Ansätze mit UV-Licht [185] und Antibiotika [186] genutzt, jedoch sind diese Methoden mit Konzentrationen, die den Korrosionsprozess nicht beeinflussen, nicht für Langzeit-Versuche geeignet [183].

Die Randbedingungen des pH-Werts und der Temperatur werden zu Beginn der Versuche auf 7,4 bis 7,5 und 36,5 bis 37,0 °C eingestellt, sodass diese den Bedingungen des menschlichen Körpers entsprechen. Die Temperatur wird über den Versuchszeitraum konstant gehalten und spielt eine wichtige Rolle, da eine verringerte Temperatur, z. B. bei Raumtemperatur, zu einer geringeren Korrosionsrate führt [135]. Der pH-Wert beeinflusst, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, maßgeblich die Korrosionsrate von Mg-Legierungen. Bei einem Anstieg durch Anlagerung der Hydroxidionen kommt es zu einer Reduktion, bei einem Abfallen durch eine Kontamination mit Mikroben zu einer Erhöhung der Korrosionsrate [139]. Um die Bedingungen im Körper nachbilden zu können, sollte kein pH-Puffer zur Erhaltung des pH-Werts verwendet, eine Kontamination dennoch verhindert werden [139].

In Abhängigkeit der Charakterisierungsmethode werden einfache oder komplexe Ansätze zur Nachbildung der *in vivo*-Bedingungen gewählt. Da vor allem die komplexeren Bestandteile erst für längere Versuchszeiträume einen Einfluss auf die Eigenschaften haben, werden diese Ansätze häufig für Immersionsversuche und weniger für elektrochemische Versuche, die einen geringeren Zeitaufwand bedeuten, gewählt. Da die elektrochemischen Methoden in der Regel unter statischen Flussbedingungen durchgeführt werden, erfolgt die Diskussion dieses Einflusses ebenfalls im nachfolgenden Unterkapitel.

3.4.1 Immersionsversuch

Beim Immersionsversuch werden Proben einem Elektrolyten unter definierten Bedingungen über eine vorgegebene Zeit ausgesetzt. Es kann zwischen Kurzzeit-Immersion, die für wenige Tage und Langzeit-Immersion, die für einige Wochen durchgeführt wird, unterschieden werden. Die Wahl der Immersionszeit spielt bei der Bestimmung der Korrosionsrate(n), aufgrund des in der Regel zeitabhängigen Korrosionsverhaltens (Kapitel 3.3), eine entscheidende Rolle. Wie zuvor beschrieben, geht die Nachbildung der Körperbedingungen in Langzeit-Immersionsversuchen mit Herausforderungen bzgl. der Verhinderung einer Kontamination einher.

In Abhängigkeit der Komplexität des Elektrolyten sowie der weiteren Versuchsbedingungen steigen die Anforderungen an den Versuchsstand und an die Sterilität. Neben der generellen Herausforderung der Handhabbarkeit beeinflussen diese Parameter ebenfalls die Versuchsergebnisse, wohingegen organische Bestandteile die Wahrscheinlichkeit einer Kontamination deutlich erhöhen und eine Sterilität voraussetzen. Da über eine Immersionszeit von mehreren Wochen die Aufrechterhaltung der Sterilität kaum möglich ist, wird vielen Elektrolyten Penicillin/Streptomycin sowie Fungizone zur Eindämmung von Mikroben hinzugegeben. Diese Bestandteile haben bei Körpertemperatur eine Haltbarkeit von ca. drei Tagen, sodass zur weiterführenden Erhaltung der Sterilität eine regelmäßige Erneuerung des Elektrolyten in Kombination mit einer Spülung von Probe und Prüfstand sowie eine Durchführung in Inkubatoren unter konstanten Versuchsbedingungen (v. a. Temperatur, O_2- und CO_2-Gehalt) vorgenommen wird. Jedoch beeinflussen das regelmäßige Spülen der Proben durch den Abtrag der instabilen Korrosionsschicht und dem einhergehenden Freilegen von unkorrodiertem Substratmaterial sowie durch die starken Schwankungen des pH-Werts bei der Erneuerung des Elektrolyten die Korrosionseigenschaften [175].

Durch Weiterentwicklungen in der Versuchsführung konnten bereits Immersionszeiten von mehreren Wochen ohne Kontamination durchgeführt werden [187], wobei in vielen Publikationen keine Angaben zu einem möglichen Austausch des Elektrolyten gemacht werden. Vor allem mit Einbringung weiterer Messtechnik, wie der Wasserstoffmessung [188] oder der Synchrotronstrahlung-Mikrotomografie [189], erhöht sich die Wahrscheinlichkeit einer Kontamination und damit die Anforderungen an die Versuchsführung [139].

Durch ein komplexes Versuchsvorgehen konnten Jung et al. [188] eine Immersionszeit von 100 Stunden ohne Kontamination erreichen (Abbildung 3.9). Dabei wurden zehn parallele Korrosionszellen in einem Inkubator zur Erhaltung der Luftfeuchtigkeit von 85 bis 95%, des CO_2-Gehalts von 6%, einer Temperatur von 37 °C und einer physiologischen Flussrate von 53 µl min^{-1} platziert. Durch ein Bioreaktorsystem mit zwei Kreisläufen konnte verbrauchter Elektrolyt entfernt und

der pH-Wert gemessen werden, sodass es zu einem kontinuierlichen Austausch kam. Ein Blasenspeicher verhinderte Gasblasen in der Korrosionszelle, die die Messung des Wasserstoffvolumens verfälschen könnten. Durch ein PTFE (Polytetrafluorethylen)-Filtersystem als Partikelbarriere konnte weiterhin eine Kontamination verhindert werden.

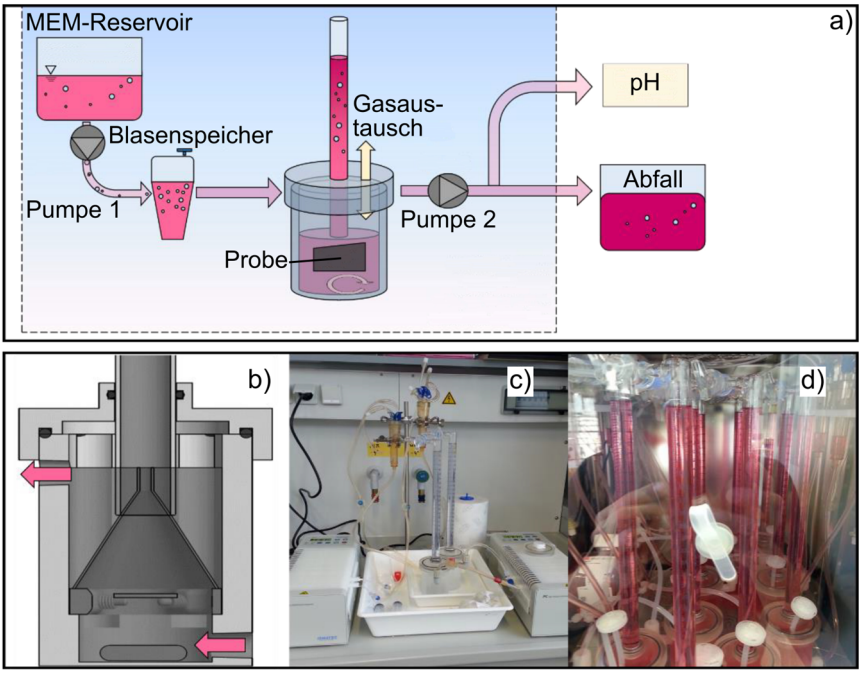

Abbildung 3.9: Schematischer Aufbau des gesamten Bioreaktorsystems inkl. Elektrolytreservoir und -abfall sowie Schläuchen (a), der Korrosionszelle (b); Aufnahmen der Korrosionszellen vor (c) und während (d) des Experiments, nach [188].

Zeller-Plumhoff et al. [189] erreichten eine Immersionszeit von fünf Tagen durch ein geschlossenes System, bestehend aus einer Korrosionszelle und einem Bioreaktor. Die Sterilität wurde hergestellt, indem die Zelle und die Schläuche durch Ethanol gespült und das Ethanol anschließend durch Elektrolyten ausgetauscht wurde sowie durch eine thermische Sterilisation des Bioreaktors. Dieser erlaubte eine konstante Flussrate von 1 ml min^{-1} sowie die Kontrolle und Steuerung der Sauerstoffkonzentration, des pH-Werts und der Temperatur. Diese Werte konnten ebenfalls am Auslass der Korrosionszelle gemessen werden.

Im Rahmen der Untersuchung des Einflusses von Proteinen auf das Korrosionsverhalten unter statischen und dynamischen Bedingungen erreichten Hou et al. [190] eine Immersionszeit von 14 Tagen. Dafür wurde vor der eigentlichen Immersion der Elektrolyt während der Präparation gefiltert. Der gesamte Aufbau wurde für zwei Stunden mit Ethanol gespült und in einem Autoklav sterilisiert. Durch einen Inkubator wurden ebenfalls 5% CO_2, 20% O_2, 95% Luftfeuchtigkeit und 37 °C konstant gehalten. Im Gegensatz zu Jung et al. erlaubten die anderen beiden Systeme keine Wasserstoffmessung.

Neben der Beschaffenheit des Elektrolyten sowie der Aufrechterhaltung der Sterilität spielt das genutzte Elektrolytvolumen bzw. dessen Verhältnis zur Probenoberfläche eine entscheidende Rolle. Dies begründet sich durch die bei der Korrosion entstehenden und in Lösung gehenden Hydroxidionen, die den pH-Wert erhöhen und zu einer Passivierung durch die erhöhte Stabilität der Korrosionsschicht führen können (Kapitel 3.3). Zur Verhinderung dieses Effekts sollte nach Kirkland et al. [191] das Volumen-Flächen-Verhältnis über 50 ml cm^{-2} liegen. Ähnliche Zusammenhänge sind ebenfalls bei langen Immersionszeiten beobachtbar [138, 191]. Durch dynamische Flussraten, also dem kontinuierlichen Austausch des Elektrolyten, wird die Stabilität der Korrosionsschicht und die Anreicherung von Hydroxidionen ebenfalls beeinflusst. Dabei führen hohe Flussraten aufgrund des kontinuierlichen Abtrags der instabilen Korrosionsschicht durch Scherspannungen und der einhergehenden Freilegung unkorrodierten Substratmaterials zu einer Erhöhung der Korrosionsrate [138, 190].

Während der Durchführung der Immersionsversuche bestehen unterschiedliche Möglichkeiten, die Korrosionsrate zu bestimmen. Hauptsächlich werden die Wasserstoff- und Gewichtsverlustmethode genutzt, andere weniger verbreitete Methoden nutzen unter anderem den pH-Wert zur Berechnung. Keine der Methoden gibt an, wie sich die Korrosionsmorphologie bzw. der -mechanismus gestaltet, sie bieten lediglich einen Wert für die Rate der chemischen Reaktion.

Wasserstoffmethode

Die Wasserstoffmethode nutzt die chemische Reaktionsgleichung (3.4), wonach pro Mol Magnesium ein Mol Wasserstoff als Gas entsteht. Aufgrund der geringeren Dichte im Vergleich zum Elektrolyten steigt dieses Gas hoch und lässt sich durch eine Bürette oder ein Eudiometer auffangen und detektieren. Die Bürette muss lediglich über der korrodierenden Probe angebracht werden. Über einen Peleusball wird der Elektrolyt angesaugt und dient bei Verschließen des Ventils als Sperrflüssigkeit, die durch das Gas verdrängt wird, sodass das Wasserstoffvolumen durch die Füllstandänderung abgelesen werden kann. Zur Sicherstellung, dass das gesamte Volumen detektiert wird, besitzen die meisten Büretten einen

Auffangtrichter, der oberhalb der Probe angeordnet wird. Für Versuchsanordnungen, die keine unmittelbare Anbringung der Bürette über der Probe erlauben, kann ein Eudiometer genutzt werden, da dieses über eine Schlauchverbindung lediglich am Luftraum über der Elektrolytoberfläche angeschlossen werden muss. Der Wasserstoff steigt in diesen Raum und verdrängt wiederum eine Sperrflüssigkeit.

Ein Großteil der Versuchsstände erfordert eine manuelle Ablesung des Füllstands, was einerseits eine kontinuierliche Messung verhindert und andererseits Ablesefehler durch den Menschen ermöglicht. Als Abhilfe wurde durch Klein et al. [192] ein automatisches Messsystem für Büretten, bestehend aus einem Magnetschwimmer und einem Potentiometer, entwickelt. Der Magnetschwimmer befindet sich auf der Flüssigkeitsoberfläche und bewegt sich mit dem Füllstand in der Bürette, sodass über das Potentiometer die Position des Schwimmers gemessen und über eine vorab durchgeführte Kalibrierung auf den Füllstand umgerechnet wird. Durch Curioni [193] wurde auf der Basis der hydrostatischen Kraft des Wasserstoffs ein vergleichbares Konzept entwickelt. Über der Probe wurde ein Kunststoffzylinder angebracht, der zur Probe geöffnet und nach oben hin geschlossen ist. Diese Konstruktion wurde durch eine Feinwaage gewogen, sodass sich durch das aufsteigende Gas bzw. dessen hydrostatische Kraft das Gewicht vermindert. Durch eine Kamera wurde die Anzeige der Waage kontinuierlich erfasst, sodass anschließend eine Umrechnung zum Wasserstoffvolumen möglich war.

Auch ohne derartig komplexe Systeme und ohne eine intermittierende Entfernung der Korrosionsprodukte ist eine diskontinuierliche *in situ*-Messung möglich, sodass das zeitabhängige Korrosionsverhalten und teilweise der -mechanismus untersucht werden können. Im Bereich kurzer Immersionszeiten (< 1 h) oder stark korrosionsbeständiger Legierungen ist diese Methode aufgrund der nicht möglichen Ablesbarkeit kleiner Wasserstoffvolumina zu hinterfragen. Weitere Ungenauigkeiten in der Methode ergeben sich durch eine geringe, aber vorhandene Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser sowie durch Fremdgase wie Sauerstoff, die ggf. im Elektrolyten gelöst sind. Eine weitere Fehlerquelle ergibt sich aus dem zuvor genannten Volumen-Flächen-Verhältnis in Bezug auf die verwendeten Büretten mit Trichter. Wird der Trichter zu nah über der Probe platziert, führt dies zu einem quasi-geschlossenen System und verringert damit das Volumen-Flächen-Verhältnis signifikant, sodass der pH-Wert lokal ansteigt und die Korrosion einschränkt [191].

Da die Stoffmenge n des Gases über das ideale Gasgesetz berechnet wird und diese Gleichung (3.13) von dem atmosphärischen Druck p_L abhängt, sollte während der Versuche ebenfalls der Luftdruck gemessen werden.

$$p_L \cdot V_{H2} = n \cdot R_a \cdot T \tag{3.13}$$

Die weiteren Parameter ergeben sich aus dem Volumen an Wasserstoff V_{H2}, der umgebenden Temperatur T und der allgemeinen Gaskonstante R_a [191], sodass die Berechnung der Stoffmenge und folglich über die chemische Reaktionsgleichung der Rückschluss auf die korrodierte Menge Magnesium möglich ist.

Gewichtsverlustmethode

Über die Gewichtsverlustmethode sind direkte Aussagen über die Korrosionsrate durch Messung des initialen und des Gewichts nach Immersion möglich. Es wird die Gewichtsänderung auf die Ausgangsfläche, die dem Elektrolyten ausgesetzt ist und den Immersionszeitraum bezogen. Damit es zu keiner Verfälschung des Gewichtsverlusts kommt, werden die Korrosionsprodukte vor der Gewichtsmessung entfernt, wofür die krebserregende Chromsäure genutzt wird. Für eine akkurate Messung wird davon ausgegangen, dass weder zu wenig der Korrosionsprodukte noch etwas vom Substratmaterial entfernt wird. Die Gewichtsverlustmessung erlaubt dabei keine kontinuierliche Messung während der Immersion, da für jeden Zeitpunkt eine Entfernung der Korrosionsprodukte notwendig ist. Somit sind keine Aussagen zum Korrosionsmechanismus möglich, da nur der absolute Abtrag nach einer definierten Zeit detektiert wird. Eine nachfolgend weitergeführte Korrosion ist nicht zielführend, da sich mit Entfernung der teilweise schützenden Korrosionsschicht die weitere Korrosion beschleunigen würde [191].

Sonstige Messmethoden

Zu den sonstigen Methoden gehört die Messung der pH-Wertänderung, die sich aus der Anreicherung der während der Korrosion entstehenden Hydroxidionen ergibt. Dabei kommt es erst zu einem lokalen Anstieg an der Probenoberfläche, der sich später auf den gesamten Elektrolyten bezieht. Eben dies erschwert eine quantitative Aussage, da eine initiale Messung unmittelbar an der Probenoberfläche kaum möglich und spätere Aussagen zur pH-Wertänderung des gesamten Elektrolyten ungenau sind [194]. Damit diese Messmethode überhaupt anwendbar ist, wird ein pH-Wert außerhalb des physiologischen Bereichs benötigt, sodass wiederum in einem nicht anwendungsnahen Elektrolyten geprüft wird [139]. Weiterhin ist eine Anwendung bei Nutzung eines Puffersystems nicht möglich, da dieses den pH-Wert konstant hält. Generell wird die direkte Bestimmung der Korrosionsrate aus der pH-Wertänderung nicht empfohlen, diese sollte lediglich zur Kontrolle des Elektrolytzustands genutzt werden [191].

3.4.2 Elektrochemische Methoden

Die elektrochemischen Methoden ermöglichen qualitative und quantitative Aussagen zu unterschiedlichen Aspekten des Korrosionsverhaltens. Die gängigsten Methoden im Bereich von Mg-Legierungen sind die potentiodynamische Polarisation (PDP) und die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS). Eine weitere Methode, die jedoch selten Anwendung findet und eher der Grundlagenforschung dient, ist die galvanostatische Polarisation (GSP). Da die EIS eher Anwendung bei der Charakterisierung von komplexen Oberflächenmodifikationen, bestehend aus Substrat, einer oder mehrerer Beschichtungen und den Korrosionsprodukten, findet, wird diese Methode nicht weiter diskutiert.

Potentiodynamische Polarisation

Die PDP-Messung erlaubt Aussagen über die Korrosionsstromdichte, über die wiederum die Korrosionsrate berechnet wird, das Ruhepotential, das eine qualitative Aussage über die Korrosionsneigung erlaubt, und die Bewertung der kathodischen und anodischen Teilreaktionen. Über den anodischen Ast sind ebenfalls Aussagen über eine Passivierungsneigung sowie über lokale Korrosionsphänomene möglich [191].

Die Messung wird in einem 3-Elektroden-System mit einer inerten Gegenelektrode zur Messung und Regelung des Stroms, einer Referenzelektrode zur Messung und Regelung des Potentials und einem Galvanostaten/Potentiostaten zur Versuchssteuerung durchgeführt. Das zu untersuchende Material dient dabei als Arbeitselektrode. Nach Sättigung des Ruhepotentials U_R, also dem Erreichen eines stabilen Gleichgewichtszustands, wird die Probe mit einem Potential im kathodischen Bereich polarisiert. Das Potential wird mit einer definierten Scanrate erhöht, bis es wiederum über das Ruhepotential in den anodischen Bereich übergeht (Abbildung 3.10 a). Die Einstellung des Potentials erfolgt über die Regulierung des zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode fließenden Stroms, der für das jeweilige Potential benötigt wird. Zur Auswertung in einem sog. Tafel-Diagramm wird der Betrag dieses Stroms als Materialreaktion über dem Potential in einfach logarithmischer Darstellung aufgetragen (b). Das Ruhepotential wird über den Abfall zwischen kathodischem und anodischem Bereich bestimmt, in diesem ist der Betrag der beiden Teilstromdichten gleich, sodass die Summe gegen Null konvergiert (a). Durch Extrapolation des linearen Bereichs des kathodischen und anodischen Astes wird in deren Schnittpunkt die Korrosionsstromdichte i_{Korr} bestimmt. Die beiden Geraden werden als Tafelgeraden bezeichnet. Mathematisch wird dies über die Butler-Volmer-Gleichungen (3.15) und (3.16) beschrieben. Dabei sind i_a und i_k die anodische bzw. kathodische Stromdichte, z die Ladungszahl der gebildeten Ionen, F die Faraday-Konstante, α ein Symmetriefaktor und η die Überspannung,

also die Differenz des aktuellen Potentials zum Ruhepotential. Über das Faraday-sche Gesetz in Gleichung (3.14) wird die Korrosionsstromdichte zur Berechnung der Korrosionsrate genutzt. Die Korrosionsrate $\dot{m}_{Korr}$ bezieht den Massenverlust m_{Korr} auf die Zeit t und Fläche A, die in Kontakt mit dem Elektrolyten steht. Neben der Korrosionsstromdichte, der Ladungszahl und der Faraday-Konstante geht die molare Masse M des Metalls in die Berechnung ein [195].

$$\dot{m}_{Korr} = \frac{m_{Korr}}{A \cdot t} = \frac{M}{z \cdot F} \cdot i_{Korr} \tag{3.14}$$

$$i_a = i_{Korr} \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R_a \cdot T} \cdot \eta\right) \tag{3.15}$$

$$i_k = -i_{Korr} \cdot \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F}{R_a \cdot T} \cdot \eta\right) \tag{3.16}$$

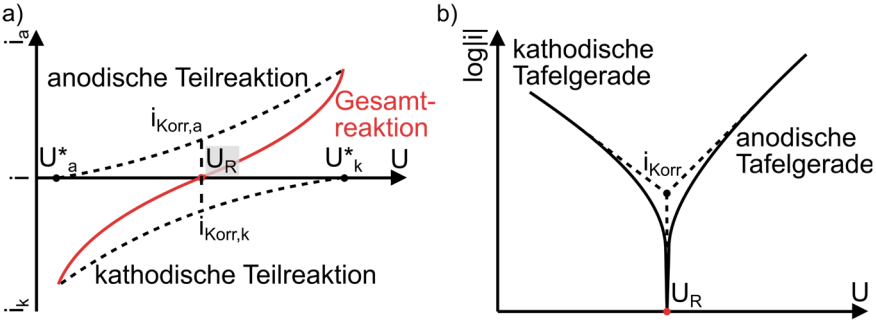

Abbildung 3.10: Schematische Darstellung einer Stromdichte-Potential-Kurve unter potentiodynamischer Polarisation mit anodischer und kathodischer Teilreaktion (a) und die Übertragung auf ein Tafel-Diagramm (b), nach [195][10].

Bei dieser verhältnismäßig einfachen Versuchsart ergibt sich eine Unsicherheit bei der exakten und reproduzierbaren Bestimmung der Korrosionsstromdichte, vor allem da durch die logarithmische Auftragung der Stromdichte eine grafische Auswertung zu Abweichungen von einer Dekade führen kann. Weiterhin erschweren reaktive Mg-Legierungen, die zu einer Asymmetrie zwischen kathodischem und

[10] Mit freundlicher Genehmigung von © John Wiley and Sons 2005.

anodischem Ast führen, die zu anderen Mg-Legierungen vergleichbare Auswertung. Als Abhilfe besteht hier die Möglichkeit, lediglich den kathodischen Ast zu betrachten [191]. Nach Umrechnung durch das Faradaysche Gesetz gibt die PDP-Messung einen Wert für die Korrosionsrate, ohne dabei auf lokale oder zeitabhängige Korrosionsmechanismen eingehen zu können. Durch die zerstörende Natur im anodischen Bereich ist keine weitere Messung zu einem späteren Zeitpunkt nach fortschreitender Immersionszeit möglich.

Bei der Wahl der Versuchsparameter spielen vor allem die Zeit zur Einstellung des Ruhepotentials und die Scanrate eine entscheidende Rolle. Durch den Kontakt der Probenoberfläche mit dem Elektrolyten bildet sich eine initiale Korrosionsschicht, die einen stabilen Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Phasen beschreibt. Wird dieser Zustand vorab nicht erreicht, überlagern sich die Messung und die Gleichgewichtsreaktion, sodass es zu Verfälschungen hin zu geringeren Ruhepotentialen und höheren Korrosionsstromdichten kommt [191]. Für ein Überschreiten des Gleichgewichtszustands vor Versuchsbeginn führt die fortgeschrittene Korrosion ebenfalls zu einer Verfälschung. Ähnliche Beobachtungen wurden für zu geringe oder zu hohe Scanraten gemacht. Bei reaktiven Mg-Legierungen ergibt sich bei geringen Scanraten ein erhöhter Korrosionsfortschritt aufgrund der erhöhten Haltezeit beim jeweilig eingestellten Potential. Wohingegen eine zu hohe Scanrate keine adäquate Reaktion des Systems auf das angelegte Potential erlaubt, sodass sich bei der nachfolgenden Auswertung z. B. kein definiertes Ruhepotential ergibt [191].

Die Durchführung der Messung, inkl. Versuchsaufbau und Einstellung des Ruhepotentials, dauert dabei nur wenige Stunden und kann bei flächigen, eingebetteten Proben nach erneuter Präparation mehrfach durchgeführt werden. Dennoch verhindert die intensive korrosive Schädigung im anodischen Bereich nachfolgende analytische Methoden wie z. B. REM-Untersuchungen. Im Vergleich zu tatsächlichen Korrosionsraten führt die Auswertung und Umrechnung der Korrosionsstromdichte zu geringeren Werten. Dieses Phänomen wird dem Negative Difference Effect (NDE) zugeschrieben und durch eine kathodische Aktivierung der Probe (Arbeitselektrode) unter dem angelegten anodischen Potential begründet. Somit kommt es bei der partiellen anodischen Auflösung zur Bildung eines Oberflächenfilms, der kathodisch wirkt und die detektierte Stromdichte um einen kathodischen Betrag im Vergleich zur tatsächlichen Stromdichte verfälscht [196-198].

Galvanostatische Polarisation

Im Gegensatz zur potentiodynamischen Polarisation erlaubt die galvanostatische Polarisation keine direkten Aussagen über das Ruhepotential oder die Korrosionsstromdichte, vielmehr wird es genutzt, um das Verhalten bzgl. der Auflösung und der Wasserstoffentwicklung unter (meistens anodischer) Polarisation zu charakterisieren. Bei der GSP wird eine konstante Stromdichte aufgeprägt, dabei spielt ebenfalls der zuvor erwähnte NDE eine wichtige Rolle. Obwohl das Schema in Abbildung 3.10 a) eine potentiodynamische Polarisation beschreibt, eignet es sich zur Erläuterung des Phänomens beim NDE. Bei anodischer Polarisation nimmt die kathodische Teilreaktion mit ihrer Stromdichte ab, das bedeutet für die Korrosion bei anderen Metallen, dass sich dieses verstärkt auflöst (anodische Teilreaktion) und weniger Wasserstoff (kathodische Teilreaktion) entsteht. Bei Magnesium wird jedoch sowohl eine im Vergleich zur Stromdichte (berechnet über das Faradaysche Gesetz) verstärkte Auflösung als auch eine verstärkte Wasserstoffentwicklung beobachtet. Für Magnesium ist zu beachten, dass Wasserstoff sowohl über die kathodische Teilreaktion als auch über die chemische Teilreaktion entsteht (Kapitel 3.3). Ohne den NDE sollte die kathodische Teilreaktion unter anodischer Polarisation vermindert werden bzw. zum Erliegen kommen. Generell tritt dieser Effekt bei Potentialen oberhalb des Pittingpotentials U_P auf (Abbildung 3.11 b) und breitet sich auf der Probenoberfläche von Beschädigungen der Korrosionsschicht (z. B. durch kathodische Phasen) aus. Zu Beginn (b) entsteht Wasserstoff aufgrund der elektrochemischen (kathodische und anodische Teilreaktion) sowie der chemischen Teilreaktion. Ausgehend von den kathodischen Bereichen führt die verstärkte Auflösung zu lokaler Korrosion, die sich um diese Bereiche konzentriert (d) und mit voranschreitender Zeit zum Ausspülen führt (e) [199].

Dabei wird der NDE seit Jahren mit unterschiedlichen Theorien diskutiert [198, 200, 201], die hier nicht aufgeführt werden sollen. Vielmehr soll erläutert werden, welche Zusammenhänge es zwischen Stromdichte, Massenverlust durch Auflösung, Wasserstoffentwicklungsrate und Mikrostruktur gibt. Generell wird der Begriff der Auflösung für Versuche unter Polarisation verwendet, im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird jedoch zur Erhaltung der Einheitlichkeit der Begriff der Korrosion genutzt, wobei immer angegeben wird, ob diese am freien Korrosionspotential oder unter Polarisation abläuft.

Shi et al. [202, 203] konnten für Stromdichten zwischen $1 \cdot 10^{-1}$ und $1 \cdot 10^{-7}$ A cm^{-2} jeweils einen linearen Zusammenhang zwischen der Zeit und dem Wasserstoffvolumen feststellen, dessen Steigung, also die Wasserstoffentwicklungsrate, mit der Stromdichte zunahm. Auf dieser Basis wurde in doppelt-logarithmischer Darstellung ein linearer Zusammenhang zwischen der Wasserstoffentwicklungsrate und

dem Massenverlust, nach Entfernung der Korrosionsprodukte, etabliert. In Abhängigkeit der Mg-Legierung und des Elektrolyten traten unterschiedliche Wasserstoffentwicklungsraten auf. Vergleichbare Beobachtungen bzgl. des Zusammenhangs zwischen Wasserstoffentwicklung, Massenverlust, Zeit und Stromdichte konnten Samaniego et al. [204] und Huang et al. [201] machen.

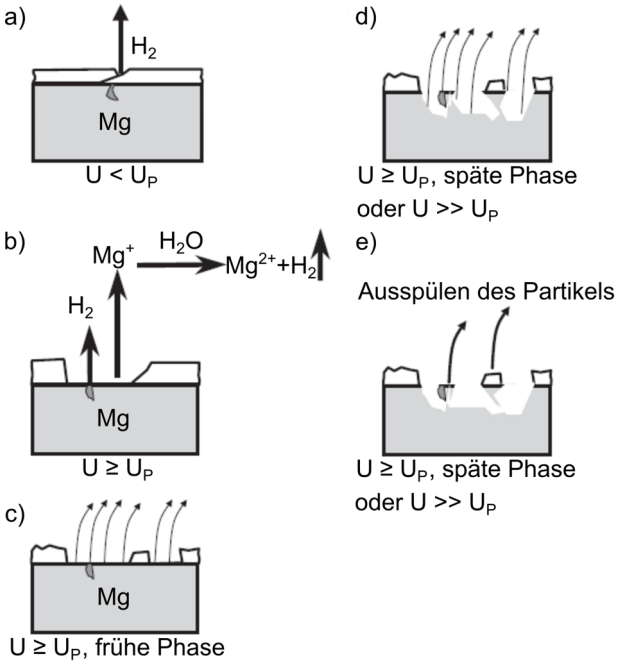

Abbildung 3.11: Schematische Darstellung des Korrosionsmechanismus beim Negative Difference Effect bei einem Potential U unterhalb des Pittingpotentials U_P (a), bei $U \geq U_P$ mit fortschreitender Zeit (b-e), nach [199][11].

Klein et al. [205, 206] nutzten diese Zusammenhänge, um mit variierenden Stromdichten und Elektrolyten definierte Korrosionsraten einstellen und deren Einfluss auf die Korrosionsermüdungsfestigkeit bestimmen zu können. Dabei trat für eine RE-haltige Legierung für erhöhte Korrosionsraten eine erhöhte Lochfraßneigung und damit eine Reduktion der Korrosionsermüdungsfestigkeit auf.

[11] Mit freundlicher Genehmigung von © John Wiley and Sons 2004.

3.5 (Korrosions-) Ermüdungsverhalten von Magnesiumsystemen

Eine sich zeitlich verändernde periodische oder schwingende Beanspruchung führt bei metallischen Werkstoffen infolge mikro- und makrostruktureller Veränderungen zu einer fortschreitenden Schädigung und weiterführend zum Versagen. Diese Beanspruchungsart und die dazugehörigen Mechanismen werden als Ermüdung bezeichnet. Mit steigender Beanspruchung sinkt dabei die Bruchlastspielzahl N_B, also die Anzahl an wiederholten Schwingungen, die zum Versagen des Werkstoffs führt. Die Betrachtung der Beanspruchung in Form der Spannungsamplitude σ_a (Abbildung 3.12 a) über der Bruchlastspielzahl wird Wöhler-Diagramm genannt (b) und gibt für definierte Grenzlastspielzahlen N_{Grenz} die Spannungsamplitude an, die ohne Versagen ertragen wird und unter Angabe von N_{Grenz} als Ermüdungsfestigkeit bezeichnet wird. Die Bestimmung des Wöhler-Diagramms findet unter der Durchführung von mehreren Einstufenversuchen (ESV) mit jeweils einer konstanten Spannungsamplitude statt (a), sodass jeder Datenpunkt im Wöhler-Diagramm einem ESV entspricht. In Abhängigkeit der Bruchlastspielzahl lässt sich das Wöhler-Diagramm in die Bereiche Low Cycle Fatigue (LCF, $N_B \leq 10^4$), High Cycle Fatigue (HCF, $10^4 < N_B \leq 10^7$) und Very High Cycle Fatigue (VHCF,$10^7 < N_B$) unterteilen, wobei die Definition der Bruchlastspielzahlen je nach Literaturstelle variiert. Die in Abbildung 3.12 b) schematisch dargestellte Wöhler-Linie entspricht dem Typen II, der charakteristisch für Metalle wie Magnesium mit einer hexagonalen Gitterstruktur ist [207, 208].

Diese Gitterstruktur ist in Abbildung 3.13 a) mit der c- und a-Achse schematisch dargestellt, die die Raumerfüllung maßgeblich beeinflussen. Für Magnesium liegt das Achsenverhältnis bei c/a = 1,624 und entspricht damit annähernd dem idealen Verhältnis der hexagonal dichtesten Kugelpackung von 1,633. Aus der Gitterstruktur ergeben sich in b) die {0001}-Basalebene mit den <1120>-Gleitrichtungen als bevorzugtes Gleitsystem. Durch diese Anordnung stehen lediglich drei unabhängige Gleitsysteme für die Bewegung von Versetzungen, also Fehlern in der Periodizität im Kristallgitter (c), zur Verfügung. Da die plastische Verformung durch Versetzungsbewegungen umgesetzt wird, ist diese bei Mg-Legierungen stark begrenzt. Einschränkend kommt hinzu, dass bei der plastischen Verformung von Vielkristallen ebenfalls Gleitsysteme eines angrenzenden Korns aktiviert werden müssen, damit diese Verformung aufeinander abgestimmt ist. Folglich werden für eine Verformung fünf unabhängige Gleitsysteme benötigt, sodass die meisten Mg-Legierungen ein ausgeprägt sprödes Materialverhalten aufweisen. Als alternativer bzw. parallel ablaufender Verformungsmechanismus existiert bei Raumtemperatur die Zwillingsbildung (d), bei der ein Abschnitt des Kristalls durch eine Scherverformung achsensymmetrisch zur Ausgangslage bewegt wird [209, 210].

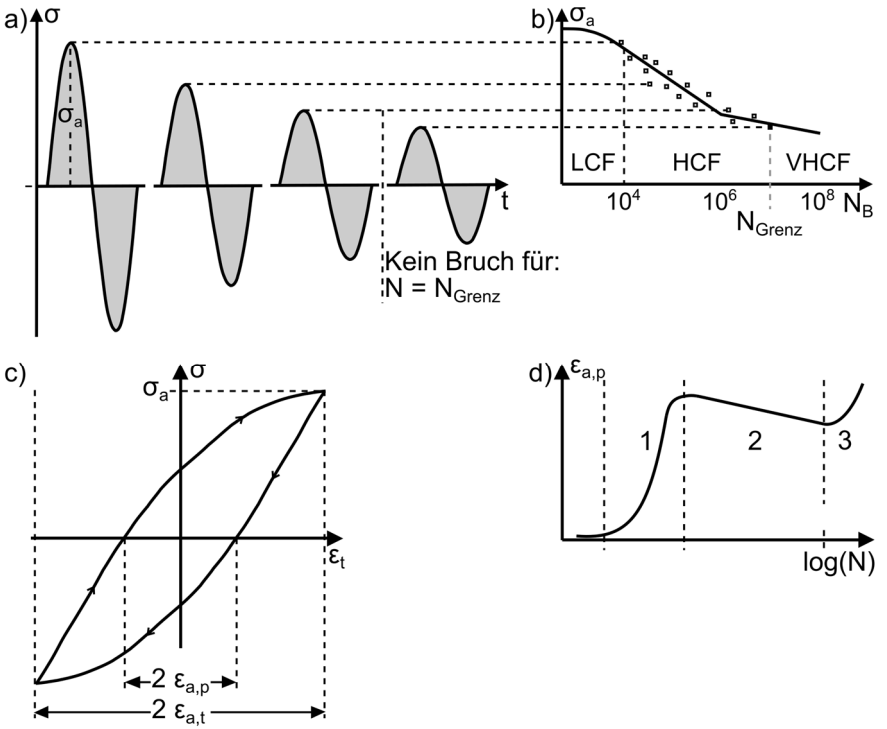

Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der Erstellung einer Wöhler-Linie Typ II (b) aus Einstufenversuchen mit verschiedenen Spannungsamplituden (a), beide angelehnt an [211]; einer Wechselverformungskurve (d) aus einer Spannung-Totaldehnung-Hysterese (c), beide nach [208][12].

Präferiert treten Ermüdungsphänomene an Verformungslokalisationen auf, die sich vor allem an mikrostrukturellen Fehlstellen, makroskopischen Kerben sowie Übergängen im Querschnitt bilden. Die Phänomene führen bereits bei Beanspruchungen unterhalb der Streckgrenze zum Ermüdungsversagen, sodass makroskopisch keine oder nur geringe Verformungen vorliegen. Mikroskopisch führt eine Ermüdungsbelastung jedoch zu einer zyklischen plastischen Verformung, die durch die Bewegung bzw. Abgleiten von Versetzungen über die kristallografischen Gleitebenen bedingt wird (Abbildung 3.13 b, c). Gelangen die Versetzungen

[12] Adapted/Reproduced with permission from Springer Nature.

entlang der Gleitebenen an die Oberfläche des Werkstoffs, entstehen charakteristische Stufen, die sog. Gleitlinien, die in einer Ansammlung mehrerer Gleitlinien als Gleitband bezeichnet werden. Treten die Gleitbänder aus der Oberfläche heraus, werden sie als Extrusionen bezeichnet, ragen sie in die Oberfläche hinein, werden sie als Intrusionen bezeichnet [208, 209].

Die eingebrachten plastischen Dehnungen lassen sich über unterschiedliche Messmittel als Teil der Totaldehnung ε_t detektieren und ergeben pro Lastspiel mit der aufgebrachten Spannung σ eine sog. Spannung-Totaldehnung-Hysterese (Abbildung 3.12 c). Dabei wird die plastische Dehnungsamplitude $\varepsilon_{a,p}$, die durch die halbe Öffnung der Hysterese beschrieben wird, für die Bewertung des zyklischen Verformungsverhaltens genutzt. Diese nimmt erst für ein elastisch-plastisches Verformungsverhalten Werte $\varepsilon_{a,p} > 0$ an. Die durch die Hysterese eingeschlossene Fläche beschreibt die Verlustenergiedichte w_L und damit einen weiteren Kennwert zur Charakterisierung. Gleichzeitig erlaubt diese Fläche die Berechnung der dissipierten Energie, die mit der Temperaturänderung der Probe korreliert. Die Bewertung des zyklischen Verformungsverhaltens wird in Wechselverformungskurven (Abbildung 3.12 d) mit der plastischen Dehnungsamplitude über der Lastspielzahl in einfach logarithmischer Darstellung vorgenommen. Typischerweise lässt sich die Kurve in drei charakteristische Bereiche aufteilen. Im ersten Bereich kommt es infolge von Versetzungsbewegungen zu einer Entfestigung und damit einem Anstieg der plastischen Dehnungsamplitude. Nach einem lokalen Maximum folgt im zweiten Bereich eine Sättigung oder eine kontinuierliche Verfestigung mit einer abfallenden plastischen Dehnungsamplitude. Mikrostrukturell begründet sich dies durch die Ansammlung von Versetzungen an Hindernissen wie z. B. Korngrenzen oder Ausscheidungen. Mit zunehmender Dehnungslokalisation folgt im dritten Bereich die Mikrorissbildung, die durch Akkumulation zum Makroriss und durch Rissausbreitung zum Versagen führt, hierbei steigt die plastische Dehnungsamplitude wiederum an [208].

Für unterschiedliche Anwendungen ergeben sich neben der reinen mechanischen Beanspruchung weitere Umgebungseinflüsse, die das Materialverhalten im Belastungskollektiv maßgeblich beeinflussen. Für lasttragende Implantate, wie z. B. Kompressionsschrauben (Abbildung 3.2), die durch tägliche Aktivitäten in Form von Gehen oder anderer Bewegung einer mechanischen Beanspruchung ausgesetzt sind, kommt es durch die menschlichen Körperflüssigkeiten zu einer überlagert korrosiven Beanspruchung. Unterschieden wird hierbei zwischen der Spannungsrisskorrosion (SpRK) und der Korrosionsermüdung, wobei für die SpRK von einer statischen oder niederfrequenten zyklischen Belastung ausgegangen wird [212]. Durch den Gesamtkontext dieser Arbeit und da sich ein Teil der ablaufenden Mechanismen gleicht, wird im nachfolgenden lediglich die Korrosions-

ermüdung diskutiert. Neben dem korrosiven Abtrag, dessen Korrosionsmorphologie die Korrosionsermüdungsfestigkeit maßgeblich beeinflusst, wechselwirken die mechanischen und korrosiven Schädigungsmechanismen und beeinflussen sich gegenseitig [62].

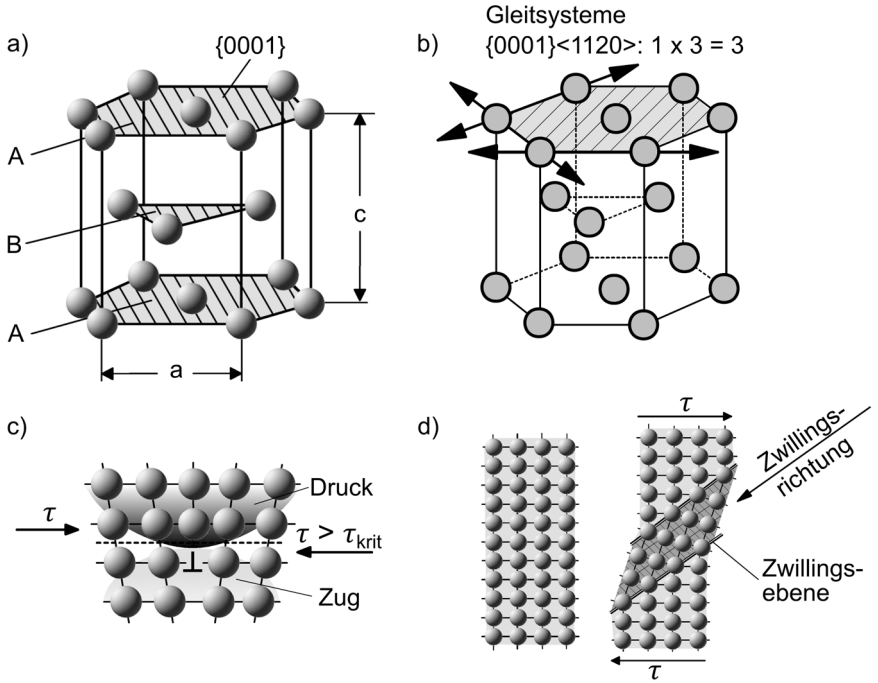

Abbildung 3.13: Schematische Struktur eines hexagonalen Gitters: Stapelfolge mit Länge der c- und a-Achse sowie Basalebene {0001} (a), bevorzugtes Gleitsystem aus Basalebene und Gleitrichtungen (b); schematische Darstellung von Verformungsmechanismen durch äußere Schubspannung: Versetzungsbewegung (c), Zwillingsbildung (d), nach [209][13].

Grundsätzlich führt der korrosive Abtrag zu einer globalen, wenn es zu einer homogenem Korrosionsmorphologie kommt, oder lokalen Spannungserhöhung, wenn es zur Ausbildung von Korrosionsnarben kommt. Die Korrosionsmechanismen, die zur Ausbildung lokaler Korrosion führen, wurden bereits in Kapitel 3.3

[13] Mit freundlicher Genehmigung von Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG.

beschrieben. In den meisten Studien zum Korrosionsermüdungsverhalten an biodegradierbaren Mg-Legierungen werden diese als initialer Mechanismus beschrieben, wobei es zu einem Wachstum der Korrosionsnarben kommt (Abbildung 3.14 a), bis eine Kerbspannung erreicht wird, die zur Rissinitiierung und später zum Versagen führt [117, 213].

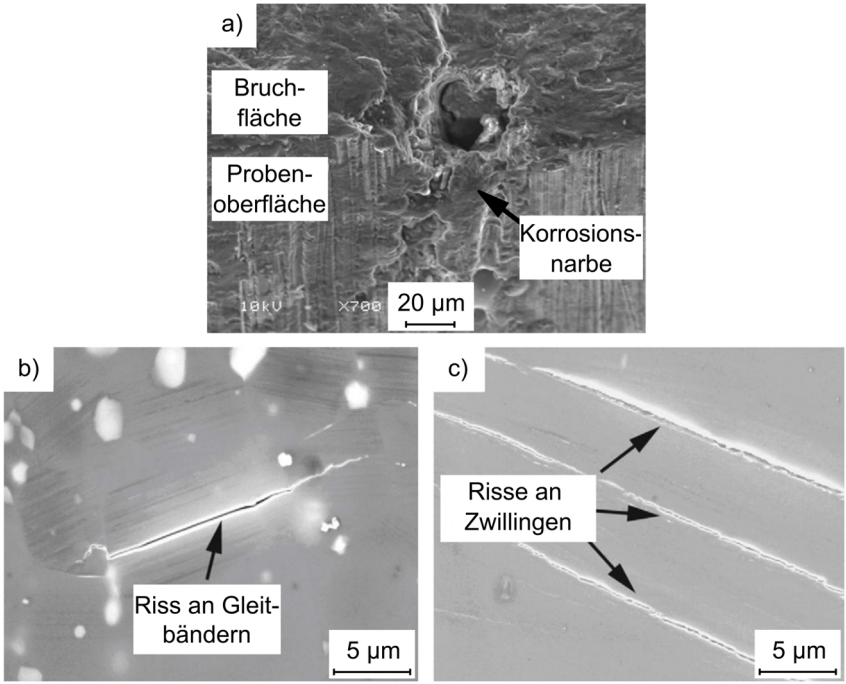

Abbildung 3.14: Rissinitiierungsstellen bei Mg-Legierungen in Einstufenversuchen unter Korrosionsermüdungsbelastung (a), nach [214] und an Luft (b, c), nach [215] für unterschiedliche Mechanismen an Korrosionsnarben (a), Gleitbändern (b) und Zwillingen (c)[14].

Die Korrosionsnarben an sich stellen Bereiche erhöhter elektrochemischer Aktivität dar, die zu typischen Effekten der Lochfraßkorrosion führen, wie z. B. die

[14] Reprinted from a) International Journal of Fatigue 30, S. Bhuiyan et al., Corrosion fatigue behavior of extruded magnesium alloy AZ61 under three different corrosive environments, 1756-1765, Copyright (2008), b), c) Materials Science and Engineering: A 528, F. Yang et al., Enhanced very high cycle fatigue performance of extruded Mg-12Gd-3Y-0.5Zr magnesium alloy, 2231-2238, Copyright (2011), with permission from Elsevier.

Anreicherung von Chloridionen sowie einer Absenkung des pH-Werts, was wiederum zu einer Erhöhung des Repassivierungspotentials führt [212]. Unabhängig vom Bildungsmechanismus wirken unter überlagert mechanisch-korrosiver Belastung zusätzliche Mechanismen. Dies begründet ebenfalls die nicht gegebene Eignung einer Vorkorrosion mit anschließender Ermüdungsbelastung zur Bewertung des komplexen Belastungskollektivs der Korrosionsermüdung. So führte eine Vorkorrosion von bis zu 28 Tagen in einer simulierten Körperflüssigkeit zu einer Abnahme der Ermüdungseigenschaften, wobei es im Wöhler-Diagramm lediglich zu einer annähernd parallelen Verschiebung der Kurven kam, ohne dass sich deren Form dabei veränderte. Die durch die Immersion eingebrachten Korrosionsnarben wirken bei der nachgeschalteten mechanischen Belastung als Kerbe und somit wie ein prozessbedingter Defekt, ohne dass die weiteren Korrosionsermüdungsmechanismen interagieren [216, 217].

Infolge der Interaktion existieren unterschiedliche Theorien zu Mechanismen, die teilweise widersprüchlich sind, teilweise aber auch ineinandergreifen. Der Nachweis gestaltet sich aufgrund der mikroskopisch ablaufenden Mechanismen unter ständiger Anwesenheit eines Elektrolyten schwierig. In mehreren Studien wird infolge der Diskrepanz zu den mechanischen Eigenschaften des Substratmaterials von einem Aufbrechen der ohnehin instabilen Korrosionsschicht berichtet [218-220]. Es entsteht ein Bereich lokaler Korrosion, der wiederum zu einer Spannungskonzentration führt, sodass mit fortlaufender Belastung die Repassivierung verhindert wird [212]. Einer zweiten Theorie nach führen aus der Oberfläche herausragende Extrusionen zu einem Durchbruch der Korrosionsschicht (Abbildung 3.15), sodass die Flanken der Extrusionen einen unkorrodierten, aktiven Bereich darstellen. In dieser Theorie wird jedoch von einer Repassivierung der Flanke ausgegangen, wobei die dabei entstehende Korrosionsschicht mit der Spannungskonzentration immer wieder aufbricht und sich der Prozess bis zur Rissinitiierung mehrfach wiederholt [212, 221].

Unabhängig von diesen beiden Theorien führt die zyklische Belastung zu einer Aktivierung der Oberfläche infolge einer erhöhten Oberflächenenergie, sodass es zu einem Anstieg der Korrosionsrate kommt [218, 222]. Dies geht einher mit Studien, die von einer Erhöhung der Korrosionsrate mit steigender Frequenz berichten [223], wobei bei niedrigeren Frequenzen und einer konstanten Grenzlastspielzahl die verlängerte Kontaktzeit zum Elektrolyten ebenfalls einen negativen Einfluss auf die Korrosionsermüdungseigenschaften besitzt [224].

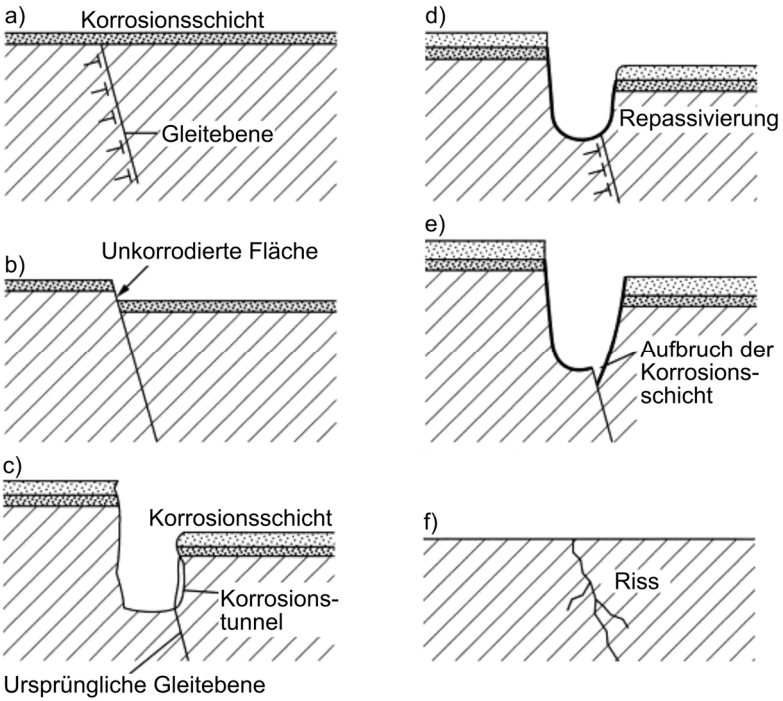

Abbildung 3.15: Schematische Darstellung der Theorie eines Durchbruchs der Korrosionsschicht infolge von Extrusionen unter Korrosionsermüdungsbelastung, nach [225][15].

Als letzter Mechanismus, der unabhängig von den bisher genannten abläuft, ist die Wasserstoffversprödung zu nennen, deren Einfluss auf die Rissinitiierung und -ausbreitung unumstritten ist. Zu dem ablaufenden Mechanismus existieren jedoch unterschiedliche Theorien. Unter anderem wird bei Belastung von einer vereinfachten Diffusion des Wasserstoffs in das Metallgitter an der Rissspitze und damit einer Verminderung der Bindungsenergie berichtet [226]. Eine zweite Theorie begründet die Versprödung des Materials durch die Bildung von Hydriden bei einer kritischen Wasserstoffkonzentration, die unter Last spröde brechen, somit wieder die Wasserstoffentwicklung anregen und folglich weitere Hydride ausbilden

[15] Reprinted from Engineering Failure Analysis 7(6), J. Woodtli and R. Kieselbach, Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking, 427-450, Copyright (2000), with permission from Elsevier.

[227]. Eine weitere Theorie berichtet von einer Reduktion des Widerstands gegen Versetzungsbewegung durch Wasserstoffeinwirkung an der Rissspitze, sodass sich diese unter Last schneller ausbreiten kann [228]. Die vierte Theorie besagt, dass mit der hohen Wasserstoffkonzentration die Bindungsenergie der Metallatome herabgesetzt wird und infolge der hohen Spannungen an der Rissspitze neue Versetzungen entstehen [229]. Allgemein führt die Wasserstoffversprödung zu einer deutlich erhöhten Rissausbreitungsrate im Vergleich zu Referenzversuchen an Luft [230].

Zusätzlich ist das Korrosionsermüdungsverhalten von der Belastungsamplitude abhängig, sodass im LCF- und HCF-Bereich unterschiedliche Mechanismen dominieren. Für hohe mechanische Beanspruchungen wirken die gebildeten Gleitbänder elektrochemisch aktiv und werden präferiert korrosiv angegriffen, sodass es trotz einer kurzer Versuchsdauer zu lokaler Korrosion kommt. In diesem Bereich wechselwirken die beiden Belastungsarten stark, wohingegen für geringe Beanspruchungen im HCF-Bereich die korrosive Schädigung dominiert. Die für diese Lastspielzahlen ohnehin geringen Spannungen liegen auf einem Niveau, in dem Versetzungsbewegungen nur langsam ablaufen, sodass eine Aktivierung der Oberfläche nur noch eingeschränkt stattfindet und die Phänomene lokaler Korrosion maßgeblich von den Korrosionsmechanismen beeinflusst werden [117, 214].

Unabhängig vom vorliegenden Mechanismus, der zu lokaler Korrosion oder zur beschleunigten Rissausbreitung geführt hat, wird einheitlich von einer drastischen Abnahme der Korrosionsermüdungseigenschaften im Vergleich zur Ermüdung an Luft berichtet. Dabei existieren nur wenige Studien, die sich mit dem überlagert mechanisch-korrosiven Verhalten in körperähnlichen Elektrolyten befassen. Der Großteil verwendet eine wechselnde Belastung mit einem Spannungsverhältnis $R = -1$ und einer Frequenz $f \geq 10$ Hz in unterschiedlichen Elektrolyten. Für die Referenzversuche an Luft wird häufig eine Grenzlastspielzahl von $1 \cdot 10^7$ oder $2 \cdot 10^7$ gewählt, wobei diese für die Korrosionsermüdungsversuche aufgrund des drastischen Abfalls auf $5 \cdot 10^5$ oder $1 \cdot 10^6$ herabgesetzt wird [117, 231]. So werden Reduktionen der Korrosionsermüdungsfestigkeit von ca. 24% für ZX10 ($N_{Grenz} = 5 \cdot 10^6$) [232], über 64% für WE43 ($N_{Grenz} = 1 \cdot 10^7$) [233] bis 75% für ZK60 (Mg-6Zn-0,5Zr, $N_{Grenz} = 1 \cdot 10^6$) [234] erreicht. Dieses Verhalten lässt sich durch die anodische Polarisation verstärken und durch die kathodische Polarisation unterdrücken (potentiostatisch [213]). Im Gegensatz zur Rissinitiierung an Korrosionsnarben geht das Versagen bei den Referenzversuchen an Luft von Mikroporen, Gleitbändern, Zwillingsgrenzen oder Einschlüssen aus (Abbildung 3.14 b, c) [219, 233, 235].

Für die in dieser Arbeit gewählten RE- und Zn-Ca-haltigen Mg-Legierungen lässt sich das Ermüdungsverhalten und in Teilen auch das Korrosionsermüdungsverhalten durch die Legierungselemente beeinflussen. Ein Teil der damit zusammenhängenden Mechanismen wurde in Bezug auf das Korrosionsverhalten bereits in Kapitel 3.3 erläutert, wird hier aber noch einmal in Bezug auf eine überlagert mechanisch-korrosive Belastung aufgegriffen. So wirken die Elemente Yttrium und Neodym kornfeinend und bilden intermetallische Ausscheidungen, sodass die Verfestigungsmechanismen der Kornfeinung und Ausscheidungsverfestigung zum Tragen kommen und die erhöhte Anzahl an Hindernissen die Versetzungsbewegung einschränkt [209]. Die hohe Löslichkeit vieler Elemente der Seltenen Erden führt außerdem zu einer Mischkristallverfestigung [236]. Die Passivierungstendenz, die diese Elemente bei singulärer Korrosionsbelastung innehaben, konnte nicht beobachtet werden, da die mechanische Last zu einer drastischen Erhöhung der Korrosionsrate führte [233]. Für Zn-Ca-haltige Mg-Legierungen führt Calcium mit einer geringen Löslichkeit zur Bildung der Ausscheidung Mg_2Ca und folglich zur Ausscheidungsverfestigung sowie Zink mit einer hohen Löslichkeit zur Mischkristallverfestigung. In Bezug auf eine Ausscheidungsverfestigung bildet sich für höhere Anteile an Zink und Calcium zusätzlich die Ausscheidung $Ca_2Mg_6Zn_3$. Gleichzeitig ist für beide Ausscheidungen ein gegenläufiger Trend unter Korrosionsermüdungsbelastung zu beobachten, da für Mg_2Ca eine anodische und für $Ca_2Mg_6Zn_3$ eine kathodische Wirkung vorliegt, die wiederum zur präferierten Auflösung der Ausscheidung bzw. der α-Mg-Matrix, damit zu Lochfraß und zu einer hohen Kerbwirkung führt [177, 232, 237]. Anhand dieser Beispiele ist erkennbar, wie komplex sich das Zusammenspiel aus mechanischen und korrosiven Mechanismen darstellt. Hierbei existieren Mechanismen, die unter singulärer mechanischer Belastung zu einer Verbesserung der Eigenschaften führen, unter mechanisch-korrosiver jedoch zu einer Abnahme. Weiterhin existieren Mechanismen, die unter singulärer korrosiver Belastung den Korrosionswiderstand erhöhen, unter überlagerter mechanischer Belastung jedoch keinen Einfluss besitzen. Die exakte Kenntnis der Mikrostruktur, deren Einfluss auf beide Belastungsarten sowie deren Zusammenspiel ist daher von zentraler Bedeutung.

3.5.1 PEO-modifizierte Mg-Legierungen

Zum Ermüdungs- und Korrosionsermüdungsverhalten PEO-modifizierter Mg-Legierung sind dem Autor derzeitig nur wenige, in der Anwendung als biodegradierbares Implantat keine Studien bekannt. Die vorhandenen Studien befassen sich größtenteils mit dem Ermüdungsverhalten unter Umlaufbiegung für technische Anwendungen, wobei sich die grundlegenden Schädigungsmechanismen nicht verändern und nachfolgend beschrieben werden. Hierbei liegt eine Abhängigkeit von der Beanspruchungsamplitude vor, sodass unter quasi-statischer oder hoher

zyklischer Belastung im LCF-Bereich kaum oder keine Unterschiede zum Substratmaterial beobachtbar sind [238]. Teilweise wird sogar von einer geringfügigen Erhöhung der Lebensdauer im besagten Bereich infolge der Ausbildung von Druckeigenspannung innerhalb der Schicht und der einhergehenden Unterdrückung der Rissinitiierung berichtet [238]. Dagegen senkt die Oberflächenmodifikation die Ermüdungseigenschaften im HCF-Bereich im Vergleich zum Substratmaterial wegen einer verfrühten Rissinitiierung in der Schicht oder deren Interface signifikant [239, 240]. In Abhängigkeit der Schicht- und Interfacemorphologie werden unterschiedliche Mechanismen diskutiert. So führen Ceschini et al. [241] die Reduktion zur Begünstigung einer Rissinitiierung auf Zugeigenspannungen in der Schicht aufgrund der hohen Abkühlraten zurück. Andere Studien berichten von Defekten im Interface [239, 240] oder der welligen Struktur des Interfaces selbst, das zum Versagen führt [242]. Weiterhin wird die Rissinitiierung innerhalb der Schicht für hohe Spannungen und durch Delamination für niedrige Spannungen aufgeführt [238, 242]. Prozentual in Relation zum Substratmaterial kam es zu Reduktionen der Ermüdungsfestigkeit zwischen 14% [242] bzw. 15% [239, 241] und 38% [243].

Zum Korrosionsermüdungsverhalten PEO-modifizierter Mg-Legierungen ist dem Autor nach derzeitigem Stand lediglich eine Studie im Bereich technischer Anwendungen bekannt. Weitere Studien existieren zur Spannungsrisskorrosion dieser Materialien, wobei sich die vorliegende Arbeit auf die Korrosionsermüdung fokussiert. Němcová et al. [243] haben aufgrund der zuvor diskutierten Mechanismen eine drastische Abnahme der Ermüdungsfestigkeit der modifizierten Variante im Vergleich zum Substratmaterial festgestellt. Unter überlagerter Korrosion kam es außerdem zu einem Eindringen des Elektrolyten in prozess- und versuchsbedingte Risse und Poren, sodass sich dieser unterhalb der Schicht ausbreiten konnte und zu einer Korrosion im Interface führte. Infolge des erhöhten Korrosionswiderstands der Oberflächenmodifikation (Kapitel 3.3.3) wird unter den Bedingungen der Spannungsrisskorrosion von verbesserten Eigenschaften im Vergleich zum Substratmaterial berichtet [244, 245], sodass ein dominierender Einfluss der Korrosionseigenschaften für diese Belastungsart vorliegt. Wie für unmodifizierte Mg-Legierungen beschrieben, liegen unter Korrosionsermüdungsbelastung weitere Mechanismen vor, sodass von der Spannungsrisskorrosion nicht unmittelbar auf die Korrosionsermüdung geschlossen werden kann.

3.6 Quantifizierung der Korrosionsmorphologie zur Bewertung der mechanischen Eigenschaften

Die größte Herausforderung bei Mg-Legierungen für medizinische Anwendungen ist weiterhin das Zusammenspiel einer geringen Korrosionsrate mit einer einheitlichen Korrosionsmorphologie, die zu einer ausreichenden Rest- und Korrosionsermüdungsfestigkeit führen. Für eine erkenntnisbasierte Optimierung der Mg-Legierungen ist die exakte und reproduzierbare Quantifizierung der Korrosionsnarben, die Korrelation mit den genannten mechanischen Kennwerten und die Bestimmung der signifikanten Charakteristika unabdingbar.

Es werden unterschiedliche Ansätze verfolgt, die Quantifizierung der Korrosionsnarben vorzunehmen. Hierzu gehören unter anderem visuelle Begutachtungen, 3D-Mikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, Rauheitsmessungen z. B. durch Profilometer und Mikro-Computertomografie [246, 247]. Für die meisten dieser Methoden ist eine vorherige Entfernung der Korrosionsprodukte mittels Chromsäure notwendig, da ansonsten eine Messung des Oberflächenprofils der Korrosionsschicht vorgenommen und nicht die maximale Ausprägung der Korrosionsnarbe erfasst wird. Dagegen erlaubt die Mikro-Computertomografie eine nichtzerstörende Ausmessung ganzer Volumina ohne Entfernung der Korrosionsschicht, da eine Separierung dieser über Grauwertunterschiede möglich ist. Für die Auswertung der rekonstruierten Volumina entwickelten van Gaalen et al. [246] einen Algorithmus zur Erkennung und Ausmessung der Korrosionsnarben nach Immersion, sodass auf dieser Basis unterschiedliche globale und lokale Charakteristika bestimmt werden konnten. Betrachtet wurden unter anderem die Gesamtzahl und die Dichte (pro Fläche) an Korrosionsnarben, deren maximale Tiefe und Breite sowie der Pitting Factor PF. Letzterer berechnet sich über den Quotienten der tiefsten Korrosionsnarbe s_{max} und des durchschnittliches Abtrags s_{mittel} in Gleichung (3.17) [248] und findet häufig Anwendung zur Bewertung von Korrosionsnarben [249].

$$PF = \frac{s_{max}}{s_{mittel}} \tag{3.17}$$

Über nachgeschaltete Zugversuche haben van Gaalen et al. [246] die Zugfestigkeit mit den über den Algorithmus bestimmten Charakteristika korreliert. Die höchsten Korrelationsfaktoren wurden für globale Kennwerte wie der verbliebenen Querschnittsfläche, die somit nicht die lokalen Gegebenheiten einzelner Korrosionsnarben beschreiben, erreicht. Einen ähnlichen Auswertungsansatz verfolgten Clausius et al. [250], wobei hier ein Fokus auf einzelne Korrosionsnarben durch

kürzere Immersionszeiten gelegt wurde. Ein weiterer Kennwert zur Quantifizierung ist das Breiten-Seiten-Verhältnis AR (Aspect Ratio), das vor allem für spitze Korrosionsnarben aussagekräftiger ist [251]. Dabei beschreibt ein AR > 1 flachen und AR < 1 tiefen, spitzen Lochfraß, wohingegen AR ≈ 1 eine gleichmäßige, symmetrische Narbe beschreibt. Ebenfalls nach Vorkorrosion, aber mit einer anschließenden Ermüdungsbelastung betrachteten Zhao et al. [216] den Einfluss des prozentualen Massenverlusts auf die Bruchlastspielzahl. Zusätzlich wurde eine Materialkonstante eingeführt, die über Regressionsfunktionen bestimmt wurde, jedoch ebenfalls nicht den Einfluss lokaler Korrosion systematisch berücksichtigte.

Sowohl die quasi-statische Belastung im Zugversuch als auch die zyklische Belastung im Ermüdungsversuch nach Vorkorrosion bilden nicht den Anwendungsfall ab, der einer Korrosionsermüdungsbelastung entspricht (Kapitel 3.5). Daher können für die Betrachtung von Korrosionsnarben unter Korrosionsermüdungsbelastung klassische bruchmechanische Merkmale berücksichtigt werden, wobei die Narbe als vorhandener Anriss betrachtet wird und der Übergang in die Phase des Risswachstums bestimmt werden soll [224]. Für diese Vorgänge in Ermüdungsversuchen wird der zyklische Spannungsintensitätsfaktor ΔK_I nach Gleichung (3.18) bestimmt [208].

$$\Delta K_I = \Delta\sigma \cdot Y \cdot \sqrt{\pi \cdot a} \tag{3.18}$$

$$\Delta K_I = \Delta\sigma \cdot Y \cdot \sqrt{\pi \cdot \sqrt{area}} \tag{3.19}$$

Dabei setzt sich dieser aus der Schwingbreite $\Delta\sigma$ ($= 2 \cdot \sigma_a$), dem Geometriefaktor Y und der Risslänge a zusammen. Für Korrosionsnarben in Korrosionsermüdungsversuchen wurde durch Bhuiyan et al. [214] die Risslänge über den Radius eines Halbkreises, der die gleiche Fläche wie die Narbe besitzt, angenähert. Da sowohl ein Anriss als auch Defekte und Korrosionsnarben keine ideale zweidimensionale Struktur aufweisen und nicht immer über einen Halbkreis angenähert werden können, ist die Bestimmung der Risslänge nicht trivial.

Auf dieser Basis wurde durch Murakami und Endo [252, 253] ein Modell eingeführt, nach dem die Risslänge über die projizierte Defektfläche (Abbildung 3.16 a) bzw. deren Wurzel $\sqrt{area}$ senkrecht zu der Belastungsrichtung abgeschätzt werden kann. Diesen Zusammenhang gibt Gleichung (3.19) wieder. Für komplex strukturierte Defekte existieren unterschiedliche Ansätze zur Definition der Kontur zur Begrenzung der Defektfläche. So muss nach Murakami und Endo eine umhüllende, konvex geformte Ausmessung der im Realen konkav geformten Kontur vorgenommen werden, da diese Bereiche einen vernachlässigbaren Beitrag zur

Stabilität liefern. Andere Studien nutzen die kleinste Sphäre oder Ellipse, die den dreidimensionalen Defekt vollständig einschließt [254], wohingegen Åman et al. [255] die tatsächliche Kontur des Defekts ausmessen.

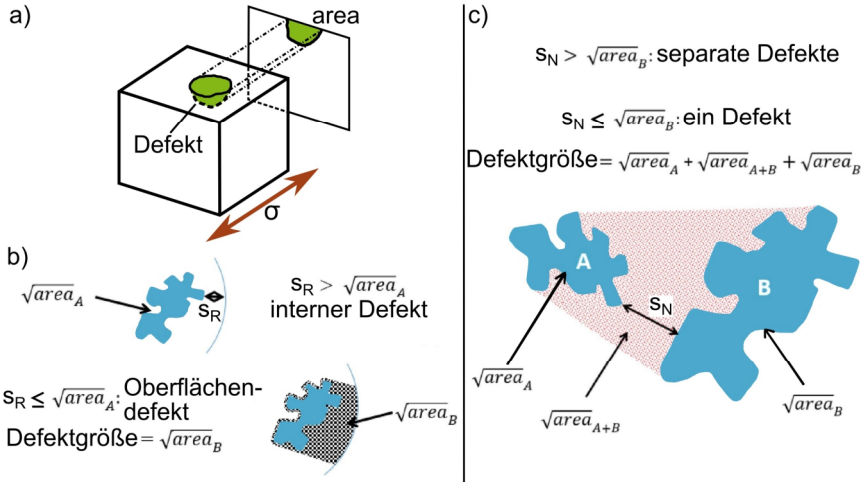

Abbildung 3.16: Schematische Darstellung der Bestimmung der projizierten Defektfläche (a), angelehnt an [256]; der Position eines Defekts zur Probenoberfläche (b) und zu einem anderen Defekt (c) sowie deren Auswertung in Abhängigkeit des Abstands s_R (b) bzw. s_N (c), angelehnt an [254][16].

Neben der geometrischen Ausprägung des Defekts spielt ebenfalls die Position in Bezug auf die Probenoberfläche und zu anderen Defekten eine entscheidende Rolle. Erfüllt ein Defekt mit dem kürzesten Abstand s_R zur Probenoberfläche die Bedingung nach Gleichung (3.20), so wird er als interner Defekt betrachtet [254]. Für diesen Fall wird der Geometriefaktor als Y = 0,50 angenommen [252, 253]. Erfüllt er diese Bedingung nicht, wird von einer schnellen Rissbildung bis zur Probenoberfläche ausgegangen und der Defekt wird als Oberflächendefekt mit Y = 0,65 berücksichtigt [252, 253]. Hierbei wird der Bereich zwischen Defekt und Oberfläche, wie schematisch in Abbildung 3.16 b) dargestellt, ebenfalls ausgemessen. Für nebeneinanderliegende Defekte mit dem kürzesten Abstand s_N werden die beiden Defekte kombiniert betrachtet, wenn der größere Defekt Gleichung

[16] b), c) Reprinted from International Journal of Fatigue 154, Y. Nadot, Fatigue from Defect: Influence of Size, Type, Position, Morphology and Loading, 106531, Copyright (2021), with permission from Elsevier.

(3.21) erfüllt. In diesem Fall wird ebenfalls die dazwischenliegende Fläche berücksichtigt (c). Erfüllen die Defekte die Gleichung nicht, werden beide Defekte separat hinsichtlich ΔK_I berechnet [254].

$$s_R > \sqrt{area} \text{ mit } Y = 0{,}50 \tag{3.20}$$

$$s_N \leq \sqrt{area_B} \text{ mit } area_B > area_A \tag{3.21}$$

Somit bietet dieses Modell die Möglichkeit, einen komplexen Defekt über eine eindimensionale Größe abzubilden und den zyklische Spannungsintensitätsfaktor zu berechnen. Das Modell nach Murakami und Endo fand unter anderem bereits Anwendung bei reinem Eisen und Wälzlagerstahl [255], Aluminium- [257], Titan- [258] und Mg-Legierungen [259]. Für letztgenannte Studie wurden die korrosiven Defekte als halbe Ellipse abgeschätzt, was für kurze Immersionszeiten zwar in guter Näherung der Fall ist, für lange Immersionszeiten mit verästelten Korrosionsnarben jedoch nicht angenommen werden kann.

3.7 Wissenschaftliche Fragestellungen

Die Gesamtthematik der biodegradierbaren Implantate aus Mg-Legierungen stellt sich im Kontext der Patient*innensicherheit und der allgemeinen Kosten im medizinischen Sektor als gesellschaftspolitisch relevantes Thema dar. Die Bewertung des komplexen, zeitabhängigen *in vitro*-Korrosionsverhaltens unter anwendungsnahen Bedingungen geht mit einem enormen Aufwand bei der Versuchsführung einher. Die sich dabei ergebende Korrosionsmorphologie besitzt einen signifikanten Einfluss auf die mechanische Stabilität und damit auf die Funktionsphase des Implantats. Trotz dieser hohen Relevanz existieren kaum Studien zum anwendungsnahen Korrosionsermüdungsverhalten, vor allem mit einem korrosiven Abtrag mehrerer Wochen. Daher lassen sich folgende unbeantwortete wissenschaftliche Fragestellungen ableiten:

- Kann die Wasserstoffentwicklung und die Korrosionsmorphologie von biodegradierbaren Mg-Legierungen durch Anwendung galvanostatischer Polarisation im Rahmen einer *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode nachgebildet werden?
- Ist eine Anwendung der *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode in einem Ermüdungsversuch zur Abbildung der Korrosionsermüdungsfestigkeit mit einer Immersionszeit von mehreren Wochen möglich?
- Lässt sich das Modell von Murakami und Endo auf Korrosionsnarben in Korrosionsermüdungsversuchen mit und ohne Anwendung der *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode zur Validierung dieser anwenden?

4 Experimentelle Verfahren

Die experimentellen Verfahren geben einen Überblick über alle Methoden, die zur Vorbereitung der Proben sowie zur Charakterisierung dieser angewandt werden. Hierzu gehören die Fertigungs- und Präparationsschritte (Kapitel 4.1) sowie die makro- und mikrostrukturelle Charakterisierung des Ausgangszustands sowie nach unterschiedlichen Belastungskollektiven (Kapitel 4.5). Im Zuge dessen wird ebenfalls ein Auswertungsalgorithmus zur nachträglichen Quantifizierung der Korrosionsmorphologie mittels Mikro-Computertomografie vorgestellt. Zu den genannten Belastungskollektiven gehören die Korrosionsuntersuchungen (Kapitel 4.2) mit unterschiedlichen elektrochemischen Methoden und den Immersionsversuchen sowie die (Korrosions-) Ermüdungsuntersuchungen (Kapitel 4.3). Im Rahmen dieser erfolgt ebenfalls die detaillierte Beschreibung der vier entwickelten Prüfstände sowie in Kapitel 4.4 deren Etablierung anhand der Kalibrierung der inneren und äußeren Einflussfaktoren.

4.1 Probenvorbereitung

Für die mikrostrukturellen, korrosiven und mechanischen Untersuchungsmethoden werden unterschiedliche Probengeometrien und Präparationsverfahren vorgesehen. Für die mikrostrukturelle Analytik des Ausgangszustands werden aus dem extrudierten Rohmaterial quer und längs zur Extrusionsrichtung (ER) Proben getrennt und in nicht-leitfähiges Kalteinbettmittel gefasst. Gleiches gilt für die Untersuchung der Korrosionsmorphologie und des Schädigungsverhaltens nach entsprechender Belastung an zylindrischen Proben (Abbildung 4.1). Die Verwendung eines Kalteinbettmittels gilt der Verhinderung eines Temperatureinflusses auf die Mikrostruktur. Anschließend erfolgt eine Präparation mit Siliziumkarbid-Schleifscheiben der Körnung P300, P800, P1200, P2500 und P4000, wobei Ethanol als Suspension genutzt wird sowie Polierscheiben mit wasserfreier Diamantsuspension von 6, 3 und 1 µm an einer automatischen Poliermaschine. Während der gesamten Präparation wird eine Kontamination mit Wasser aufgrund der hohen Reaktivität der bearbeiteten Magnesiumoberfläche verhindert. Gleiches gilt für Fremdpartikel oder Körner vorheriger Schleif- oder Polierstufen, sodass zwischen jedem Präparationsschritt die Proben in einem Ultraschallbad mit Ethanol gereinigt werden. Zur Sicherstellung einer ausreichenden elektrischen Leitfähigkeit, z. B. für Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop, werden die Proben mit Kohlenstoff besputtert. Diese Probengeometrie und -präparation, abgesehen von der Besputterung, wird ebenfalls für ausgewählte elektrochemische und Korrosionsuntersuchungen genutzt. Hierbei ist die Verwendung eines nicht-leitfähigen

Einbettmittels zur Verhinderung von galvanischer Korrosion im Interface zwischen Substratmaterial und Einbettmittel entscheidend. Für die Anwendung von elektrochemischer Messtechnik werden die flächigen, eingebetteten Proben (zweidimensional, 2D) rückseitig durch das Einbettmittel angebohrt. Für ausgewählte mikrostrukturelle Untersuchungen, bei denen ein Einbettmittel entweder keine ausreichende elektrische Leitfähigkeit bietet oder die Ergebnisse verfälschen würde, werden die Proben ausgebettet. Dies gilt vor allem für die Nutzung des Rasterkraftmikroskops (Kapitel 4.5.2), da hierbei die Probengröße auf 5 mm Höhe eingeschränkt wird. Weiterhin muss eine Planparallelität der Proben aufgrund des Messprinzips gegeben sein.

Um die Korngrenzen bei Untersuchung im Lichtmikroskop sichtbar zu machen, werden eingebettete Proben geätzt. Unmittelbar vor dem Ätzprozess erfolgt eine Reinigung mit Ethanol, sodass die Proben anschließend im leicht benetzten Zustand für zehn Sekunden in einem Ätzmittel, bestehend aus Pikrinsäure, Essigsäure, destilliertem Wasser und vergälltem Ethanol, geschwenkt werden. Nachfolgend erfolgt eine erneute Reinigung mit Ethanol, sodass eine Überätzung verhindert wird.

Für die übrigen Korrosions- und (Korrosions-) Ermüdungsversuche werden in einem spangebenden Drehprozess zylindrische Proben (Volumina, dreidimensional, 3D) mit der Geometrie nach Abbildung 4.1 gefertigt. Das metrische Gewinde in der Stirnfläche dient der Kontaktierung während des Prozesses zur plasma-elektrolytischen Oxidation (PEO). Zwischen den beiden Einspannbereichen mit einem Durchmesser von 7,5 mm liegt ein verjüngter Bereich vor, der einen parallelen Bereich mit einer Ausgangsmesslänge von 9 mm und einem Ausgangsdurchmesser von 4 mm aufweist. Die gesamte Verjüngung wird analog zu den eingebetteten Proben mit den aufgeführten Schleif- und Polierstufen präpariert. Im Gegensatz zu der zweidimensionalen Probengeometrie werden diese Präparationsschritte manuell an einer Drehbank vorgenommen. Die Präparation dient der Verhinderung einer erhöhten Korrosionsrate und veränderten Korrosionsmorphologie sowie einer verfrühten Rissinitiierung in Profiltälern der Rauigkeit [224]. Zur Sicherstellung einer definierten und flächenbezogenen Korrosion werden die zylindrischen Proben außerhalb der Messlänge mit einem Acrylharzlack zum Korrosionsschutz beschichtet. Hierfür werden im Verlauf der Arbeit zwei Beschichtungsprozesse angewandt.

Grundsätzlich wird zur Separierung der Messlänge eine klebende Polyimidfolie mit einer Breite von 9 mm verwendet. Die Folie zeichnet sich durch die Verhinderung von Klebstoffresten aus, sodass ein Effekt auf den Korrosionsvorgang minimiert wird. Vor der Aufbringung der Folie und der Durchführung des Beschichtungsprozesses wird die gesamte Probe mit Ethanol gereinigt. Die Folie wird mit

einer kurzen Überlappung einfach um die Messlänge gewickelt. Zu beachten ist hierbei eine parallele Ausrichtung der Überlappung, sodass eine durchgehende Klebekante entsteht. Für einheitliche Umgebungsbedingungen sowie zum Absaugen des Treibgases wird der Beschichtungsprozess in einem Abzug vorgenommen. Der Acrylharzlack wird gleichmäßig in vier dünnen Schichten aufgetragen, wobei dieser zwischen jedem Beschichtungsschritt getrocknet wird. Die Polyimidfolie wird nach Beendigung des letzten Trocknungsschritts entfernt. Beim zweiten Beschichtungsprozess wird diese Entfernung zeitlich angepasst. Die Auftragung und Trocknung der ersten drei Schichten Acrylharzlack wird analog vorgenommen. Unmittelbar nach Aufbringung der vierten Schicht wird die Polyimidfolie von der Probe entfernt, sodass die endgültige Trocknung anschließend stattfindet.

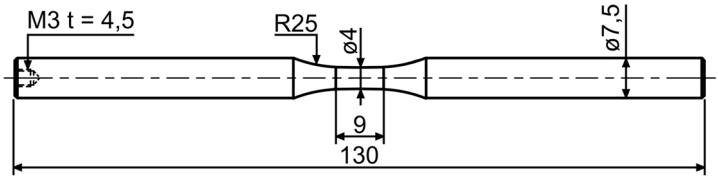

Abbildung 4.1: Geometrie der zylindrischen Proben für die Korrosions- und (Korrosions-) Ermüdungsversuche, vgl. [107].

Unabhängig von der Probengeometrie wird nach Beendigung der Präparation nach DIN EN ISO 17475 ein Intervall von mindestens 24 Stunden bis zur Durchführung der Korrosions- und Korrosionsermüdungsuntersuchungen eingehalten [260]. Dies begründet sich durch die hohe Reaktivität der Probenoberfläche unmittelbar nach der Präparation, da sich die Schicht aus Magnesiumoxid bei Aussetzung an Luft noch nicht vollständig bilden konnte und dies ggf. die Ergebnisse beeinflusst.

4.2 Korrosionsuntersuchungen[17]

Aufgrund der unterschiedlichen Anforderungen infolge des komplexen Belastungskollektivs aus korrosiver, mechanischer und elektrochemischer Belastung sowie der zum Verständnis notwendigen Mechanismenseparierung werden insgesamt vier Prüfstände entwickelt und validiert. Der generelle Versuchsaufbau besteht aus dem Thermostaten F25-MV (Julabo GmbH, Seelbach) zur Temperierung

[17] Inhalte dieses Kapitels basieren zum Teil auf der studentischen Arbeit [261].

des Elektrolyten. Dieser wird über die Peristaltikpumpe Sci-Q 323 (Watson-Marlow GmbH, Rommerskirchen) zur jeweiligen, selbstentwickelten PMMA (Polymethylmethacrylat)-Korrosionszelle befördert, dabei wird die geringste Drehzahl der Pumpe mit 15 min^{-1} gewählt, die einem Volumenstrom von $\dot{V} = 33$ ml min^{-1} entspricht und somit deutlich unterhalb des Bereichs von Blut mit 72 bis 284 ml min^{-1} (beispielhaft für Beinarterien) liegt [262], sodass der Einfluss der Flussrate auf die Korrosionsrate und -morphologie minimiert wird. Da sich der gesamte Versuchsaufbau nicht in einem temperierten Inkubator befindet, liegen Wärmeverluste in Abhängigkeit der Schlauchlänge und der Größe der Korrosionszelle vor. Dementsprechend wurde in Vorversuchen für jeden der vier Prüfstände eine Temperatur am Thermostaten definiert, die eine Versuchstemperatur von $\vartheta = 36{,}5$ °C innerhalb der Korrosionszelle gewährleistet.

Für die Kurzzeit- und Langzeit-Immersionsversuche ohne galvanostatische Polarisation (GSP) wird als Elektrolyt ein modifiziertes Minimum Essential Medium (mMEM, Nr. 31095029, Life Technologies, Carlsbad, CA, USA) mit Zugabe von 1% Glutamin, 1% Penicillin/Streptomycin sowie 1% Fungizone verwendet. Die beiden letztgenannten Bestandteile dienen der Verhinderung einer verfrühten Kontamination durch Mikroben, die trotz einer Spülung mit destilliertem Wasser und Reinigung mit Ethanol vor und nach jeder Versuchsdurchführung in den vorhandenen Laboren nicht gänzlich verhindert werden kann. Aufgrund dieser Problematik wird in allen Versuchen mit mMEM nach zwei Tagen der Elektrolyt ausgetauscht. Zusätzlich verhindert dieses Vorgehen die Erhöhung des pH-Werts infolge der Anreicherung der Korrosionsprodukte und damit eine Beeinflussung des Korrosionsvorgangs. Das mMEM ähnelt in der Ionenzusammensetzung dem menschlichen Blutplasma (Tabelle 4.1) und entspricht der gängigen Literatur zur Untersuchung der Korrosion von biodegradierbaren Implantaten [139]. Neben den aufgeführten Bestandteilen enthält es 5,6 mmol Glukose (Blutplasma 5,0 mmol) sowie 0,9 g l^{-1} Aminosäuren, die im Blutplasma in ihrer Konzentration variabel vorkommen. Zur Vereinfachung der Versuchsführung, vor allem durch eine bessere Halt- und Handhabbarkeit, wird 0,9%ige NaCl-Lösung genutzt, die mit 154 mmol NaCl in ihrer Konzentration ebenfalls dem menschlichen Blutplasma ähnelt, jedoch keine weiteren ionischen Bestandteile enthält. Die Lösung wird mit destilliertem Wasser (elektrische Leitfähigkeit < 10 µS cm^{-1}) angemischt und aufgrund des starken Einflusses der enthaltenen Chloridionen auf die Korrosionsrate gewählt [139].

Die Prüfstände werden so ausgelegt, dass das Verhältnis des gesamten Elektrolytvolumens zur Probenoberfläche deutlich größer ist als 50 ml cm^{-2}, sodass durch Anreicherung von Hydroxidionen keine signifikante Erhöhung des pH-Werts in den basischen Bereich stattfindet [191]. Wie dem Pourbaix-Diagramm (Kapitel

3.3) zu entnehmen, findet bei Magnesium bei hohen pH-Werten eine Passivierung statt, sodass der Korrosionsprozess gehemmt oder gestoppt wird. Sowohl die flächigen, eingebetteten Proben als auch die zylindrischen Proben werden zur Entfernung von Verunreinigungen (z. B. Rückstände der Suspensionen) vor den Versuchen mit Ethanol gespült. In den Korrosions- und Korrosionsermüdungsversuchen mit elektrochemischer Messtechnik oder Versuchssteuerung wird eine Ag/AgCl-Referenzelektrode (Silber/Silberchlorid) mit Haber-Luggin-Kapillare sowie als Gegenelektrode ein Graphitstab genutzt, wobei die Probe als Arbeitselektrode agiert. Der Abstand s der Kapillarenöffnung (mit Durchmesser d) zur Probenoberfläche wird entsprechend DIN EN ISO 17475 mit $s >> 2 \cdot d$ ausgelegt [260]. Auf Basis dieser Norm wird ebenfalls die Oberfläche der Gegenelektrode auf die der Proben angepasst. Zur Durchführung der entsprechenden Versuche werden Potentiostaten/Galvanostaten der Typen PCI4/300 und Interface 1000A (Gamry Instruments Inc., Warminster, PA, USA) sowie die dazugehörige Software Gamry Framework (Version 7.9.0) zur Steuerung genutzt. Die Korrosions- und Korrosionsermüdungsuntersuchungen des jeweiligen Ausgangszustands werden erst nach Erreichung des Gleichgewichtszustands bzw. des Ruhepotentials U_R durchgeführt, sodass Überlagerungseffekte unterschiedlicher Mechanismen verhindert werden. Für eine intermittierende Versuchsführung, bei der bereits korrodierte Proben erneut einem Elektrolyten ausgesetzt werden, wird auf diesen Schritt verzichtet. Nach jedem Versuchsschritt werden die Rückstände des Elektrolyten mit destilliertem Wasser entfernt und die Proben mit Ethanol gespült sowie anschließend im Exsikkator gelagert, sodass eine weitere Korrosion verhindert wird. Für alle Versuchsreihen, die eine Detektion des Wasserstoffvolumens inbegriffen haben, wird die Berechnung der Korrosionsrate durch Anwendung der Gleichungen (3.4) und (3.13) vorgenommen. Hierbei erfolgt eine Berücksichtigung des mittleren Luftdrucks der einzelnen Versuchsreihen. Bei den Kurzzeit- und Langzeit-Immersionsversuchen (Kapitel 4.2.3) werden nach definierten Immersionszeiten Proben entnommen und weiterführend charakterisiert, sodass diese anschließend nicht mehr in die Mittelwertberechnung eingehen.

Tabelle 4.1: Ionenzusammensetzung des genutzten Elektrolyten (mMEM, modifiziertes Minimum Essential Medium) im Vergleich zum menschlichen Blutplasma nach Produktdatenblatt und [194].

	Konzentration [mmol]							
	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	Cl^-	HPO_4^{2-}	SO_4^{2-}
Blutplasma	142	5	2,5	1,5	27	103	1	0,5
mMEM	144,4	5,3	1,8	0,8	26,2	124,4	1,01	0,8

4.2.1 Potentiodynamische Polarisation

Die potentiodynamische Polarisation (PDP) dient einer ersten Abschätzung der Korrosionsrate $\dot{m}_{Korr}$, des Ruhepotentials sowie des Verhaltens unter anodischer Polarisation der betrachteten Magnesiumsysteme für beide Probengeometrien. Die verwendeten Prüfstände sind in Abbildung 4.2 und Abbildung 4.5 dargestellt. Die Einbettungen werden über einen Dichtring und eine Schraubverbindung an eine Öffnung in der Bodenplatte der Korrosionszelle gepresst. Durch eine rückseitige Bohrung im Einbettmittel und die Schraubverbindung wird die elektrische Kontaktierung der flächigen Proben sichergestellt. Die zylindrischen Proben werden über zwei Bohrungen samt Dichtungsnut und Dichtring in die Korrosionszelle eingebracht und direkt kontaktiert.

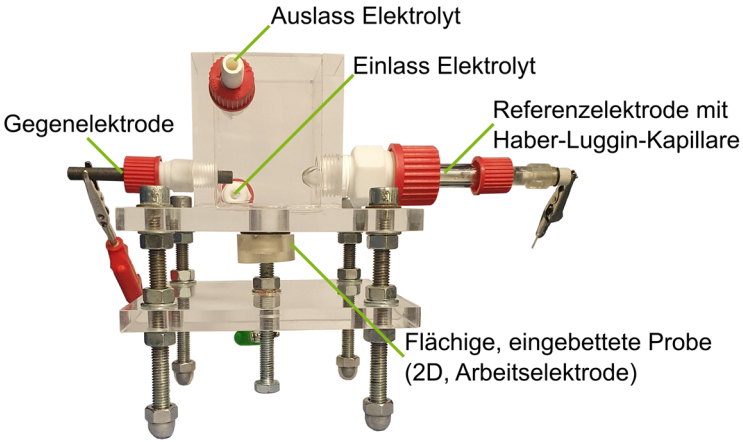

Abbildung 4.2: Prüfstand zur Charakterisierung der Kurzzeit-Korrosionseigenschaften in potentiodynamischen Polarisationsmessungen und Kurzzeit-Immersionsversuchen am freien Korrosionspotential und unter galvanostatischer Polarisation an flächigen, eingebetteten Proben (2D); Bestandteile zur Temperierung und Umwälzung des Elektrolyten sowie Bürette zur Wasserstoffmessung nicht dargestellt, vgl. [263].

Nach Befüllung der Korrosionszelle und Einstellung des Gleichgewichtszustands wird die Probe mit einer Scanrate von $\Delta\dot{U} = 0{,}8$ mV s^{-1} von $\eta = -250$ mV aus dem kathodischen bis +700 mV oder $i = 10$ mA cm^{-2} in den anodischen Bereich polarisiert. Die genutzten Versuchsparameter basieren auf Erfahrungswerten und decken sich mit der Literatur [193, 264]. Die Stromdichte-Potential-Kurven werden mittels der Software Echem Analyst (Version 7.9.0, Gamry Instruments Inc., Warminster, PA, USA) ausgewertet, wobei die Stromdichte durch den Quotienten aus dem gemessenen Strom und der korrodierten Probenoberfläche berechnet wird.

Die Oberfläche der zylindrischen Proben wird vor der eigentlichen Versuchsdurchführung gemessen, wohingegen der korrodierte Bereich der flächigen, eingebetteten Proben nach Versuchsende mittels Digitalmikroskop (Kapitel 4.5.1) gemessen wird. Durch den verwendeten Beschichtungsprozess für eine definierte Korrosion der Messlänge tritt kein Elektrolytkontakt außerhalb dieser auf. Zur Bestimmung der Korrosionsstromdichte i_{Korr} wird die Butler-Volmer-Gleichung angepasst und nur auf den kathodischen Ast angewandt. Dieses Vorgehen begründet sich die ausgeprägte Asymmetrie des kathodischen und anodischen Astes, sodass die gängige Anwendung der Gleichung nicht möglich ist [265]. Die anschließende Berechnung der Korrosionsrate erfolgt über das Faradaysche Gesetz.

4.2.2 Kurzzeit-Immersionsversuche an Flächen

Die Kurzzeit-Immersionsversuche an den eingebetteten, flächigen Proben werden zur Bestimmung des Zusammenhangs zwischen Korrosionsstromdichte bzw. Stromdichte unter GSP und der Korrosionsrate durchgeführt. Somit dienen sie der Auslegung der aufwendigeren Versuche an den zylindrischen Proben. Es wird der Prüfstand der PDP-Messungen aus Abbildung 4.2 genutzt, der jedoch um eine Bürette samt Auffangtrichter erweitert wird, sodass die Detektion des Wasserstoffs ermöglicht wird. Als Elektrolyt wird für die Versuche am freien Korrosionspotential das mMEM sowie unter GSP zusätzlich die 0,9%ige NaCl-Lösung verwendet, um den Einfluss des Elektrolyten auf das Korrosionsverhalten zu bestimmen.

Die Kurzzeit-Immersionsversuche am freien Korrosionspotential werden mit einer Immersionszeit von t = 48 h durchgeführt. Über die angebrachte Bürette wird manuell in regelmäßigen Abständen das Wasserstoffvolumen gemessen und über die nach Versuchsende mittels Digitalmikroskop (Kapitel 4.5.1) ausgemessene korrodierte Fläche in eine flächenspezifische Angabe umgerechnet. Die Korrosionsrate wird bei Einstellung einer konstanten Wasserstoffentwicklungsrate (HER, Hydrogen Evolution Rate) über die Steigung einer linearen Regressionsfunktion berechnet. Die Auslegung der Kurzzeit-Immersionsversuche unter GSP erfolgt auf Basis der Ergebnisse der PDP-Messungen (Kapitel 6.1.1). Es werden Stromdichten von $i = \{0{,}5; 1{,}0; 2{,}0; 20{,}0\}$ mA cm^{-2} genutzt, wobei die Immersionszeit im Vergleich zu den Versuchen am freien Korrosionspotential aufgrund der beschleunigten Korrosion deutlich herabgesetzt wird. Die Versuche werden bei Erreichung eines Wasserstoffvolumens von $V_{H2} \approx 1{,}0$ ml beendet, um einen vergleichbaren Korrosionszustand zwischen den unterschiedlichen Stromdichten zu erreichen. Da die Versuche Stromdichte-geregelt durchgeführt werden, wird die Fläche der Proben vor den Versuchen als konstant angenommen. Die nachträglichen Untersuchungen am Digitalmikroskop bestätigen diese Annahme.

Die Proben beider Versuchsstrategien werden nach der Korrosion mittels Lichtmikroskop zur Bewertung der makroskopischen Korrosionsmorphologie, mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) zur Bewertung der mikroskopischen Morphologie sowie mittels Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie und energiedispersiven Röntgenspektroskopie zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Korrosionsschicht (Kapitel 4.5) untersucht.

4.2.3 Immersionsversuche an Volumina

Die Kurzzeit- und Langzeit-Immersionsversuche an den zylindrischen Proben stellen den Hauptbestandteil bei der Entwicklung der *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode dar. Durch die Langzeit-Immersion am freien Korrosionspotential im mMEM bei 36,5 °C wird das Korrosionsverhalten der Magnesiumsysteme über eine Immersionszeit von 21 Tagen bestimmt. Hierbei zielen diese Untersuchungen nicht auf eine möglichst nahe Abbildung der *in vivo*-Situation ab, vielmehr soll ein zeitabhängiges Korrosionsverhalten mit einer möglichen Passivierung durch einen komplexen Elektrolyten erfasst werden, das anschließend durch die vereinfachte Kurzzeit-Immersion mit Anwendung der GSP in Korrosionsrate und -morphologie nachgebildet werden kann.

Langzeit-Immersionsversuche am freien Korrosionspotential

Die Langzeit-Immersionsversuche an den zylindrischen Proben werden zur Berechnung der zeitabhängigen Korrosionsraten sowie Charakterisierung der Korrosionsmorphologie durchgeführt. Es wird ein Vielkörper-Prüfstand (Abbildung 4.3) zur Immersion und Wasserstoffmessung von acht Proben genutzt. Die Proben werden über zwei Dichtringe seitlich in der Korrosionszelle angebracht und mittig ausgerichtet. Über jeder Probe befindet sich eine Bürette mit Auffangtrichter zur Wasserstoffmessung, die über den zweiteiligen Deckel mittig über den Proben ausgerichtet werden. Durch einen Trichterdurchmesser von 25 mm sowie der definierten Messlänge der Proben wird sichergestellt, dass das gesamte generierte Wasserstoffvolumen detektiert wird. Als Elektrolyt wird das in Kapitel 4.2 beschriebene mMEM genutzt. Die Versuche werden über eine Immersionszeit von $t = 21$ Tagen durchgeführt, wobei infolge der begrenzten Haltbarkeit sowie zur Verhinderung eines Anstiegs des pH-Werts der Elektrolyt alle zwei Tage ausgetauscht wird. Dafür werden alle Bestandteile des Prüfstands sowie die Proben mit destilliertem Wasser gespült, mit Ethanol gereinigt und anschließend getrocknet. Vor dem Wechsel des Elektrolyten wird mit dem pH-Meter SevenMulti (Mettler-Toledo GmbH, Gießen) der pH-Wert zur Bewertung einer Kontamination durch Mikroben oder einer ungewollten Passivierung durch Hydroxidionen gemessen.

Aufgrund der langen Immersionszeit werden die Beschichtungen mittels Acrylharzlack bei Bedarf erneuert, um sicherzustellen, dass durchgängig eine definierte Fläche vorliegt.

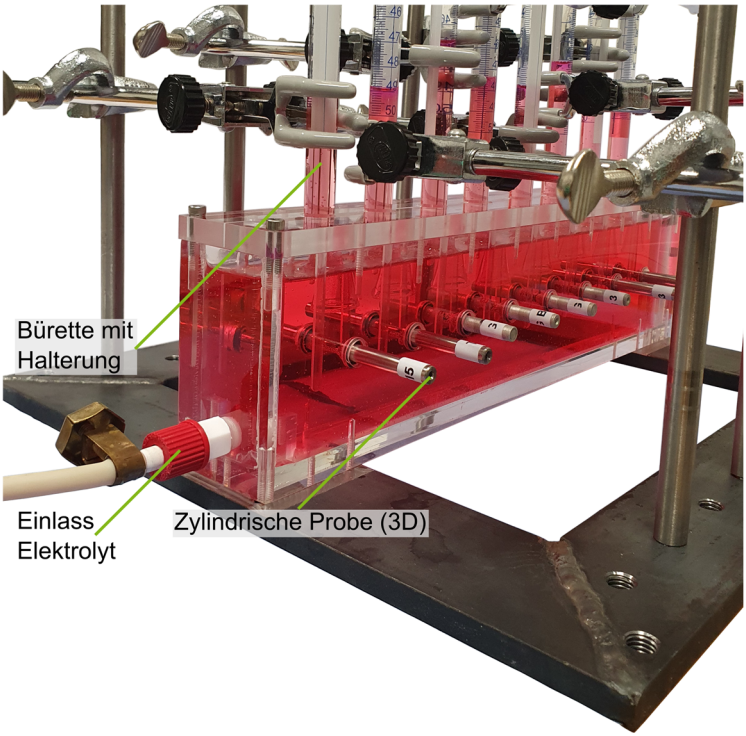

Abbildung 4.3: Vielkörper-Prüfstand zur Charakterisierung der Korrosionseigenschaften in Langzeit-Immersionsversuchen am freien Korrosionspotential an zylindrischen Proben (Volumina, 3D) mit Büretten zur Wasserstoffmessung; Bestandteile zur Temperierung und Umwälzung des Elektrolyten nicht dargestellt.

Um nicht nur den Probenzustand nach 21 Tagen Immersion bewerten zu können, werden nach sieben und 14 Tagen Proben entnommen und mittels Mikro-Computertomografie (µCT) hinsichtlich der makroskopischen Korrosionsmorphologie, mittels REM hinsichtlich der mikroskopischen Morphologie an Quer- und Längsschliffen (Kapitel 4.5) sowie mittels Laststeigerungsversuch (LSV) zur Abschätzung der Restermüdungsfestigkeit (Kapitel 4.3.1) charakterisiert. Als Referenz sowie zum Füllen nach der Probenentnahme werden Proben aus Titan-6Aluminium-4Vanadium (Meotec GmbH & Co. KG, Aachen) genutzt. Aufgrund der hohen

Korrosionsbeständigkeit mit Ausbildung einer stabilen Passivschicht wird davon ausgegangen, dass kein Wasserstoff entsteht [266].

Kurzzeit-Immersionsversuche unter galvanostatischer Polarisation

Die Anwendung der galvanostatischen Polarisation während der Kurzzeit-Immersionsversuche dient der Beschleunigung des Korrosionsverhaltens der Magnesiumsysteme. Der verwendete Prüfstand (Abbildung 4.4) fasst über zwei seitliche Dichtringe eine zylindrische Probe und ermöglicht über ein Eudiometer die Messung des Wasserstoffvolumens.

Da diese Versuche unter den gleichen Bedingungen wie die Korrosionsermüdungsversuche aus Kapitel 4.3.3 durchgeführt werden, werden die Korrosionszellen bis auf eine Bodenplatte analog gestaltet. Somit ist die Verwendung einer Bürette in dieser Konfiguration nicht möglich, da dies die Anbringung oberhalb der Probe voraussetzen würde und sich hier die Spannköpfe des elektromechanischen Prüfsystems befinden. Das Eudiometer ist am Luftraum oberhalb der Elektrolytoberfläche angeschlossen und bildet durch die Verwendung einer Sperrflüssigkeit ein geschlossenes System. Der während der Korrosion entstehende Wasserstoff steigt in diesen Luftraum und verdrängt die Flüssigkeit des Eudiometers in den Sperrbehälter. Durch die Verwendung eines 3-Elektroden-Systems wird die Polarisation der Proben ermöglicht, die durch die Ergebnisse in Kapitel 6.1.1 so ausgelegt wird, dass die Korrosionszustände von sieben, 14 bzw. 21 Tagen aus Kapitel 6.2.1 innerhalb von ein, zwei bzw. drei Tagen abgebildet werden. Somit entspricht die Immersionszeit t_{OCP} der Versuche am freien Korrosionspotential der simulierten Immersionszeit t_{Sim} der Versuche unter Anwendung der Kurzzeit-Prüfmethode. Analog zu den Langzeit-Immersionsversuchen werden nach jedem Versuchstag Proben entnommen und mittels µCT, REM und LSV charakterisiert. Aufgrund der hohen Korrosionsrate unter GSP sowie der einhergehenden hohen Konzentration an Hydroxidionen werden die Versuche nach jeweils einem Tag zum Elektrolytwechsel unterbrochen. Zur Kontrolle wird bei ausgewählten Versuchen der pH-Wert nach Beendigung eines Versuchstags gemessen.

Infolge der GSP kann an der Graphit-Gegenelektrode kathodischer Wasserstoff entstehen, der ebenfalls in den Luftraum über der Elektrolytoberfläche steigt und bei Verwendung eines Eudiometers nicht separiert werden kann. Um diese Separierung zu ermöglichen, wird für ausgewählte Kurzzeit-Immersionsversuche ein zweiter Prüfstand (Abbildung 4.5) genutzt. Dieser erlaubt über zwei Büretten die separate Messung oberhalb der zylindrischen Probe und der Graphit-Gegenelektrode. Durch die Verwendung des zweiteiligen Deckels wird die Ausrichtung der Büretten vorgenommen. Da sich die Gegenelektrode in einem Gewindestück befindet und die Detektion des gesamten kathodischen Wasserstoffvolumens nicht

gewährleistet werden kann, wird diese so weit abgeklebt, dass sich die freie Graphitoberfläche mittig unter dem Trichter der Bürette befindet und außerdem annähernd der Probenoberfläche entspricht.

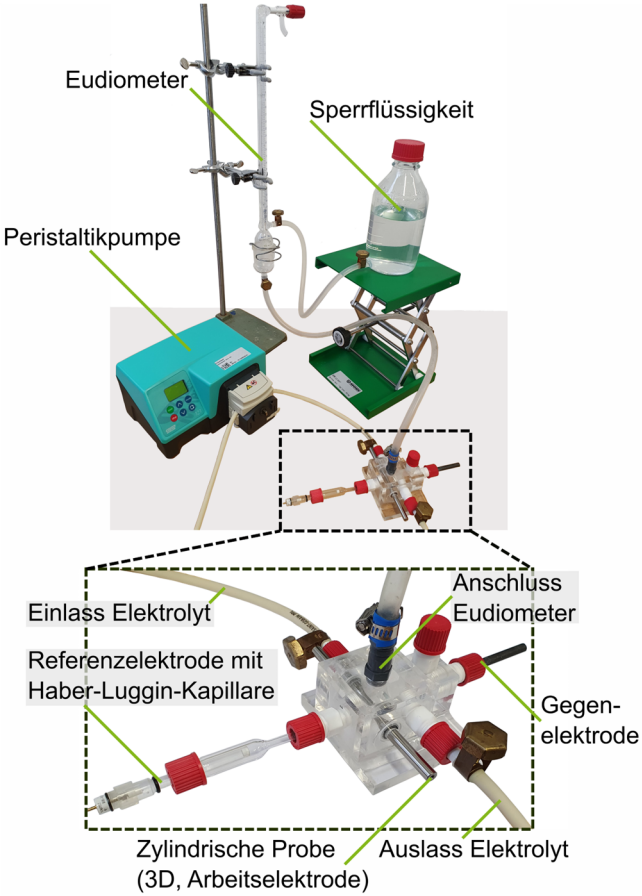

Abbildung 4.4: Prüfstand zur Charakterisierung der Kurzzeit-Korrosionseigenschaften in potentiodynamischen Polarisationsmessungen und Kurzzeit-Immersionsversuchen unter galvanostatischer Polarisation an zylindrischen Proben (Volumina, 3D) mit Eudiometer zur Wasserstoffmessung; Bestandteile zur Temperierung des Elektrolyten nicht dargestellt, vgl. [267].

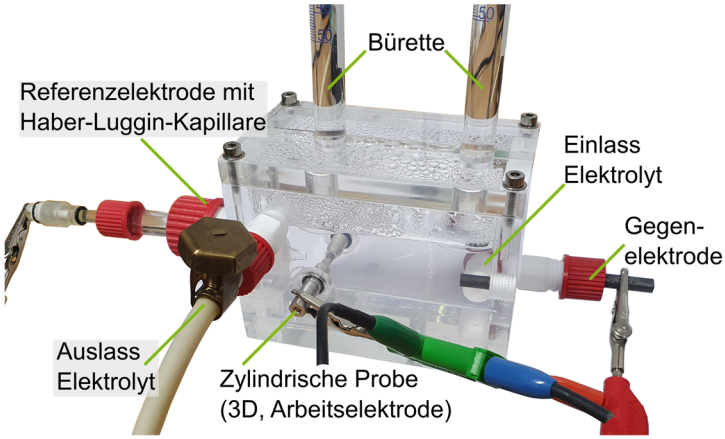

Abbildung 4.5: Prüfstand zur Charakterisierung der Kurzzeit-Korrosionseigenschaften in potentiodynamischen Polarisationsmessungen und Kurzzeit-Immersionsversuchen unter galvanostatischer Polarisation an zylindrischen Proben (Volumina, 3D) mit Büretten zur Wasserstoffmessung an der Arbeits- und Gegenelektrode; Bestandteile zur Temperierung und Umwälzung des Elektrolyten nicht dargestellt.

4.3 (Korrosions-) Ermüdungsuntersuchungen

Die Durchführung der (Korrosions-) Ermüdungsversuche dient der Bestimmung der (Korrosions-) Ermüdungsfestigkeit und dem mechanismenbasierten Verständnis der ablaufenden Schädigungsmechanismen der unterschiedlichen Belastungskollektive. Unabhängig von einer überlagerten korrosiven Belastung bezieht sich die Ermüdungsfestigkeit in dieser Arbeit immer auf eine Grenzlastspielzahl von $N_{Grenz} = 2 \cdot 10^6$. Dabei werden Laststeigerungsversuche genutzt, um den Bereich der (Rest-) Ermüdungsfestigkeiten abzuschätzen und somit die nachfolgenden Versuche auszulegen. Weiterhin erfolgt auf dieser Basis ein Screening der mittels galvanostatischer Polarisation korrodierten Proben. Die Einstufenversuche (ESV) an Luft sowie unter korrosiver Überlagerung am freien Korrosionspotential und unter galvanostatischer Polarisation werden lediglich im High Cycle Fatigue (HCF)-Bereich durchgeführt, da dies den Anwendungsfall im menschlichen Körper widerspiegelt. Alle (Korrosions-) Ermüdungsversuche werden an dem elektromechanischen Prüfsystem ElectroPuls E3000 ($F_{max} = 3000$ N, Instron, Norwood, MA, USA) mit einem Spannungsverhältnis $R = -1$ durchgeführt. Die Messgenauigkeit des Prüfsystems in Bezug auf die Kraft entspricht der Klasse 0,5 (DIN EN ISO 7500-1 [268]) sowie in Bezug auf den Weg der Klasse 0,2 (DIN EN

ISO 9513 [269]). Die Einstellung und Steuerung aller Prüfparameter findet über die Prüfsoftware WaveMatrix2 (Version 2.0, Instron, Norwood, MA, USA) statt. Über diese Software erfolgt ebenfalls die Ausgabe der Regel- und Messgrößen nach Versuchsende in Form einer CSV-Datei.

4.3.1 Laststeigerungsversuche an Luft

Die LSV werden zur Abschätzung der (Rest-) Ermüdungsfestigkeit der Magnesiumsysteme im Ausgangszustand sowie nach Vorkorrosion und damit zur Auslegung der Korrosionsermüdungsversuche genutzt. Zur Verhinderung spontaner zyklischer Ent- und Verfestigung wird eine kontinuierliche Erhöhung der Spannungsamplitude von $d\sigma_a/dN = 10\ MPa/10^4$ gewählt [270]. Die am freien Korrosionspotential bzw. unter galvanostatischer Polarisation vorkorrodierten Proben werden ab einer Startspannungsamplitude von $\sigma_{a,start} = 10\ MPa$ geprüft, wohingegen der Ausgangszustand zur Zeiteinsparung bei 50 MPa startet. Es wird jeweils eine Frequenz von f = 10 Hz genutzt. Zur Detektion der Materialreaktion während der Belastung werden ein Extensometer mit einer Messlänge von $l_0 = 10\ mm$ und die Thermografiekamera thermoIMAGER TIM 400/450 (Micro-Epsilon Messtechnik GmbH & Co. KG, Ortenburg) verwendet (Abbildung 4.6). Mittels Extensometer werden die Spannung-Totaldehnung-Hysteresen aufgezeichnet und über ein am Lehrstuhl für Werkstoffprüftechnik entwickeltes, webbasiertes Programm (Programmiersprache C-Sharp) die plastische Dehnungsamplitude $\varepsilon_{a,p}$ und die Verlustenergiedichte w_L bestimmt. Durch die Thermografiekamera wird die Temperaturänderung ΔT infolge der eingebrachten Schädigung und dissipierten Energie detektiert. Die Proben werden mit einem mattschwarzen Sprühlack beschichtet, sodass der Emissionsgrad als 1 angenommen werden kann. Um einen Einfluss äußerer Strahlungsquellen zu verhindern, wird auf der entgegengesetzten Seite der Kamera eine schwarze Abdeckung angebracht. Temperaturschwankungen im Labor werden über die Verwendung einer Referenzprobe, die am unteren Spannkopf mit vergleichbarer Höhenposition und Beschichtung angebracht wird, berücksichtigt. Die Auswertung der Messgrößen erfolgt in Anlehnung an Ebel-Wolf et al. [270] über die Bildung der ersten Ableitung nach der Lastspielzahl. Um den Einfluss geringer Schwankungen der Messgrößen zu minimieren, werden die Kurven zuvor über exponentielle Regressionen angenähert. Der Übergang vom linearen in einen exponentiellen Anstieg wird zur Abschätzung der (Rest-) Ermüdungsfestigkeit genutzt.

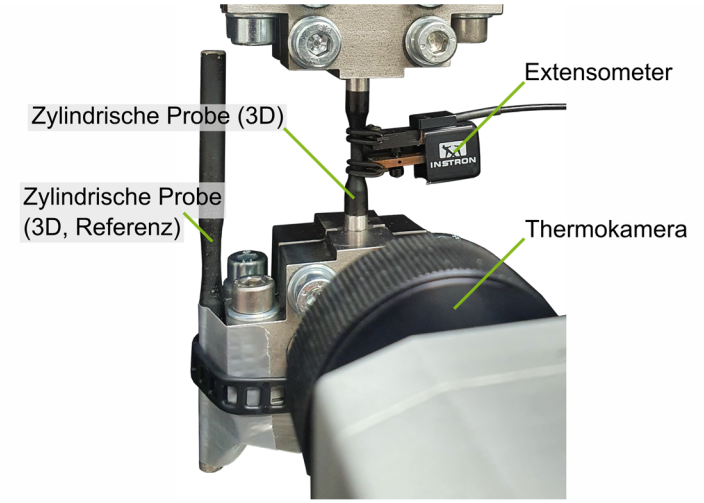

Abbildung 4.6: Prüfstand zur Charakterisierung der Ermüdungseigenschaften in Laststeigerungs- und Einstufenversuchen an zylindrischen Proben (Volumina, 3D) mit Extensometer zur Dehnungs- und Thermokamera zur Temperaturmessung.

4.3.2 Einstufenversuche an Luft

Die Einstufenversuche an Luft dienen als Referenz für die Korrosionsermüdungsversuche und bestimmen damit den Ausgangszustand der Proben. Die Versuche werden bei einer Frequenz von f = 10 Hz durchgeführt. Zur Beurteilung der Ent- und Verfestigungsvorgänge wird ein Extensometer mit einer Messlänge von l_0 = 10 mm an den Proben appliziert. Die Auslegung der Spannungsamplituden erfolgt auf Basis der Ergebnisse der LSV aus Kapitel 6.2.3.

4.3.3 Einstufenversuche im Elektrolyten

Die Korrosionsermüdungsversuche am freien Korrosionspotential und unter galvanostatischer Polarisation werden am Prüfstand nach Abbildung 4.7 durchgeführt. Dabei dient der Vergleich der beiden Versuchsstrategien der Bewertung und Validierung der *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode durch Bestimmung und Abgleich der jeweiligen Korrosionsermüdungsfestigkeiten. Es wird die Korrosionszelle sowie die generelle Versuchsanordnung aus Kapitel 4.2.3 genutzt. Da durch das geschlossene System der Korrosionszelle keine taktile Dehnungsmessung an der Messlänge möglich ist, wird ein Extensometer über Verlängerungsstücke außerhalb der Korrosionszelle angebracht. Die Messlänge beläuft sich auf l_0 = 62,5 mm

und erfordert eine Linearisierung des Extensometers unter Anwendung einer Messschraube.

Am freien Korrosionspotential

Die Einstufenversuche werden im mMEM (36,5 °C) am freien Korrosionspotential zur Bestimmung der Korrosionsermüdungsfestigkeit durchgeführt. Analog zu Kapitel 4.2.3 wird der Elektrolyt nach jeweils zwei Tagen ausgetauscht, sodass die Versuche intermittierend durchgeführt werden müssen. Die maximalen Immersionszeiten betragen zwei und vier Tage, wobei sich die Frequenzen mit der konstanten Grenzlastspielzahl nach Tabelle 4.2 ergeben. Mit der maximalen Immersionszeit von vier Tagen liegt eine Überschneidung mit den Korrosionsermüdungsversuchen unter Anwendung der Kurzzeit-Prüfmethode zur direkten Vergleichbarkeit vor. Die Wahl einer Überschneidung bei t_{max} = 4 Tage = t_{Sim} begründet sich durch einen Kompromiss zwischen einer möglichst langen Immersionszeit am freien Korrosionspotential ohne einen überproportionalen Versuchsaufwand sowie einer technisch umsetzbaren Frequenz für die verkürzten Versuche unter GSP. Dabei muss bei einer Immersionszeit von vier Tagen am freien Korrosionspotential der Elektrolyt nur zweimal ausgetauscht werden. Für eine maximale Immersionszeit unter GSP von t_{max} = 4/7 Tage ≈ 13,7 h (t_{Sim} = 4 Tage) liegt eine Frequenz von 40,51 Hz vor, die technisch umsetzbar ist. Die längeren Immersionszeiten von sieben, 14 und 21 Tagen werden in den Einstufenversuchen aufgrund des enormen Versuchsaufwands nicht genutzt. Neben dem Extensometer wird das 3-Elektroden-System samt Potentiostat zur Detektion des Potentials zur Bewertung des Materialverhaltens genutzt.

Tabelle 4.2: Übersicht der maximalen Immersionszeit, der Frequenz und der Anzahl der Elektrolytwechsel der Korrosionsermüdungsversuche bei einer konstanten Grenzlastspielzahl von $2 \cdot 10^6$, *zwei Elektrolytwechsel unter galvanostatischer Polarisation.

Max. Immersionszeit t_{max} [Tage]	4/7	1	2		3	4
Frequenz f [Hz]	40,51	23,15	11,57		7,72	5,79
Anzahl Elektrolytwechsel	1	1	1	2*	3	2

Unter galvanostatischer Polarisation

Die Einstufenversuche unter galvanostatischer Polarisation im Rahmen der *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode dienen der Bestimmung der Korrosionsermüdungsfestigkeit mit beschleunigter Korrosion und damit der Validierung eben dieser.

Bei Nachbildung des jeweiligen korrosiven Abtrags und unter Annahme einer vergleichbaren Korrosionsmorphologie zwischen den Versuchen am freien Korrosionspotential und unter GSP ist von einer vergleichbaren Korrosionsermüdungsfestigkeit auszugehen. Daher werden die ESV analog zu Kapitel 4.2.3 mit variierenden Stromdichten zur Nachbildung des korrosiven Abtrags aus Kapitel 6.2.1 durchgeführt. Analog zu Kapitel 4.2.3 wird der Elektrolyt nach jeweils einem Tag ausgetauscht, sodass es zu einer intermittierenden Versuchsführung kommt. Die verkürzten Versuchszeiten betragen 4/7, ein, zwei bzw. drei Tage und simulieren damit vier, sieben, 14 bzw. 21 Tage Immersionszeit am freien Korrosionspotential. Die Grenzlastspielzahl wird bei $2 \cdot 10^6$ gehalten, sodass die Frequenzen entsprechend der Immersionszeit variiert werden (Tabelle 4.2). Analog zu den Versuchen am freien Korrosionspotential wird außerhalb der Korrosionszelle ein Extensometer genutzt. Das 3-Elektroden-System wird zur Steuerung der Stromdichte als Regelgröße angewandt, wobei sich im Regelkreis das Potential indirekt als Messgröße ergibt. Bei ausgewählten Versuchen wird analog zu Kapitel 4.2.3 das Eudiometer zur Messung des Wasserstoffvolumens genutzt.

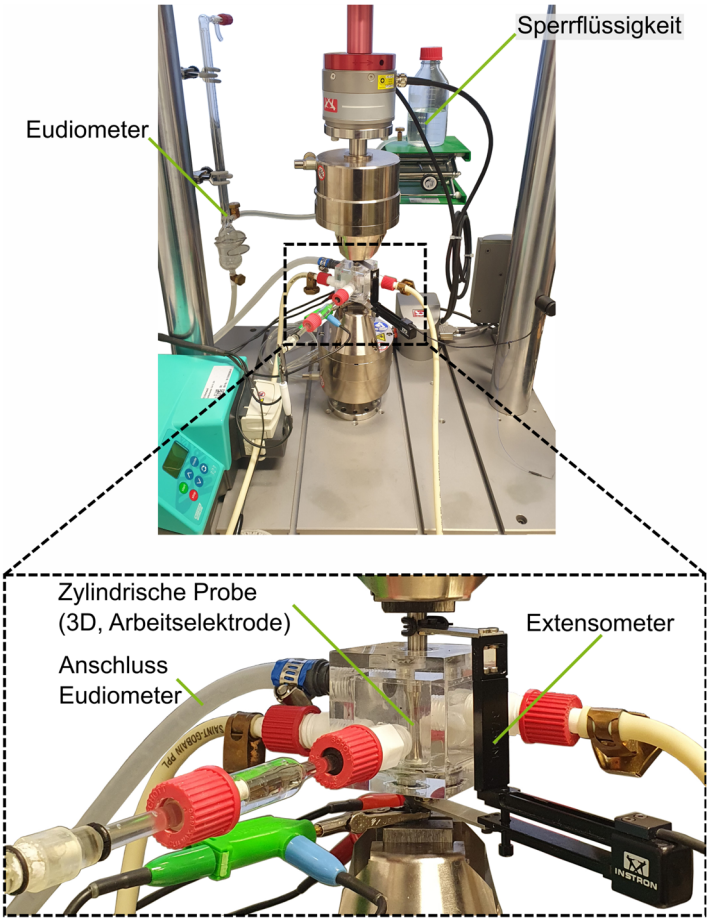

Abbildung 4.7: Prüfstand zur Charakterisierung der Korrosionsermüdungseigenschaften in Einstufenversuchen am freien Korrosionspotential und unter galvanostatischer Polarisation an zylindrischen Proben (Volumina, 3D) mit Eudiometer zur Wasserstoffmessung; Bestandteile zur Temperierung des Elektrolyten nicht dargestellt.

4.4 Etablierung der Wasserstoffmethode[18]

Um eine reproduzierbare Messung des bei der Korrosion entstehenden Wasserstoffs zu gewährleisten, werden für die vier verwendeten Prüfstände äußere und innere Einflussgrößen bestimmt, mathematisch angenähert und die Prüfstände somit kalibriert. Betrachtet werden hierbei die Umgebungstemperatur, der Luftdruck, der pH-Wert des Elektrolyten und der generelle Einfluss des Prüfstands. Exemplarisch wird das Vorgehen am Prüfstand aus Kapitel 4.2.3 (Kurzzeit-Immersion) vorgestellt. Nach Bestimmung der Einflussgrößen werden diese separiert und jeweils Korrekturfunktionen bestimmt, sodass durch Messung der Einflussgrößen während der eigentlichen Korrosions- und Korrosionsermüdungsversuche die Einflüsse herausgerechnet und lediglich das Wasserstoffvolumen bestimmt werden kann. Dafür werden die Prüfstände mit einer Referenzprobe aus Titan-6Aluminium-4Vanadium (Meotec GmbH & Co. KG, Aachen), das mit einem ausgeprägten Passivierungsverhalten eine hohe Korrosionsbeständigkeit aufweist [266], bestückt. Durch die Verwendung von destilliertem Wasser als Elektrolyt wird die Wahrscheinlichkeit eines korrosiven Angriffes und der Entstehung von Wasserstoff zusätzlich minimiert. Zur Vergleichbarkeit werden die gleiche Probengeometrie und Oberflächenbeschaffenheit aus Kapitel 4.1 verwendet. Die Berücksichtigung der Einflussgrößen ist notwendig, da die Versuche aufgrund der allgemeinen Versuchsstrategie mit einem vereinfachten Vorgehen nicht in einem Inkubator bei konstanter Temperatur und Druck durchgeführt werden.

4.4.1 Luftdruck- und Temperatureinfluss

Zur Separierung der Einflussgrößen wird der Prüfstand schrittweise um die jeweiligen Bestandteile erweitert. Durch das schrittweise Vorgehen können mögliche Leckagen an einzelnen Bestandteilen unmittelbar bestimmt werden. Zunächst wird lediglich die Korrosionszelle mit Anbringung des Eudiometers und somit ohne angeschlossene Schläuche zur Temperierung und Umwälzung des Elektrolyten verwendet. Die Temperatur entspricht aufgrund der ausbleibenden Temperierung annähernd der Raumtemperatur, die während der Kalibrierversuche gemessen wird. Die Anschlüsse der Korrosionszelle für die Elektrolytzufuhr und -abfuhr sowie des 3-Elektroden-Systems werden über Verschlusskappen verschlossen. Die Erweiterung erfolgt in den nächsten Schritten um das 3-Elektroyen-System, die Schlauchstücke sowie das Elektrolytreservoir und das Pumpensystem. Durch die Verwendung einer Peristaltikpumpe schwankt der Füllstand in der Korrosionszelle und damit im Eudiometer mit konstanter Amplitude. Da diese

[18] Inhalte dieses Kapitels basieren zum Teil auf der studentischen Arbeit [261].

Schwankungen ausschließlich auf die Elektrolytzufuhr und -abfuhr und nicht auf die Wasserstoffentwicklung zurückzuführen sind, wird der Mittelwert zwischen Maximum und Minimum des Füllstands zur weiteren Auswertung genutzt. Neben der Umgebungstemperatur wird der Luftdruck über das Handmessgerät Testo 511 (Testo SE & Co. KGaA, Lenzkirch) detektiert. Um die Einflüsse der einzelnen Prüfstandbestandteile separieren zu können, wird das Vorgehen mit jeder Erweiterung wiederholt. Da der Luftdruck deutlich größeren Schwankungen unterliegt als die Umgebungstemperatur, wird in Abbildung 4.8 zunächst der Zusammenhang zwischen der Füllstandänderung Δh und der Luftdruckänderung Δp_L betrachtet. Das Diagramm beinhaltet alle Daten der einzelnen Prüfstanderweiterungen. Es zeigt sich, dass ein linearer Zusammenhang mit negativer Steigung zwischen den beiden Messgrößen vorliegt. Durch lineare Regression wird der mathematische Zusammenhang (Gleichung (4.1) mit einem Korrelationskoeffizienten nach Pearson von $r = -0{,}88$ aufgestellt. Zur weiteren Betrachtung unter Ausschluss eines Temperatureinflusses werden die Datenpunkte mit einer konstanten Temperatur markiert. Es zeigt sich, dass diese mittig innerhalb der übergeordneten Datenmenge liegen und bei weiterer linearer Regression die annähernd gleiche Steigung (0,141) mit einem erhöhten Korrelationskoeffizienten von -0,92 aufweisen. Weiterhin ist zu erkennen, dass zwischen den Datenpunkten der unterschiedlichen Prüfstanderweiterungen keine signifikanten Unterschiede vorhanden sind, sodass ein Einfluss ausgeschlossen wird. Der Einfluss des Luftdrucks wird auf die Gewichtskraft der Luftsäule, die auf die Wasseroberfläche der Sperrflüssigkeit wirkt und den Füllstand innerhalb des Eudiometers ändert, zurückgeführt. Dies geht ebenfalls einher mit dem nicht vorhandenen Einfluss der einzelnen Prüfstandelemente, da diese die Wasseroberfläche der Sperrflüssigkeit nicht beeinflussen. Durch Detektion der Luftdruckänderung während der Immersionsversuche kann über die Steigung aus Gleichung (4.1) der Einfluss herausgerechnet werden.

Da es kaum Datenpaare mit einem konstanten Luftdruck gibt, wird die gleiche Datenmenge genutzt, um den Temperatureinfluss zu bestimmen. Hierfür wird über die Luftdruckänderung und die zuvor bestimmte Geradensteigung der Einfluss des Luftdrucks herausgerechnet. Die entsprechenden Datenpunkte werden in Abbildung 4.9 a) mit der Füllstandänderung über der Temperaturänderung ΔT aufgetragen. Der Zusammenhang der beiden Messgrößen ist linear und wird durch Regression mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0{,}87$ über Gleichung (4.2) beschrieben. Zurückgeführt wird der Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit des Gasvolumens, das mit steigender Temperatur ansteigt und die Sperrflüssigkeit, die sich aufgrund der Inkompressibilität des Wassers nicht ausdehnt [271], verdrängt. Auch dieser Zusammenhang ist unabhängig von den Prüfstandelementen. Im Vergleich zum Luftdruckeinfluss ist die Steigung des Temperatureinflusses deutlich höher, jedoch unterliegt die Umgebungstemperatur geringeren Schwankungen.

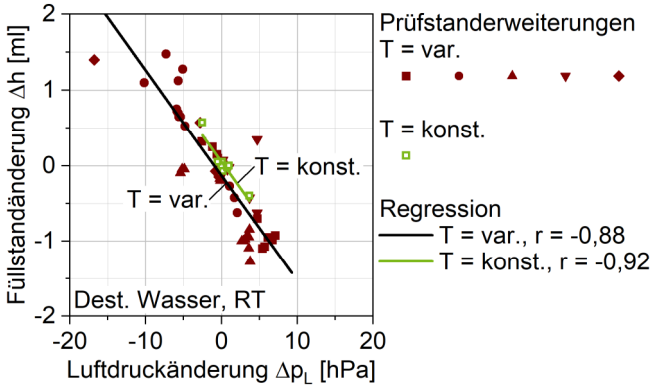

Abbildung 4.8: Änderung des Füllstands in Abhängigkeit des Luftdrucks unter Berücksichtigung der Prüfstanderweiterungen und der Umgebungstemperatur T für destilliertes Wasser bei Raumtemperatur (RT).

$$\Delta h = -0{,}130 - 0{,}139 \cdot \Delta p_L \tag{4.1}$$

$$\Delta h = -0{,}392 + 1{,}126 \cdot \Delta T \tag{4.2}$$

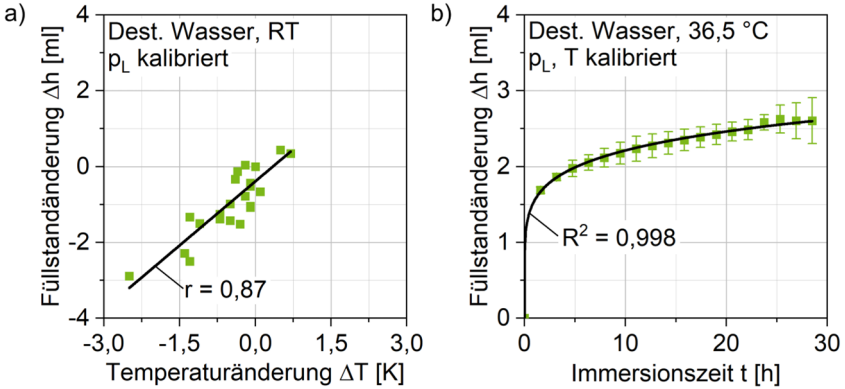

Abbildung 4.9: Änderung des Füllstands in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur unter Kalibrierung des Luftdruckeinflusses p_L für destilliertes Wasser bei Raumtemperatur (RT) (a), der Immersionszeit unter Kalibrierung des Luftdruck- und Umgebungstemperatureinflusses für destilliertes Wasser bei einer Temperatur von 36,5 °C (b).

4.4.2 Prüfstandeinfluss

Die Kalibrierversuche wurden über einen Zeitraum von mehreren Tagen durchgeführt, dabei konnte kein genereller Zeiteinfluss festgestellt werden. Um einen allgemeinen Einfluss des gesamten Prüfstands auszuschließen, werden Immersionsversuche mit einer Referenzprobe (Titan-6Aluminium-4Vanadium) über 28,5 Stunden durchgeführt. Durch diese Immersionszeit können die Ergebnisse für die späteren Versuche an den Magnesiumsystemen mit einer Immersionszeit von 24 Stunden sowie Zeit zur Einstellung des Ruhepotentials berücksichtigt werden. Während der Immersion werden der Luftdruck und die Umgebungstemperatur gemessen und die Ergebnisse über Gleichung (4.1) und (4.2) kalibriert.

Die Ergebnisse sind mit der Füllstandänderung über der Immersionszeit in Abbildung 4.9 b) dargestellt. Zu Beginn ($0{,}0\ \text{h} \leq t < 1{,}6\ \text{h}$) kommt es zu einem abrupten Anstieg des Füllstands, der anschließend in einen Sättigungszustand übergeht und sich mit zunehmender Immersionszeit nur noch geringfügig ändert. Da die abrupte Füllstandänderung zu Beginn nicht von der eigentlichen Wasserstoffentwicklung zu separieren ist, werden die Immersionsversuche unter GSP erst nach zwei Stunden gestartet. Dieser Zeitraum deckt sich annähernd mit der Einstellung des Ruhepotentials und ist bei Berücksichtigung der hohen Wasserstoffentwicklung unter GSP vernachlässigbar. Aufgrund der nachfolgend geringeren Steigung ist eine Berücksichtigung des Prüfstandeinflusses über Gleichung (4.3) umsetzbar.

$$\Delta h = 0{,}827 \cdot t^{0{,}154} \tag{4.3}$$

Zur Validierung des Vorgehens zeigt Abbildung 4.10 a) die Füllstandänderung über der Immersionszeit eines Vorversuchs mit der Mg-Legierung ME20 (2,0 Gew.-% Mangan, < 0,5 Gew.-% RE) in 0,9%iger NaCl-Lösung (ohne Temperierung) unter galvanostatischer Polarisation bei einer Stromdichte von $i = 1{,}05\ \text{mA cm}^{-2}$ mit und ohne Anwendung der Kalibrierfunktionen. Auf Basis der Literatur ist bekannt, dass bei konstanter Stromdichte eine konstante Wasserstoffentwicklungsrate vorliegt, die aufgrund der zeitverzögerten Erfassung meistens auf einen progressiven Verlauf folgt [201, 203]. Dies ist für die Kurve ohne Anwendung der Kalibrierfunktionen nicht der Fall, generell sind zwei lineare Trends erkennbar, deren Extrapolationen sich jedoch nicht schneiden. Nach Anwendung der Kalibrierung ist der unstetige Verlauf mit variierenden Steigungen nicht mehr erkennbar, es ergibt sich der beschriebene progressive und anschließend lineare Verlauf, der durch eine zweite Probe bestätigt wird. Dabei ist zu erwähnen, dass bei der ersten Probe hohe Schwankungen des Luftdrucks von 8,2 hPa vorlagen. Die Probe, die zur Validierung genutzt wurde, unterlag deutlich

geringeren Schwankungen. Insgesamt wird auf dieser Basis von einer erfolgreichen Kalibrierung ausgegangen wird, sodass im Folgenden die detektierte und kalibrierte Füllstandänderung als Wasserstoffvolumen bezeichnet wird.

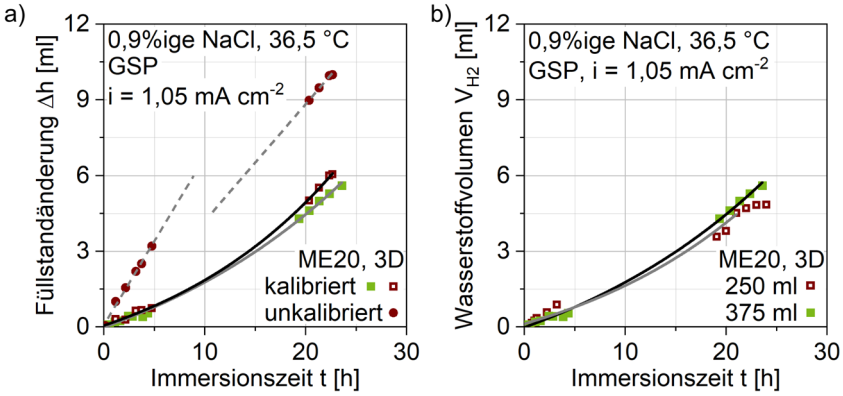

Abbildung 4.10: Änderung des Füllstands (a) und des Wasserstoffvolumens (b) in Abhängigkeit der Immersionszeit für zylindrische Proben (Volumina, 3D) der Mg-Legierung ME20 in 0,9%iger NaCl-Lösung bei 36,5 °C für eine Stromdichte von 1,05 mA cm^{-2}: mit und ohne Anwendung der Kalibrierung (a), für Elektrolytvolumina von 250 und 375 ml (b).

4.4.3 pH-Wert-Einfluss

Nach der chemischen Reaktionsgleichung der Magnesiumkorrosion (Gleichung (3.4) entstehen neben Wasserstoff ebenfalls Hydroxidionen, über deren Konzentration (pro Volumeneinheit) und dem Autoprotolysegleichgewicht der pH-Wert berechnet werden kann. Dabei passiviert Magnesium ab einem pH-Wert von ca. 11,5, wobei die Korrosionsrate bereits ab pH ≈ 8,5 durch eine erhöhte Stabilität der Korrosionsschicht abnehmen kann (Kapitel 3.3). Da für die Entwicklung der *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode von einer konstanten Korrosionsrate bei konstanter Stromdichte ausgegangen wird, muss der Einfluss des pH-Werts ausgeschlossen werden. Generell wird durch die definierte Korrosionsrate ebenfalls die Menge an Hydroxidionen definiert, sodass der pH-Wert lediglich über das Elektrolytvolumen angepasst werden kann. Daher wird mit einer Referenzprobe der Mg-Legierung ME20 mit einer Stromdichte von i = 1,05 mA cm^{-2} das Passivierungsverhalten durch Betrachtung der Wasserstoffentwicklung für unterschiedliche Elektrolytvolumina untersucht. Die Stromdichte entspricht dem Maximalwert der späteren Versuchsreihe an WE43. Das Vorgehen während der Immersionsversuche sowie die Auswertung wird analog zu Kapitel 4.2.3 und 4.4.2 gewählt, sodass andere Einflussgrößen ausgeschlossen werden können.

In Abbildung 4.10 b) ist beispielhaft für ein Elektrolytvolumen von 250 und 375 ml die Wasserstoffentwicklung über der Immersionszeit dargestellt. Für beide Volumina gehen die Kurven nach einem progressiven Anstieg zu Beginn in einen linearen Anstieg mit vergleichbarer Steigung über. Für das geringere Volumen kommt es für $t \geq 21$ h zum Erliegen der Wasserstoffentwicklung, sodass sich die Kurve abrupt sättigt und nicht weiter ansteigt. Für das größere Volumen tritt dieser Effekt nicht auf, sodass die Steigung des linearen Bereichs konstant bleibt. Dementsprechend wird für die Kurzzeit-Immersionsversuche unter GSP (Kapitel 4.2.3) ein Volumen von 375 ml gewählt.

4.5 Makro- und mikrostrukturelle Analytik

Die makro- und mikrostrukturelle Analytik zielt auf die Generierung eines tiefgreifenden Verständnisses zwischen der jeweiligen Mikrostruktur, deren Abhängigkeit vom Herstellungsprozess und der Korrelation mit den Korrosions-, Ermüdungs- und Korrosionsermüdungseigenschaften ab. Die Zusammenhänge werden wiederum genutzt, um die zu entwickelnde *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode erkenntnisbasiert anzupassen und zu validieren.

Neben der Charakterisierung des Ausgangszustands der beiden Mg-Legierungen sowie der PEO-Modifikation werden schwerpunktmäßig die Korrosionsmorphologie unter singulärer korrosiver und unter überlagert mechanisch-korrosiver Belastung untersucht. Hierbei gilt es, jeweils die korrosive Schädigung mit und ohne Anwendung der Kurzzeit-Prüfmethode abzugleichen. Dafür muss diese qualitativ und quantitativ in geometrischer Ausprägung sowie in chemischer Zusammensetzung bestimmt und anschließend mit dem Ausgangszustand korreliert werden. Ein Fokus wird auf die quantitative Beschreibung der rissauslösenden Defekte sowohl zwei- als auch dreidimensional gelegt, sodass die Kurzzeit-Prüfmethode abschließend auf dieser Basis validiert werden kann.

4.5.1 Licht- und Rasterelektronenmikroskopie

Die mikrostrukturelle Charakterisierung der Quer- und Längsschliffe des Ausgangsmaterials sowie nach Korrosion- und Korrosionsermüdung erfolgt am Lichtmikroskop Axio Imager M1m (Carl Zeiss AG, Oberkochen) und am Digitalmikroskop VHX-7000 (Keyence Corporation, Osaka, Japan). Die Untersuchungen am Lichtmikroskop fokussieren sich auf die Verteilung der Korngrenzen und die Bestimmung der Korngröße in Abhängigkeit der Extrusionsrichtung bei geätzten Proben. Die Korngröße wird nach DIN EN ISO 643 [272] im Linienschnittverfahren über die Imaging Software (Version 3.0.918.0, PixelFerber, Berlin) bestimmt.

Dies erfolgt über zehn Linienschnitte sowie deren Schnittpunkte mit den Korngrenzen. Die makroskopische Betrachtung der Korrosionsmorphologie flächiger, eingebetteter Proben erfolgt ebenfalls am Lichtmikroskop, wohingegen Flächenmessungen am Digitalmikroskop vorgenommen werden.

Tiefergreifende Analysen werden mit dem Rasterelektronenmikroskop Mira 3 XMU (Tescan GmbH, Dortmund) sowie dem Focused Ion Beam-Rasterelektronenmikroskop (FIB-REM) Crossbeam XB 550L[19] (Carl Zeiss AG, Oberkochen) durchgeführt. Zur elementaren Analyse verfügen beide Systeme über einen Detektor zur energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy). In Abhängigkeit des Systems und der zu untersuchenden Proben variiert die Beschleunigungsspannung im Bereich zwischen 5 und 20 kV sowie der Arbeitsabstand zwischen 2 und 20 mm, wobei ein Großteil der Untersuchungen bei 15 kV und 12 mm durchgeführt werden. Die REM-Untersuchungen werden zur mikrostrukturellen Charakterisierung des Ausgangszustands, der Korrosionsmorphologie unterschiedlicher mechanisch-korrosiver Belastungskollektive und der Bruchflächen nach (Korrosions-) Ermüdungsbelastung genutzt. Die Ausmessung der Fläche rissauslösender Defekte anhand der REM-Aufnahmen erfolgt nachträglich durch das Bildbearbeitungs- und Bildverarbeitungsprogramm ImageJ (Version 1.53k, National Institutes of Health, Bethesda, MD, USA). Hierbei wird die tatsächliche äußere Kontur des Defekts zur Definition der Fläche A (bzw. area) genutzt. Weiterhin werden die Kriterien nach Gleichung (3.20) und (3.21) angewandt, sodass für jeden Defekt der Abstand s_R zur Probenoberfläche und zu einem angrenzenden Defekt s_N gemessen wird und ggf. die Fläche zwischen Defekt und Oberfläche bzw. zwischen zwei Defekten zur Bestimmung von $\sqrt{area}$ berücksichtigt wird. Auf dieser Basis wird ebenfalls der Geometriefaktor Y als 0,65 (Oberflächendefekt) bzw. 0,50 (interner Defekt) angenommen. Die anschließende Berechnung des zyklischen Spannungsintensitätsfaktors ΔK_I erfolgt über Gleichung (3.19).

4.5.2 Rasterkraftmikroskopie

Zur quantitativen Bestimmung der Topografie und qualitativen Bestimmung der Kontaktpotential-Differenz sowie der gekoppelten mikrostrukturellen Analyse mittels REM und elementaren Analyse mittels EDX wird ein Rasterkraftmikroskop (AFM, Atomic Force Microscope) im zuvor erwähnten FIB-REM einge-

[19] Danksagung an die DFG für das Forschungsgroßgerät Projekt-Nr. 386509496.

bracht. Da es sich bei der kombinierten Topografie- und Kontaktpotential-Messung um ein komplexes Analyseverfahren handelt, werden nachfolgend die theoretischen Grundlagen des Messprinzips erläutert.

Bei der kombinierten Messung der Topografie mittels AFM steht eine nanoskopische Messspitze, die an einem sog. Cantilever befestigt ist, in direktem mechanischem Kontakt mit der zu untersuchenden Probenoberfläche und wird zeilenförmig in einem Raster über diese bewegt. In Abhängigkeit der Topografie kommt es zu einer Biegung des Cantilevers, die üblicherweise über einen Laser und eine Photodiode optisch oder durch Piezoelemente elektrisch gemessen wird und damit die zwischen der Messspitze und der Oberfläche wirkenden Kräfte quantifiziert (Abbildung 4.11). Je nach Art und Ausprägung dieser Kräfte können pro Messpunkt unterschiedliche Charakteristika ausgewertet werden, wobei die Auflösung maßgeblich durch den Radius der Messspitze bestimmt wird. Bei einer kombinierten Messung erfolgt zuerst die Topografie- und anschließend die Kontaktpotential-Messung [273, 274].

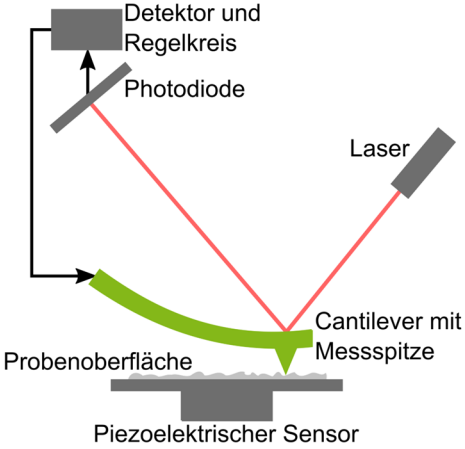

Abbildung 4.11: Schematische Darstellung des Messprinzips eines Rasterkraftmikroskops bei der Ausmessung der Topografie, angelehnt an [275].

Bei der Raster-Kelvin-Mikroskopie (KPFM, Kelvin Probe Force Microscopy) erfolgt in einem definierten Abstand eine zweite Messung entlang der zuvor gemessenen Topografie, sodass kein mechanischer Kontakt zwischen der Messspitze und der Oberfläche vorliegt. Hierbei muss die Leitfähigkeit der Messspitze gegeben sein, die häufig über eine zusätzliche Beschichtung umgesetzt wird. Es wird die Kontaktpotential-Differenz V_{KPD} zwischen der Messspitze und der Oberfläche

gemessen, wobei diese nach Gleichung (4.4) über die Arbeitsfunktionen der Messspitze Φ_{MS} und der Probenoberfläche Φ_{Probe} sowie der elektrischen Ladung e definiert wird [273, 274].

$$V_{KPD} = \frac{\Phi_{Probe} - \Phi_{MS}}{-e} \tag{4.4}$$

Beim Verfahren entlang der Topografie wirkt infolge der Spannung V_{KPD} eine elektrische Kraft zwischen der Messspitze und der Probenoberfläche. Um diese auszugleichen, wird durch den Regelkreis eine Gleichspannung V_{DC} mit entgegengesetztem Vorzeichen aber gleichem Betrag aufgeprägt und entspricht somit der Differenz der beiden Arbeitsfunktionen. Zur Bestimmung der Arbeitsfunktion der Probenoberfläche muss die der Messspitze bekannt sein. Hierfür wird die Messspitze mechanisch in ihrer Resonanzfrequenz zur Schwingung angeregt sowie neben der Gleichspannung eine Wechselspannung V_{AC} angelegt. Durch die aufgeprägte Wechselspannung wirken zusätzlich oszillierende elektrische Kräfte zwischen Messspitze und Probenoberfläche, deren Frequenz oder Amplitude sich infolge der Arbeitsfunktion der Probenoberfläche ändern, sodass beim frequenzmodulierten Verfahren, die Wechselspannung zum Erhalt der Frequenz genutzt wird und Rückschlüsse auf die Arbeitsfunktion der Probenoberfläche gezogen werden. Die benötigte Gleichspannung ist gleichzusetzen mit der Kontaktpotential-Differenz und ein Maß für das elektrochemische Standardpotential einzelner Phasen [273].

Für die AFM-Messungen dieser Arbeit wird das piezobasierte Litescope 2.0[20] (NenoVision s.r.o, Brno-Medlánky, Tschechien) ausgestattet mit einer leitfähigen Platin-beschichteten Messspitze (Radius 50 nm), die über eine erste Resonanzfrequenz von 48,2 kHz verfügt, sowie mit einem MFLI Lock-in-Verstärker (Zurich Instruments, Zürich, Schweiz) genutzt. In diesem Aufbau wird bei der KPFM-Messung durch den Verstärker eine Gleichspannung angelegt, sodass die Modulation mit inversem Kontrast zur Arbeitsfunktion der Oberfläche ausgeglichen wird. Für die Auswertung der Kontaktpotential-Differenz bedeutet dies, dass die im Vergleich zur α-Mg-Matrix edleren Phasen geringere Werte annehmen. Um eine elektrische Aufladung oder Verunreinigung der zu untersuchenden Bereiche und damit eine Verfälschung der KPFM-Signale zu verhindern, werden die REM-nach den AFM-Untersuchungen vorgenommen. Die Mg-Legierungen werden im

[20] Danksagung an die DFG für das Forschungsgroßgerät Projekt-Nr. 445052562.

Längsschliff hinsichtlich ihrer Kontaktpotential-Differenz mittels frequenzmodulierter KPFM mit heterodyner Detektion charakterisiert [276]. Hierbei wird zuerst die Topografie in Kontakt und anschließend das KPFM-Signal mit einem konstanten Abstand zur Oberfläche gemessen.

Die Nachbearbeitung wird mittels Gwyddion (Version 2.64, freie Software) vorgenommen. Durch das zeilenförmige Abtasten der Oberfläche entstehen in den Rohdaten vertikale oder horizontale Reihen, die angeglichen werden. Zur Verminderung des Bildrauschens wird für die unterschiedlichen Charakteristika ein Gauß-Filter über maximal drei Pixel angewandt. Nach der Nachbearbeitung wird der niedrigste Wert der Topografie bzw. der Kontaktpotential-Differenz als Nullpunkt für die jeweilige Abbildung definiert. Somit handelt es sich bei den dargestellten Skalierungen nicht um quantitative Werte des elektrochemischen Standardpotentials der einzelnen Phasen. Weitere Korrekturen, wie z. B. das Ausschließen einzelner Fehlerpunkte oder -reihen, werden nicht angewandt, um die Daten nicht zu verfälschen.

4.5.3 Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie

Da auf Basis der elementaren Zusammensetzung der Korrosionsschicht aus den EDX-Messungen nicht unmittelbar auf die chemischen Verbindungen geschlossen werden kann, wird für die Charakterisierung der flächigen, eingebetteten Proben das Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskop (FTIR) IRTracer-100 (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan) ausgestattet mit dem Attenuated Total Reflectance (ATR)-Modul DuraSampl IR II (Smiths Detection Group Ltd., London, UK) mit einem Germanium-Kristall verwendet. Die zylindrischen Proben sind aufgrund der Krümmung in der Messlänge ohne weitere, zerstörende Präparation nicht im vorliegenden Messaufbau anwendbar. Da es sich bei der Infrarot-Spektroskopie um ein komplexes, in den Ingenieurwissenschaften nicht gängiges Analyseverfahren handelt, werden nachfolgend die theoretischen Grundlagen erläutert.

Einzelne Verbindungen kovalent gebundener Moleküle können Infrarot (IR)-Strahlung im Bereich einer Wellenzahl $\tilde{\nu}$, die den Kehrwert der sonst häufig verwendeten Wellenlänge beschreibt, zwischen 10.000 und 100 cm^{-1} absorbieren. Durch die aufgenommene Energie erhöht sich die Vibrationsamplitude der Verbindung und diese wechselt in einen energetisch höheren Zustand. Dabei ist eine Absorption nur möglich, wenn die Strahlung die gleiche Frequenz besitzt wie die Vibration der Verbindung. Demensprechend entstehen im IR-Spektrum charakteristische Peaks im Bereich der absorbierten Wellenzahl. Eine Absorption ist weiterhin nur möglich, wenn sich infolgedessen das Dipolmoment der Verbindung ändert. Dafür muss das Molekül durch unterschiedliche Elektronegativitäten elektrische Teilladungen δ aufweisen und polar sein (Abbildung 4.12 a). Kommt es nun

zu einer Anregung der Vibration, verändert sich der Abstand zwischen den Teilladungen und somit das Bindungsdipolmoment. Die unterschiedlichen Vibrationsarten, die entlang einer Längsachse oder in Abhängigkeit des Verbindungswinkels auftreten, werden nicht weiter diskutiert [277, 278].

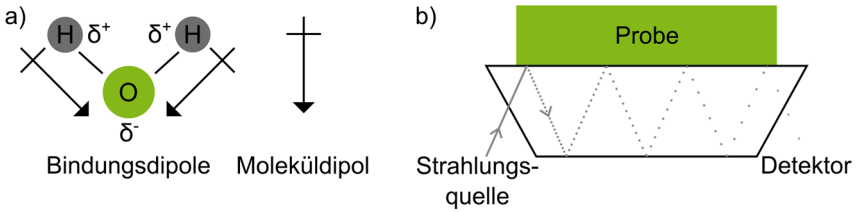

Abbildung 4.12: Schematische Darstellung der Teilladungen δ und Dipole innerhalb von Wasser (H_2O) (a), der Funktionsweise eines Attenuated Total Reflectance-Moduls (b), nach [279][21].

Die IR-Spektroskopie wird häufig im Transmissionsverfahren an sehr dünnen Proben durchgeführt. Die dafür notwendige Präparation ist nicht für alle Materialien oder Proben anwendbar, vor allem wenn diese nicht zerstört werden dürfen. Aufgrund dessen wird in dieser Arbeit das ATR-Prinzip genutzt, das anstelle einer Transmission mit einer Reflektion arbeitet (Abbildung 4.12 b). Hierbei steht ein Kristall, in diesem Fall Germanium, in unmittelbarem Kontakt zur zu untersuchenden Probe. Der Einfallswinkel der Strahlung an der Probe wird so eingestellt, dass es zu einer Reflektion innerhalb des Kristalls kommt. Im Falle einer Strahlungsabsorption durch Anregungen der Verbindungen wird die Strahlungsintensität im Bereich der charakteristischen Wellenzahl abgeschwächt [279]. Diese Abschwächung lässt sich in Spektren über die Absorbance oder die Transmittance darstellen. Die Transmittance gibt den Anteil der transmittierten Strahlung im Verhältnis zur emittierten Strahlung zwischen 0 und 1 an. Über den dekadischen Logarithmus des Kehrwerts der Transmittance wird die Absorbance berechnet. Die gängige und in dieser Arbeit gewählte Darstellung erfolgt über die Absorbance.

Die Steuerung und Nachbereitung der Messungen erfolgt über die Software LabSolutions IR (Version 2.10, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan). Mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} werden 20 Scans im Wellenzahlbereich zwischen 4000 und 400 cm^{-1} gemittelt. Die Eindringtiefe der Strahlung hängt von unterschiedlichen Faktoren, unter anderem von der Wellenzahl, ab und liegt für den genutzten Bereich bei maximal ≈ 7 µm. Vor jeder Probe wird über einen Background-Scan das

[21] b) Mit freundlicher Genehmigung von © John Wiley and Sons 2006.

IR-Spektrum der Umgebungsluft bestimmt und nach Durchführung des eigentlichen Scans subtrahiert. Eine ggf. notwendige Korrektur der Basislinie bei Auftreten eines sog. Baseline-Drifts erfolgt innerhalb der Software. Dieses Phänomen tritt unter anderem bei erhöhten Oberflächenrauigkeiten auf und äußert sich in einer Verkippung der sonst horizontalen Basislinie. Die abschließende Auswertung erfolgt über die Software OriginPro (Version 2021b, OriginLab, Northampton, MA, USA.), wobei die Spektren über die Absorbance auf einen Maximalwert von $A_{Norm} = 1$ normiert werden, sodass quantitative Unterschiede durch Variation in der Versuchsanordnung ausgeschlossen werden.

4.5.4 Mikro-Computertomografie

Die dreidimensionale und nicht-zerstörende Charakterisierung der Korrosionsmorphologie wird mittels Mikro-Computertomografie-System (µCT) XT H 160 (Nikon Corporation, Tokio, Japan) mit einer maximalen Beschleunigungsspannung von 160 kV durchgeführt. Das System verfügt über eine 60 W Mikrofokusröhre und einen Detektor mit einer effektiven Fläche von (130 × 130) mm² bei einer Auflösung von 1024 × 1024 Pixeln. Für die Untersuchungen wird eine Strahlleistung von 7,4 W verwendet, die sich aus einer Beschleunigungsspannung von 105 kV bei einem Strahlstrom von 70 µA ergibt. Die Belichtungszeit liegt bei 500 ms mit acht Aufnahmen pro Projektion bei einer Gesamtzahl von 1583 Projektionen. Die genannten Parameter werden so gewählt, dass der Umgebungspeak und der Materialpeak im Grauwerthistogramm einen ausreichenden Abstand voneinander aufweisen und dennoch eine vertretbare Scanzeit vorliegt. Die Voxelgröße wird mit 8,5 µm so gewählt, dass die gesamte Messlänge von 9 mm sowie ein zusätzlicher Bereich von ca. 0,5 mm außerhalb der Messlänge bei maximal möglicher Auflösung gescannt wird. Durch die zusätzlichen Bereiche kann ein Auftreten von Artefakten, die an den Rändern eines Scans entstehen, innerhalb der Messlänge verhindert werden. Die Auswertung der rekonstruierten Volumina wird über die Software VGStudio Max 2.2 (Volume Graphics GmbH, Heidelberg) vorgenommen.

Da die vorhandenen Werkzeuge der Software das exakte Ausmessen der maximalen Fläche und maximalen Tiefe einer Korrosionsnarbe in Bezug auf den aktuellen Durchmesser nicht erlauben, wird zur nachgeschalteten Auswertung ein Skript mittels Python (Version 3.11, Python Software Foundation, Delaware, DE, USA) verfasst. Das Vorgehen bei der Auswertung der µCT-Daten ist an van Gaalen et al. [246] angelehnt und wird für die vorliegenden Randbedingungen und Anforderungen adaptiert.

Als Eingangsdaten werden die Querschnitte des rekonstruierten Volumens mit einer Schrittweite von 8,5 µm, was der Voxelgröße der Scans entspricht, durch

VGStudio Max 2.2 ausgegeben. Dabei wird das Volumen so begrenzt, dass keine Artefakte in den exportierten Querschnitten vorhanden sind. Vor der weiteren Verarbeitung der Bilder wird mittels ImageJ (Version 1.53k, National Institutes of Health, Bethesda, MD, USA) durch die Einstellung eines Schwellenwerts zwischen Substratmaterial, Korrosionsprodukten und Umgebungsluft die verbliebene Querschnittsfläche separiert (Abbildung 4.13 a, b). Zusätzlich wird der Maßstab der Bilder über die Pixelzahl definiert und manuell der Mittelpunkt der Querschnitte am oberen und unteren Rand des Volumens bestimmt. Diese Bereiche werden aufgrund der Beschichtung mittels Acrylharzlack (Kapitel 4.1) nicht korrosiv beschädigt, sodass über den ursprünglichen Durchmesser die Mittelpunkte bestimmt werden können. Dieser Schritt ist notwendig, da eine absolut vertikale Einspannung der Probe im µCT nicht garantiert werden kann. Durch die beiden Mittelpunkte werden über eine Gerade die Koordinaten der Mittelpunkte aller Querschnitte festgelegt und in einer CSV-Datei gespeichert. Mit diesen Daten erfolgt in Python eine parallele Berechnung aller Bilddateien mit dem nachfolgend beschriebenen Prozedere.

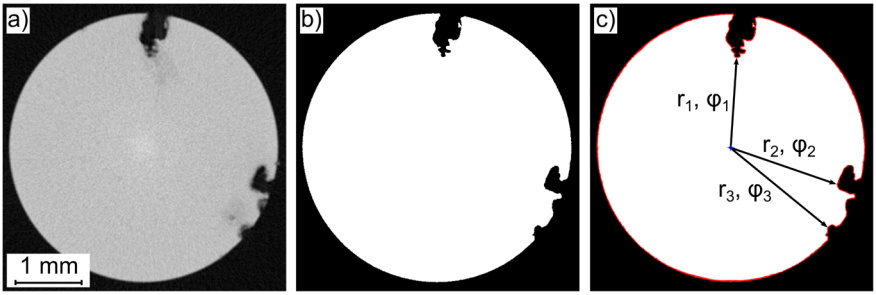

Abbildung 4.13: Schema des Vorgehens bei der Quantifizierung der Korrosionsnarben mittels Python: Querschnitt einer korrodierten zylindrischen Probe der Mg-Legierung WE43 exportiert aus VGStudio Max 2.2 (a), Separierung des verbliebenen Querschnitts von der Korrosionsschicht und dem Hintergrund (b), Definition der Kontur und des Mittelpunkts sowie der Korrosionsnarben über Polarkoordinaten (c).

Über die zuvor separierte Querschnittsfläche wird die verbliebene Kontur der Probe bestimmt, zusätzlich wird aus der CSV-Datei der jeweilige Mittelpunkt eingelesen, die Koordinaten beider werden markiert und gespeichert. Aus diesen Koordinaten wird über jeden Pixel der Kontur der Abstand (Radius r_i) und Winkel zum Mittelpunkt φ_i in einem Polarkoordinatensystem bestimmt und in einer weiteren CSV-Datei gespeichert (c). Um nun die tiefste Stelle der Korrosionsnarben erkennen und quantifizieren zu können, wird in definierten Gradschritten von $\Delta\varphi = 1{,}0°$ der kleinste Radius $r_{i,min}$ bestimmt. Über den durchschnittlichen Radius,

also dem mittleren korrosiven Abtrag, wird ein Schwellenwert definiert und alle Radien markiert, die unterhalb dieses Schwellenwerts liegen. Dies verhindert, dass bei einer gleichmäßig schwachen oder starken Korrosion die gesamte Kontur als Korrosionsnarbe erkannt wird.

Nachdem alle Querschnitte einzeln betrachtet und verarbeitet wurden, folgt die Verknüpfung aneinandergrenzender Querschnitte. Hierfür wird an den Polarkoordinaten einer Korrosionsnarbe in Querschnitt A_N nach entsprechender Korrosionsnarbe in A_{N+1} gesucht. Falls an dieser Stelle weiterhin eine Korrosionsnarbe vorliegt, wird diese übergreifend in den Querschnitten als eine behandelt. Ansonsten wird an dieser Stelle der Rand der Korrosionsnarbe definiert. Auf Basis dieser Daten werden pro Narbe die maximale Ausprägung der Tiefe, Breite und Fläche bestimmt. Als Bezugswert zur Berechnung dient der aktuelle Durchmesser der Probe, der über den größten Radius $r_{i,max}$ definiert wird.

5 Werkstoffe

Zur Entwicklung und Validierung der *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode werden zwei Magnesium (Mg)-Legierungen unterschiedlicher Klassen verwendet. Dabei besitzt die RE-haltige Legierung Mg-4Y-3RE (Yttrium, Rare Earth, Kapitel 5.1) deutlich höhere Gewichtsanteile an Legierungselementen als die Zink-Calcium-haltige Legierung Mg-1Zn-0,15Ca (Kapitel 5.2). Den Elementen der Seltenen Erden wird eine passivierende und kornfeinende Wirkung zugesprochen, die das Korrosions- und mechanische Verhalten maßgeblich beeinflussen. Dennoch neigt diese Legierungsklasse zur Bildung lokaler Korrosion infolge von mikrogalvanischen Effekten an intermetallischen Ausscheidungen mit einem erhöhten elektrochemischen Standardpotential. Aktuelle Studien hinterfragen außerdem die zytotoxische Wirkung einzelner Elemente sowie deren Oxide im Rahmen einer Langzeit-Wirkung [66, 144]. Durch die Führungsposition beim Abbau und Vertrieb der Seltenen Erden durch die Volksrepublik China wird zunehmend versucht, in technischen und medizinischen Anwendungen auf diese strategischen Metalle zu verzichten [70].

Zur Verhinderung einer übermäßigen und uneinheitlichen Korrosion wird zusätzlich eine Oberflächenmodifikation mittels plasma-elektrolytischer Oxidation (PEO) angewandt (Kapitel 5.1). Diese wirken passivierend und verhindern für eine begrenzte Zeit den unmittelbaren Kontakt umgebender Flüssigkeiten zum Substratmaterial [280]. Durch die spröde keramikähnliche Struktur mit einer hohen Porosität neigen PEO-modifizierte Mg-Legierungen unter zyklischer Belastung jedoch zu einem verfrühten Versagen infolge einer Rissinitiierung in der Schicht oder im Interface [243].

Im Gegensatz zu den Seltenen Erden gehören Zink und Calcium zu den Mengen- bzw. Spurenelementen des menschlichen Körpers, sodass sie eine inhärente Biokompatibilität aufweisen. Durch eine passivierende und kornfeinende Wirkung wird ein positiver Einfluss auf das Korrosionsverhalten und die mechanische Stabilität beobachtet. Dennoch gilt es, die Gewichtsanteile gering zu halten, um gegensätzliche Wirkungen durch intermetallische Ausscheidungen zu verhindern [281]. Die Festigkeiten von RE-haltigen Legierungen werden im Bereich der biodegradierbaren Zn-Ca-haltigen Mg-Legierungen in den meisten Fällen nicht erreicht [177].

Trotz der aufgeführten Einschränkungen gehören beide Legierungen zu den etablierten Systemen im Bereich der medizinischen Mg-Legierungen mit einer nachgewiesenen Biokompatibilität *in vitro* und *in vivo*. Es existiert ebenfalls eine Reihe an erfolgreichen präklinischen Studien zur Wirkung von PEO-modifizierten Mg-Legierungen. Für die drei Systeme wurden bereits Tierstudien durchgeführt,

die ein vollständiges Auflösen der Implantate bei keinen signifikanten immunologischen Reaktionen bestätigt haben [69, 79, 282]. Auf dieser Basis konnten bereits RE- und Zn-Ca-haltige Mg-Legierungen die klinische Phase bzw. Marktreife erreichen.

5.1 Mg-4Y-3RE (WE43)[22]

Das Rohmaterial der Mg-4Y-3RE-Legierung WE43MEO (Meotec GmbH, Aachen, im Folgenden WE43) wird im Kokillengießverfahren mit anschließender Extrusion zum Stangenmaterial (d = 9,5 mm) hergestellt. Weitere Angaben zur Extrusionsgeschwindigkeit oder -temperatur sowie zu anderen Behandlungsschritten unterliegen der Vertraulichkeit. Die firmeneigene Zusammensetzung wird in Tabelle 5.1 in Intervallen angegeben. Die Verunreinigungen durch Aluminium, Eisen, Kupfer, Nickel, Mangan und Zink liegen jeweils unterhalb 1,00 Gew.-%. Die Intervalle können durch EDX-Messungen dieser Arbeit bestätigt und für das gelieferte Rohmaterial spezifiziert werden. Die Mikrohärte nach Vickers, gemessen mit dem dynamischen Ultra-Mikro-Härteprüfer DUH-211 (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan), beträgt (98,9 ± 0,9) HV0,1.

Tabelle 5.1: Chemische Zusammensetzung der Legierung WE43 (Mg-4Y-3RE) mit Angabe der Elemente Yttrium (Y), Neodym (Nd), Zirkonium (Zr) und Magnesium (Mg) laut Hersteller und nach eigenen EDX-Messungen (Mittelwert aus drei Messungen, in Gew.-%).

Element	Y	Nd	Zr	Mg
Herstellerangabe	1,40 – 4,20	2,50 – 3,50	< 1,00	Rest
EDX-Messung	3,70 ± 0,07	2,83 ± 0,07	0,26 ± 0,02	Rest

Die Mikrostruktur des Ausgangsmaterials variiert signifikant in Abhängigkeit der Extrusionsrichtung (ER, Abbildung 5.1). In lichtmikroskopischen Aufnahmen an geätzten Quer- und Längsschliffen ist eine deutliche Textur parallel zur Extrusionsrichtung (b) zu erkennen. Infolge der Ätzung weisen Korngrenzen eine dunklere Färbung auf als die α-Mg-Matrix [286]. Aufgrund der sehr feinen Mikrostruktur mit kleinen Körnern ist die Bestimmung der tatsächlichen Korngröße im

[22] Inhalte dieses Kapitels basieren zum Teil auf den Vorveröffentlichungen [107, 263, 267, 283-285].

Linienschnittverfahren mit der vorliegenden Vergrößerung nicht möglich. Dennoch weisen größere Bereiche mit einer helleren Färbung auf tendenziell größere Körner sowie dunklere Bereiche auf eine Ansammlung kleinerer Körner hin, sodass es sich um ein verformtes oder höchstens teilrekristallisiertes Gefüge handelt und dementsprechend die Mikrostruktur auch innerhalb eines Schnitts stark variiert [287]. Eine Unterscheidung dieser Bereiche von intermetallischen Ausscheidungen ist auf Basis der geätzten Proben nicht möglich.

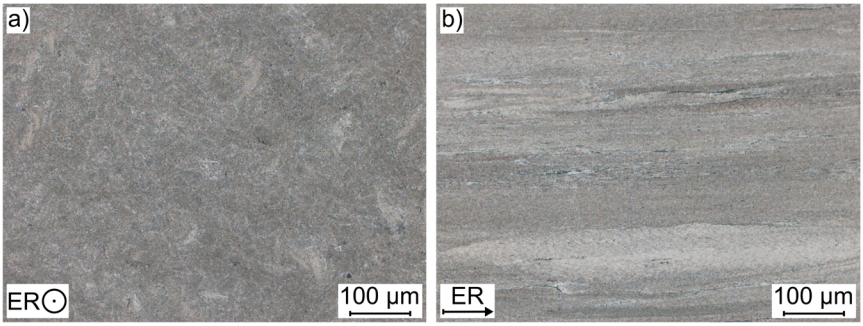

Abbildung 5.1: Lichtmikroskopische Aufnahmen des Ausgangsmaterials der Mg-Legierung WE43 quer (a) und längs (b) zur Extrusionsrichtung (ER) nach Ätzung mit Pikrinsäure- und Essigsäure-basiertem Ätzmittel.

In rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wird deutlich, dass WE43 eine inhomogene Mikrostruktur mit einer hohen Anzahl an Ausscheidungen aufweist. Analog zur Textur hängt auch die Verteilung der Ausscheidungen signifikant von der Extrusionsrichtung ab (Abbildung 5.2). Im Querschliff (a) sind kleinere Ansammlungen der Ausscheidungen erkennbar, wohingegen im Längsschliff (b) große gelängte Ansammlungen parallel zur Extrusion vorliegen. Die Ausprägung dieser Strukturen variiert, erreicht jedoch in der Breite bis zu 50 µm und in der Länge mehrere 100 µm. Für die Ausscheidungen im Querschliff (c) liegt keine präferierte Ausrichtung vor, die geometrische Form variiert von eckig und rund über stäbchenförmig bis zu verästelten Strukturen, wobei die Größe von wenigen Mikrometern bis in den Bereich weniger Nanometer variiert. Die Struktur der Körner ist aufgrund der helleren Korngrenzen in (d) zu erkennen und liegt deutlich im Sub-Mikrometer-Bereich. Die Varianz der Ausscheidungen ist ebenfalls im Längsschliff zu erkennen (Abbildung 5.3), neben den gelängten Ansammlungen parallel zur Extrusion sind größere Ausscheidungen von einigen Mikrometern sowie wenige Nanometer große Ausscheidungen erkennbar. Diese Abbildung zeigt ebenfalls, dass es sich bei den Ansammlungen nicht um eine einzelne Ausscheidung handelt. Die Erkenntnisse bzgl. der Abhängigkeit der Extrusionsrichtung und der geringen Korngröße decken sich mit der Literatur [288].

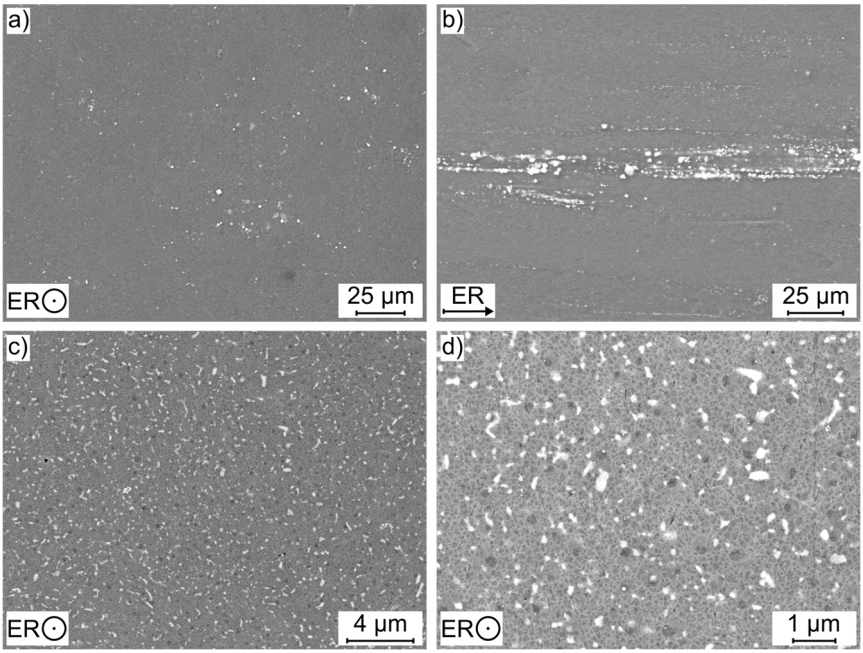

Abbildung 5.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Ausgangsmaterials der Mg-Legierung WE43 quer (a, c, d) und längs (b) zur Extrusionsrichtung (ER).

Bereits in der SE (Secondary Electrons)-Aufnahme (Abbildung 5.3 a) sind Unterschiede in der Helligkeit der Ausscheidungen erkennbar, sodass von unterschiedlichen elementaren Zusammensetzungen auszugehen ist. Generell bildet WE43 kaum Ausscheidungen eines sondern mehrerer Legierungselemente aus, wobei diese als Yttrium-, Neodym- und Zirkonium-reich bezeichnet werden [157, 288, 289]. In dem EDX-Mapping von Magnesium zeigen sich entsprechend Magnesium-reiche und -arme sowie Bereiche ohne detektierbares Magnesium (b). Die Magnesium-armen Bereiche weisen hohe Anteile Neodym (e) auf, das sich hauptsächlich in der einzelnen großen sowie den gelängten Ausscheidungen ansammelt. Die hohe Anzahl an Neodym-reichen Ausscheidungen begründet sich durch die im Vergleich zu den anderen Seltenen Erden geringe Löslichkeit in Magnesium [145]. Dabei werden bei WE43 die Neodym-reichen Ausscheidungen $Mg_{41}Nd_5$ und $Mg_{12}Nd$ beobachtet [157, 288], was wiederum begründet, warum ebenfalls Magnesium detektiert wird. In den Bereichen, in denen das nicht der Fall ist, sammeln sich Yttrium (c) und Zirkonium (d) an. In der gewählten Darstellung treten diese beiden Elemente gleichzeitig auf, wobei Neodym kaum detektiert wird.

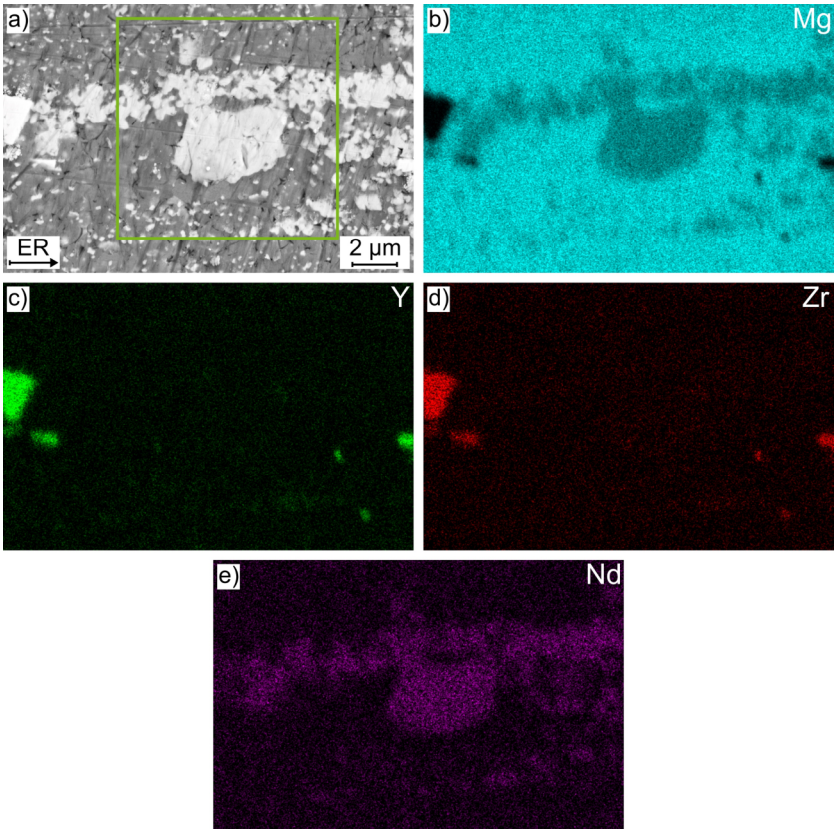

Abbildung 5.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (a) des Ausgangsmaterials der Mg-Legierung WE43 längs zur Extrusionsrichtung (ER) mit EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)-Mappings der Legierungselemente Magnesium (Mg) (b), Yttrium (Y) (c), Zirkonium (Zr) (d) und Neodym (Nd) (e); markierter Bereich in (a) bezieht sich auf Abbildung 5.4, vgl. [283].

Diese Ausscheidungen weisen in der SE-Aufnahme eine erhöhte Helligkeit auf. Laut Literatur bilden Yttrium und Zirkonium jedoch keine gemeinsamen Ausscheidungen, sondern die Phasen $Mg_{14}Nd_2Y$, MgY, $Mg_{14}Y_5$, $Mg_{24}Y_5$ sowie Zirkonium-reiche Ausscheidungen, die in ihrer Zusammensetzung noch nicht spezifiziert wurden [157, 288, 289]. Aufgrund der hohen Löslichkeit von Yttrium [290, 291] sowie den geringen Legierungsanteilen von Zirkonium treten wenige entsprechende Ausscheidungen auf.

Zur tiefergehenden Charakterisierung der Topografie und der Kontaktpotential-Differenz V_{KPD} wird der in Abbildung 5.3 markierte Bereich mittels Rasterkraftmikroskop untersucht (Abbildung 5.4). Im Topografie-Mapping (a) zeigt sich neben wenigen kleinen Beschädigungen infolge der Probenpräparation eine einheitliche Oberfläche mit einem Einschluss, der ein höheres Profil aufweist. Das Mapping (b) der Kontaktpotential-Differenz zeigt mehrere Auffälligkeiten. Hierbei ist zu beachten, dass Phasen mit einer geringeren Kontaktpotential-Differenz ein höheres elektrochemisches Standardpotential aufweisen und damit kathodisch wirken. Die Neodym-reichen Ausscheidungen weisen eine geringere Kontaktpotential-Differenz auf als die umliegende α-Mg-Matrix. Gleiches gilt für den in der Topografie höheren Einschluss, der anhand des EDX-Mappings nicht zugeordnet werden kann. An dieser Stelle befindet sich eine Ausscheidung, die in der SE-Aufnahme eine höhere Helligkeit aufweist als die restlichen Neodym-reichen, sodass es sich ggf. um eine Yttrium- oder Zirkonium-reiche Ausscheidung handelt, vor allem da die Kontaktpotential-Differenz deutlich unter der der Neodym-reichen Ausscheidungen liegt.

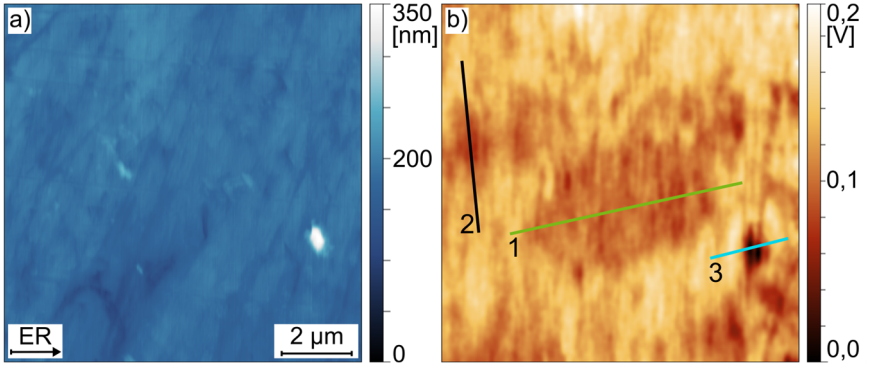

Abbildung 5.4: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen des Ausgangsmaterials der Mg-Legierung WE43 längs zur Extrusionsrichtung (ER) mit Mapping der Topografie (a) und der Kontaktpotential-Differenz (b) mit eingezeichneten Linienmessungen für Abbildung 5.5, vgl. [283].

Dies wird durch die Messungen entlang der Linien 1 bis 3 in Abbildung 5.5 verdeutlicht. Das Basisniveau der α-Mg-Matrix liegt bei $V_{KPD} \approx 0{,}14$ V, wobei die Neodym-reiche große sowie die langgezogene Ausscheidung auf 0,07 bis 0,10 V abfallen. Dagegen weist die im Profil erhöhte Ausscheidung Werte zwischen 0,01 und 0,03 V auf. Nach Coy et al. [146] liegen für Yttrium- und Zirkonium-reiche Ausscheidungen die höchsten Voltapotentiale (korrelieren mit der Kontaktpotential-Differenz) von 90 bzw. 170 mV im Gegensatz zu Neodym-reichen mit ca.

25 mV vor. Da hierbei direkt das Voltapotential gemessen wurde, ist ein quantitativer Vergleich nicht möglich. Ebenfalls wurde für die Zirkonium-reichen Ausscheidungen ein höheres Profil festgestellt. Auf Basis der Topografie und der Kontaktpotential-Differenz liegt nahe, dass es sich um eine Yttrium- und Zirkonium-reiche Ausscheidung handelt, mit den vorliegenden Messungen kann dies jedoch nicht mit absoluter Sicherheit bestätigt werden.

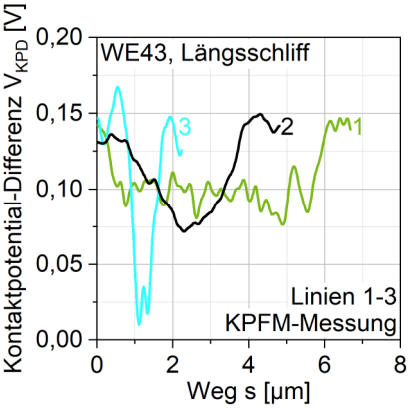

Abbildung 5.5: Entwicklung der Kontaktpotential-Differenz in Messungen entlang der Linien 1 bis 3 aus rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen des Ausgangsmaterials der Mg-Legierung WE43 längs zur Extrusionsrichtung.

5.1.1 PEO-Modifikation

Als zweite Materialvariante werden polierte Proben (Kapitel 4.1) der Mg-Legierung WE43 mit der Geometrie nach Abbildung 4.1 durch PEO (Kermasorb®, Meotec GmbH, Aachen) modifiziert. In einem phosphatbasierten Elektrolyten erfolgt die elektrische Kontaktierung über das M3-Gewinde in der Stirnfläche. Weitere Angaben zur Prozessführung unterliegen der Vertraulichkeit. Die Mikrohärte nach Vickers, gemessen mit dem dynamischen Ultra-Mikro-Härteprüfer DUH-211 (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan), beträgt (305,5 ± 23,8) HV0,1 und liegt damit deutlich über der Härte des Substratmaterials WE43.

Die Mikrostruktur der PEO-Schicht weist in der Draufsicht (Abbildung 5.6 a) und im Querschliff (b) eine hohe Anzahl an Rissen und Poren auf. Prozessbedingt liegen an der Oberfläche Poren mit einem variierenden Durchmesser zwischen 0,2 und durch überlappende Aufschmelzungen 5,5 µm. Das Interface im Querschliff weist die typische wellige Kontur auf, die zu einer variierenden Schichtdicke von (24,9 ± 4,1) µm führt.

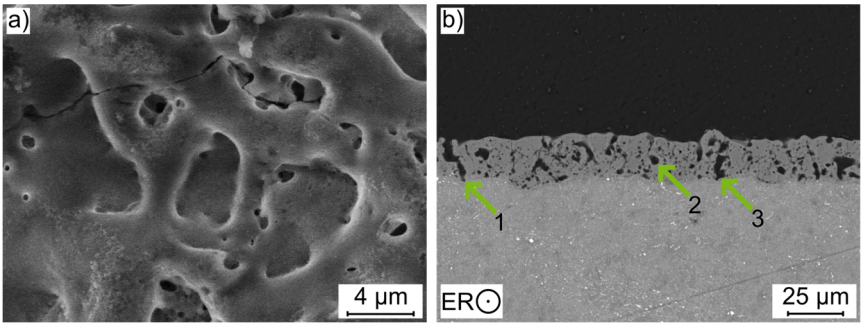

Abbildung 5.6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Ausgangsmaterials der Mg-Legierung WE43 mit plasma-elektrolytischer Oxidation in der Draufsicht (a) und quer zur Extrusionsrichtung (ER) mit nummerierten Charakteristika (b), vgl. [107].

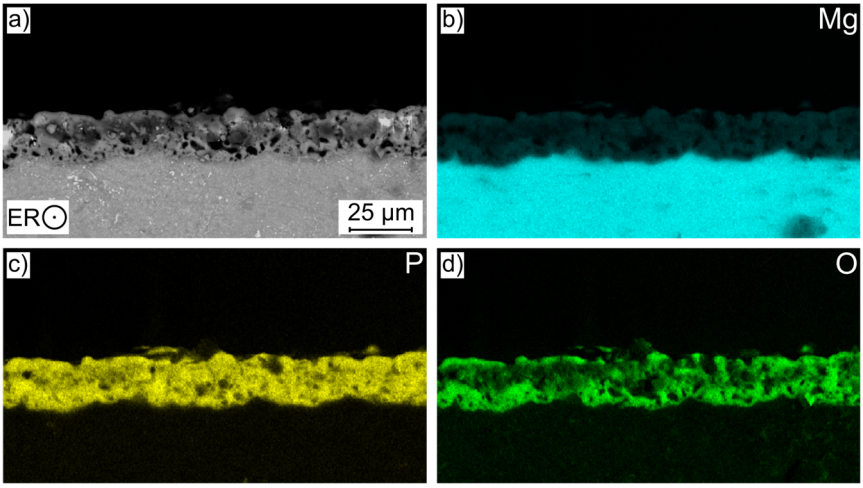

Abbildung 5.7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (a) des Ausgangsmaterials der Mg-Legierung WE43 mit plasma-elektrolytischer Oxidation quer zur Extrusionsrichtung (ER) mit EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)-Mappings der Elemente Magnesium (Mg) (b), Phosphor (P) (c) und Sauerstoff (O) (d).

Am Interface bildet sich die wenige Nanometer dicke, quasi porenfreie Sperrschicht (Passivschicht). Oberhalb dieser befindet sich die poröse, rissige Oxidschicht [82], deren Poren in Bezug auf Größe, Form und Lage eine deutliche Varianz innehaben. Die größten Poren bilden sich durch die Entladungskanäle und

führen durch die gesamte Schicht (b, Nr. 1). Die Poren, die vollständig innerhalb der Schicht liegen, variieren in der Form von runden bis zu stark verästelten Strukturen. Die runden Poren (b, Nr. 2) weisen, analog zur Betrachtung der Oberfläche, Durchmesser im Sub-Mikrometer-Bereich bis ca. 5,5 µm auf. Wohingegen die verästelten Strukturen (b, Nr. 3) in ihrer maximalen Ausprägung annähernd die Schichtdicke mit 17,8 µm erreichen. In der elementaren Zusammensetzung (Abbildung 5.7) besteht die Schicht, bedingt durch den Prozess und Elektrolyten, hauptsächlich und gleichmäßig verteilt aus Phosphor (c), Sauerstoff (d) und geringen Anteilen Magnesium (b). Neben elementarem Magnesium sind die gängigen auftretenden Verbindungen für derartige Elektrolyte MgO und $Mg_3(PO_4)_2$ [86].

5.2 Mg-1Zn-0,15Ca (ZX10)

Das Rohmaterial der zweiten Mg-Legierung Mg-1Zn-0,15Ca (im Folgenden ZX10) wird durch das Helmholtz-Zentrum Hereon (Geesthacht) bereitgestellt und ist mit 0,94 Gew.-% Zink (Zn) und 0,15 Gew.-% Calcium (Ca) legiert. Nach dem Dauerformguss werden die Bolzen auf eine Länge von 150 mm und einen Durchmesser von 49 mm präpariert und vor der indirekten Extrusion bei 400 °C für 16 Stunden lösungsgeglüht. Nach einem Vorheizen für 60 Minuten bis zur Extrusionstemperatur wird das Stangenmaterial (d = 10 mm) bei einem Extrusionsverhältnis von 1:25, einer Extrusionstemperatur von 400 °C und einer Extrusionsgeschwindigkeit von 5 mm s^{-1} hergestellt [292].

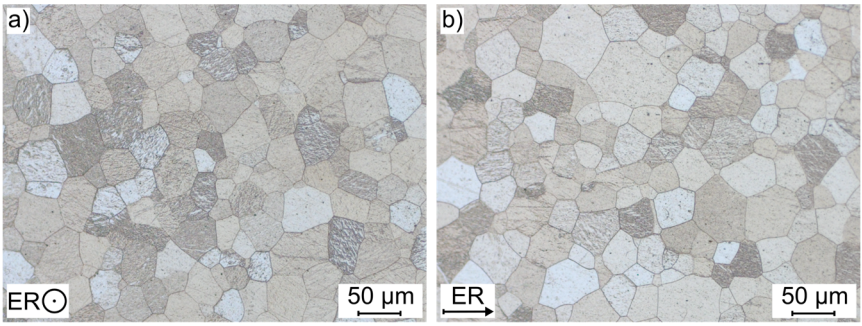

Abbildung 5.8: Lichtmikroskopische Aufnahmen des Ausgangsmaterials der Mg-Legierung ZX10 quer (a) und längs (b) zur Extrusionsrichtung (ER) nach Ätzung mit Pikrinsäure- und Essigsäure-basiertem Ätzmittel.

Beim Ausgangsmaterial ist auf den lichtmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 5.8) der geätzten Proben keine Abhängigkeit der Textur oder der Korngröße von

der Extrusionsrichtung erkennbar. Es handelt sich um ein homogenes, nicht ausgerichtetes, vollständig rekristallisiertes Gefüge mit einer mittleren Korngröße von (30 ± 2) µm quer und (31 ± 3) µm längs zur Extrusionsrichtung. Zusätzlich weist die unterschiedliche Färbung der Körner darauf hin, dass mit der verwendeten Ätzung die Gitterorientierung sichtbar gemacht wird, indem diese Körner ein unterschiedliches Vermögen zur Reflektion besitzen [286]. Aufgrund des einheitlichen Gefüges zwischen Quer- und Längsschliff zeigt Abbildung 5.9 a) rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen lediglich vom Längsschliff. Im Vergleich zur Mg-Legierung WE43 weist ZX10 ein homogeneres und wenig ausgeprägtes Gefüge auf. Durch die geringen Legierungsanteile an Zink und Calcium sowie die hohe Löslichkeit von Zink [293] bilden sich nur wenige Ausscheidungen im Sub-Mikrometer-Bereich. Die Ausscheidungen sind in Extrusionsrichtung gelängt und sammeln sich in Reihen parallel zu dieser an. Im EDX-Mapping des Elements Magnesium (b) ist zu erkennen, dass sich im Bereich dieser Ausscheidungen Magnesium-arme Flächen bilden, die entsprechend hohe Anteile an Calcium aufweisen (c). Auffälligkeiten im EDX-Mapping des Elements Zink (d) sind nicht ersichtlich, sodass davon auszugehen ist, dass Zink zu großen Anteilen in den Mischkristall übergeht.

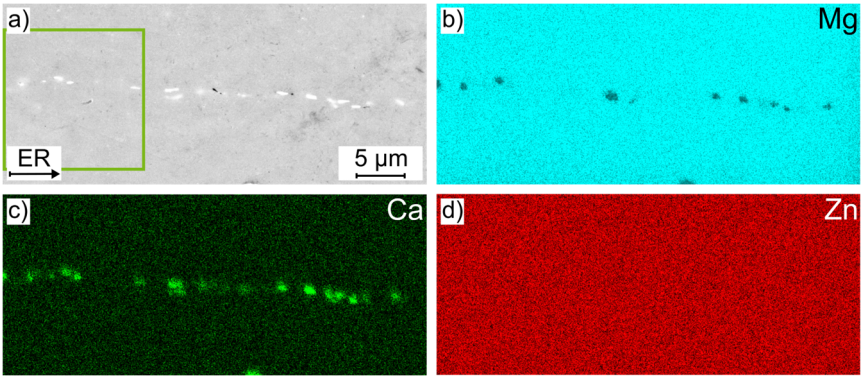

Abbildung 5.9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (a) des Ausgangsmaterials der Mg-Legierung ZX10 längs zur Extrusionsrichtung (ER) mit EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)-Mappings der Legierungselemente Magnesium (Mg) (b), Calcium (Ca) (c) und Zink (Zn) (d); markierter Bereich in (a) bezieht sich auf Abbildung 5.10.

Zur weiteren Charakterisierung wird der markierte Bereich in Abbildung 5.9 mittels Rasterkraftmikroskop hinsichtlich der Topografie (Abbildung 5.10 a) und der Kontaktpotential-Differenz (b) untersucht. In der Topografie sind einzelne runde

Bereiche mit einem höheren Profil erkennbar, die teilweise mit den Calcium-reichen Ausscheidungen übereinstimmen, jedoch in ihrer Ausprägung deutlich geringer sind als bei WE43. Im Mapping der Kontaktpotential-Differenz ist neben einer vertikal verlaufenden Fehlerreihe ein homogenes Gefüge mit punktuellen Bereichen mit geringeren Werten zu erkennen. Dies bestätigen ebenfalls die Linienmessungen in Abbildung 5.11. Das Grundniveau der α-Mg-Matrix liegt zwischen 0,10 und 0,13 V, wohingegen die vier Ausscheidungen auf 0,01 bis 0,05 V abfallen und kathodisch gegenüber der Matrix wirken. Die Aussagen in der Literatur bzgl. der Kontaktpotential-Differenz der Phase Mg_2Ca stimmen größtenteils überein. Neben wenigen Studien, die von einer vernachlässigbaren Differenz im Vergleich zur α-Mg-Matrix ausgehen [161], berichten die meisten Studien von einer anodischen Wirkung der Phase [162, 174]. Dahingegen wird für die Phase $Ca_2Mg_6Zn_3$, die sich auch für geringe Anteile an Zink bilden kann, von einem höheren Voltapotential im Vergleich zur Matrix berichtet [294, 295], wobei beide Phasen ein erhöhtes Profil in der Topografie aufweisen. Dies geht damit einher, dass neben den Calcium-reichen Ausscheidungen weitere Bereiche im Topografie-Mapping auffallen.

Auf Basis der KPFM-Messungen ist eine abgesicherte Zuordnung der geringeren Kontaktpotential-Differenzen nicht möglich. Dennoch zeigt sich ein einheitliches Gefüge mit wenigen Bereichen, die eine abweichende elektrochemische Aktivität aufweisen.

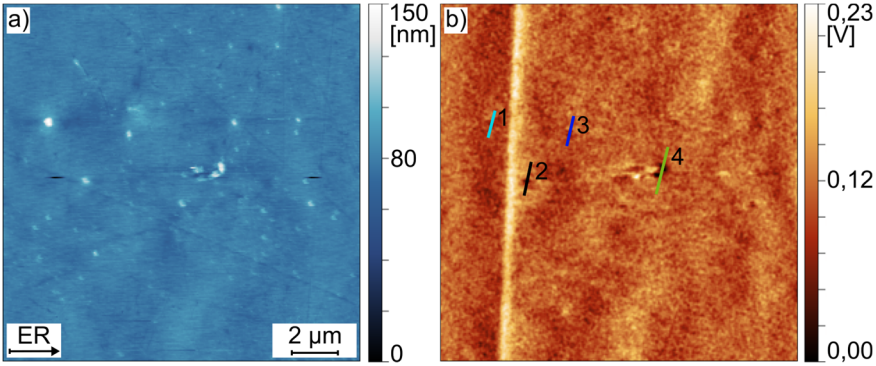

Abbildung 5.10: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen des Ausgangsmaterials der Mg-Legierung ZX10 längs zur Extrusionsrichtung (ER) mit Mapping der Topografie (a) und der Kontaktpotential-Differenz (b) mit eingezeichneten Linienmessungen für Abbildung 5.11.

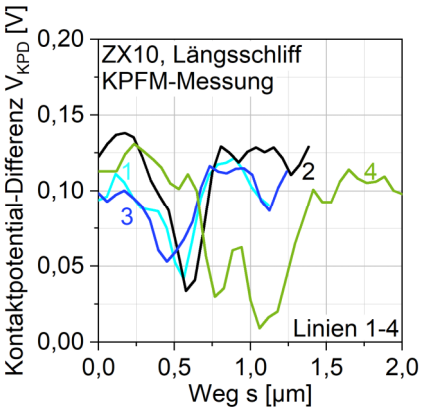

Abbildung 5.11: Entwicklung der Kontaktpotential-Differenz in Messungen entlang der Linien 1 bis 4 aus rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen des Ausgangsmaterials der Mg-Legierung ZX10 längs zur Extrusionsrichtung.

6 Ergebnisse und Diskussion

Die gängigen *in vitro*-Methoden weisen eine Lücke im Bereich der Charakterisierung des Korrosionsermüdungsverhaltens bei einer Immersion mehrerer Wochen auf, dessen Schädigungsmechanismen hochkomplex und entscheidend für eine ausreichende Langzeit-Stabilität in der Funktionsphase eines Implantats sind. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode auf Basis der galvanostatischen Polarisation (GSP) zur Erhöhung der Korrosionsrate und damit zur Abbildung des korrosiven Abtrags mehrerer Wochen entwickelt, sodass in Korrosionsermüdungsversuchen die Langzeit-Stabilität bewertet werden kann.

Dafür wird in Kapitel 6.1 an der RE (Rare Earth)-haltigen Mg-Legierung WE43 anhand vereinfachter flächiger Proben der Zusammenhang zwischen der Stromdichte unter GSP sowie der Wasserstoffentwicklungs- und Korrosionsrate charakterisiert. Diese Erkenntnisse werden in Kapitel 6.2 auf zylindrische Proben mit und ohne plasma-elektrolytische(r) Oxidation (PEO) übertragen, um das Korrosionsverhalten aus dreiwöchigen Langzeit-Immersionsversuchen am freien Korrosionspotential (OCP) in Form der Wasserstoffentwicklung und der Korrosionsmorphologie in wenigen Tagen nachzubilden und somit im Rahmen der Kurzzeit-Prüfmethode eine deutliche Zeitersparnis zu erlangen. Zentraler Punkt dieses Kapitels ist der Einfluss der prozessbedingten Mikrostruktur auf das Korrosionsverhalten. Durch Anwendung der entwickelten Prüfmethode in Korrosionsermüdungsversuchen wird die Lebensdauer unter Langzeit-Immersionsbedingungen bestimmt und durch Referenzwerte, die aus Versuchen ohne diese Anwendung stammen, in Kapitel 6.3 bewertet. Mittels einer Zink-Calcium-haltigen Mg-Legierung sowie der gewonnenen Erkenntnisse erfolgt in Kapitel 6.4 die Übertragung auf eine zweite Legierungsklasse sowie über eine defektbasierte Bewertung des Korrosionsermüdungsverhaltens beider Legierungen die Validierung der *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode in Kapitel 6.5. In diesem Rahmen wird die Anwendbarkeit des bruchmechanischen Modells nach Murakami und Endo auf die unter überlagert mechanisch-korrosiver Belastung entstehenden Korrosionsnarben untersucht und anhand der Ergebnisse ein Lebensdauermodell aufgestellt.

6.1 Korrosionsverhalten an Flächen[23]

An flächigen, eingebetteten Proben erfolgt eine erste Charakterisierung des Zusammenhangs zwischen Stromdichte unter GSP, Wasserstoffentwicklungsrate (HER, Hydrogen Evolution Rate) sowie der Korrosionsmorphologie. Als Referenz dienen Korrosionsuntersuchungen am freien Korrosionspotential.

6.1.1 Stromdichte-Korrosionsrate-Zusammenhang

Für eine Abschätzung der Korrosionsrate, des generellen Korrosionsverhaltens sowie des Verhaltens unter GSP des Substratmaterials WE43 in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) bei 36,5 °C zeigt Abbildung 6.1 a) die Ergebnisse der potentiodynamischen Polarisation (PDP) mit dem Betrag der Stromdichte |i| über dem Potential U gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode. Die Messungen werden an eingebetteten, polierten Flächen und somit zweidimensional (2D) durchgeführt. Qualitativ und quantitativ gleichen sich die drei Kurven und weisen mit einem mittleren Ruhepotential von $U_R = (-1{,}489 \pm 0{,}038)$ V einen zur Literatur vergleichbaren Wert auf [296].

Nach dem Ruhepotential kommt es im anodischen Bereich zu einem leichten Abflachen der Kurve, das durch ein erhöhtes Rauschen begleitet wird, bevor die Kurven in einen exponentiellen Anstieg starker anodischer Aktivität übergehen. Dies lässt sich auf die passivierende Neigung bei RE-haltigen Mg-Legierungen zurückführen, die mit der Bildung einer teilweise schützenden Korrosionsschicht mit Anreicherung der Legierungselemente einhergeht. Das ansteigende Potential führt zum Aufbrechen der Schicht, sodass Substratmaterial freigelegt wird, das anschließend repassiviert und sich der Prozess wiederholt [296]. Bei weiterer Potentialerhöhung ist mit der anodischen Aktivität keine Passivierung mehr möglich und es kommt zum exponentiellen Anstieg, der für Überspannungen von $\eta > 250$ mV abflacht. Aufgrund der typischen Asymmetrie des kathodischen und anodischen Astes, wird nach Kirkland et al. [191] die Butler-Volmer-Gleichung auf den kathodischen Ast angewandt, um die Korrosionsstromdichte zu bestimmen. Der mittlere Wert liegt bei $(16{,}48 \pm 6{,}38)$ µA cm^{-2}, woraus sich durch das Faradaysche Gesetz in Gleichung (3.14) eine mittlere Korrosionsrate von $(6{,}55 \pm 2{,}53) \cdot 10^1$ mg cm^{-2} a^{-1} ergibt. Die Korrosionsstromdichte stimmt in der Größenordnung mit Literaturwerten überein, wobei direkte Vergleiche aufgrund unterschiedlicher Herstellungsverfahren und Prüfbedingungen selten möglich sind

[23] Inhalte dieses Kapitels basieren zum Teil auf der Vorveröffentlichung [263].

[297]. Die hohen relativen Standardabweichungen von 39% sind typisch für dieses Messverfahren [191].

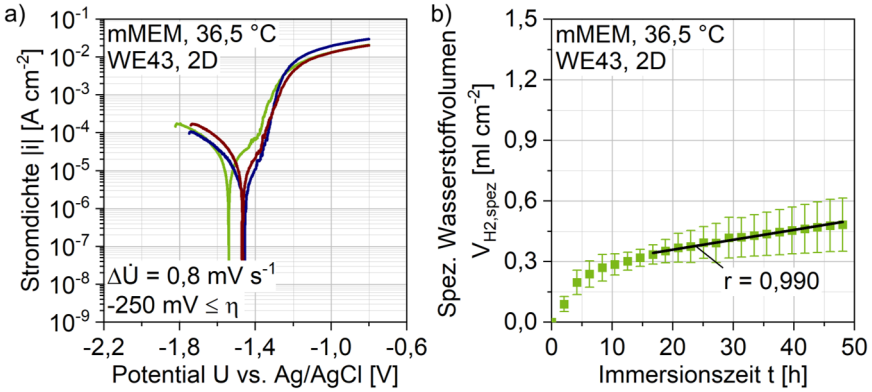

Abbildung 6.1: Kurzzeit-Korrosionsverhalten von flächigen, eingebetteten Proben (2D) der Mg-Legierung WE43 in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) bei 36,5 °C in potentiodynamischen Polarisationsmessungen (a), Immersionsversuchen am freien Korrosionspotential für 48 Stunden unter Detektion des spezifischen Wasserstoffvolumens (b), vgl. [263].

Da aufgrund der Einschränkungen im Verfahren und der Auswertung (Kapitel 3.4.2) die PDP-Messung nicht für quantitative Aussagen genutzt wird, werden für diese Probengeometrie unter den gleichen Umgebungsbedingungen Kurzzeit-Immersionsversuche mit einer Immersionszeit von t = 48 h unter Detektion des Wasserstoffvolumens durchgeführt. In Abbildung 6.1 b) ist das spezifische Wasserstoffvolumen $V_{H2,spez}$, gemittelt aus drei Proben, über der Immersionszeit t aufgetragen. Die Kurve nimmt einen degressiven Verlauf an, der in eine Gerade (r = 0,990) und dementsprechend eine konstante Wasserstoffentwicklungsrate sowie Korrosionsrate von $(4{,}07 \pm 0{,}17) \cdot 10^1$ mg cm^{-2} a^{-1} übergeht. Die höhere HER zu Beginn der Immersionszeit begründet sich durch die reaktive, unkorrodierte Oberfläche, auf der sich mit zunehmender Immersionszeit teilweise schützende Korrosionsprodukte des Magnesiums und der Legierungselemente sowie Reaktionsprodukte des Elektrolyten ablagern, sodass es zu einer Passivierungsneigung und einer Abnahme der HER kommt [159]. Die sich einstellende Korrosionsrate liegt unterhalb der Abschätzung mittels PDP, wohingegen laut Literatur aufgrund des Negative Difference Effects (NDE) im Immersionsversuch höhere Korrosionsraten vorliegen sollten [198]. Hierbei ist zu beachten, dass die PDP-Messung nur einen einzelnen Zeitpunkt des Korrosionsverhaltens abbildet und damit komplexe Prozesse wie die beobachtete Passivierungsneigung über die Korrosionsstromdichte nicht abbilden kann.

Auf dieser Basis werden für die weiterführenden Kurzzeit-Immersionsversuche Stromdichten von 0,5, 1, 2 und 20 mA cm^{-2} gewählt. In Abbildung 6.2 a) ist analog zu den Immersionsversuchen am freien Korrosionspotential das spezifische Wasserstoffvolumen über der Immersionszeit aufgetragen. Der betrachtete Zeitraum ist aufgrund der erhöhten Wasserstoffentwicklung deutlich verkürzt. Die vier Kurven sind qualitativ vergleichbar, nach einem progressiven Anstieg gehen diese in eine Gerade und damit konstante HER über. Die geringere HER zu Beginn begründet sich durch die Haftung der Wasserstoffblasen auf der Oberfläche, die sich erst ab einer gewissen Größe lösen und durch die Bürette detektiert werden. Dieses Verhalten ist bei den Immersionsversuchen am freien Korrosionspotential wegen der geringeren Anzahl an Datenpunkten nicht erkennbar. Mit steigender Stromdichte nimmt die Ausprägung dieses Effekts ab, sodass sich der Zeitraum bis zum Erreichen einer konstanten HER verringert. Dies begründet sich durch das schnellere Wachstum und Ablösen der Gasblasen infolge der höheren Wasserstoffentwicklung. Entsprechend der Literatur stellt sich anschließend eine konstante HER und Korrosionsrate ein, die mit steigender Stromdichte zunehmen [201, 203]. Ein unmittelbarer Vergleich der Wasserstoffentwicklung mit der Literatur stellt sich aufgrund der Studienlage sowie der variierenden Versuchsbedingungen schwierig dar. Dennoch liegt das spezifische Wasserstoffvolumen in einer Größenordnung mit Shi et al. ($V_{H2,spez} \approx 0{,}5$ ml cm^{-2} für 1 mA cm^{-2} nach t = 3 h) [203], die an WE43 Stromdichten zwischen $1 \cdot 10^{-7}$ und $1 \cdot 10^{-2}$ A cm^{-2} in einem abweichenden Elektrolyten angewandt haben.

Durch die Verhinderung der Bildung einer stabilen Korrosionsschicht (Kapitel 3.4.2) tritt ein Abflachen der Wasserstoffentwicklung und damit eine Passivierungsneigung bei den Immersionsversuchen unter GSP nicht auf. Analog zu den PDP-Messungen wird das Passivierungsverhalten durch die anliegende Polarisation unterdrückt. Die aus den HER berechneten Korrosionsraten sind in Abbildung 6.2 b) über der Stromdichte aufgetragen. Für die Immersionsversuche am freien Korrosionspotential wird als Abschätzung die in den PDP-Messungen bestimmte Korrosionsstromdichte genutzt. Der Zusammenhang zwischen den Datenpunkten der Immersionsversuche unter GSP lässt sich durch Gleichung (6.1) beschreiben und ist in doppelt-logarithmischer Darstellung linear.

$$\dot{m}_{Korr,GSP} = 10^{3{,}139} \cdot i^{1{,}094} \tag{6.1}$$

Der generelle Zusammenhang zwischen den beiden Größen geht mit Studien nach Shi et al. [203] und Huang et al. [201] einher. Der Datenpunkt der Versuche am freien Korrosionspotential stimmt in guter Annäherung mit der Regressionsgerade überein. Die vorhandenen Abweichungen lassen sich auf die Abschätzung der Korrosionsstromdichte zurückführen.

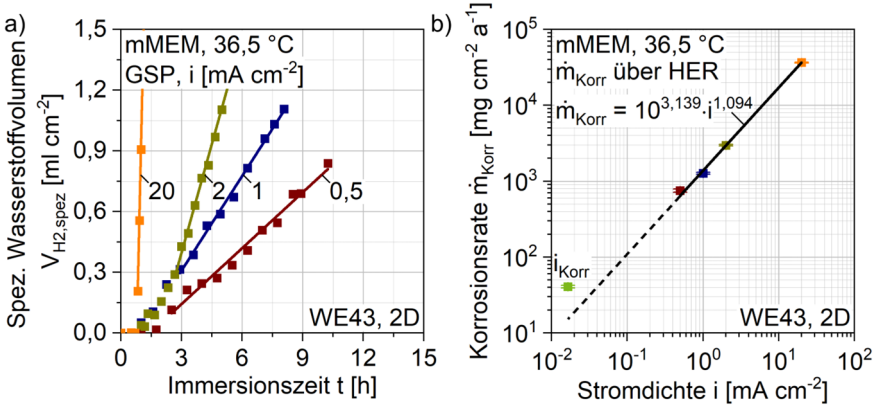

Abbildung 6.2: Kurzzeit-Korrosionsverhalten von flächigen, eingebetteten Proben (2D) der Mg-Legierung WE43 in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) bei 36,5 °C in Immersionsversuchen unter Detektion des spezifischen Wasserstoffvolumens bei Variation der Stromdichte von 0,5 bis 20 mA cm^{-2} (a), zugehöriger Zusammenhang zwischen der Korrosionsrate, berechnet aus der Wasserstoffentwicklungsrate (HER), und der Stromdichte (b), vgl. [263].

Dabei lässt sich der absolute Massenverlust m_{Korr} über das Produkt der Korrosionsrate und der Immersionszeit, unabhängig ob die Versuche am freien Korrosionspotential oder unter GSP durchgeführt werden, bestimmen. Für die zu entwickelnde *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode wird in Gleichung (6.2) vorausgesetzt, dass der Massenverlust am freien Korrosionspotential $m_{Korr,OCP}$ für die ursprüngliche Immersionszeit t_{OCP} dem Massenverlust unter GSP $m_{Korr,GSP}$ für eine verkürzte Immersionszeit t_{GSP} gleicht. Durch Einsetzen dieser Gleichung in Gleichung (6.1) sowie Umformen zur Stromdichte ergibt sich Gleichung (6.3), die für eine gegebene Korrosionsrate und Immersionszeit am freien Korrosionspotential und unter Wahl einer verkürzten Immersionszeit die Berechnung der benötigten Stromdichte ermöglicht.

$$\dot{m}_{Korr,OCP} \cdot t_{OCP} = \dot{m}_{Korr,GSP} \cdot t_{GSP} \tag{6.2}$$

$$i = \sqrt[1,094]{\dot{m}_{Korr,OCP} \cdot \left(\frac{t_{OCP}}{t_{GSP}}\right) \cdot 10^{-3,139}} \tag{6.3}$$

Aufgrund der schwierigen Handhabbarkeit und der unter den vorhandenen Bedingungen geringen Haltbarkeit des mMEM wird in einer zweiten Versuchsreihe evaluiert, inwiefern die in Komplexität und Handhabbarkeit einfachere 0,9%ige NaCl-Lösung die Korrosionsrate unter GSP beeinflusst. Beispielhaft werden die Immersionsversuche mit einer Stromdichte von 0,5 und 2 mA cm^{-2} durchgeführt, das sonstige Versuchsvorgehen ändert sich nicht. Das spezifische Wasserstoffvolumen über der Immersionszeit ist in Abbildung 6.3 a) aufgetragen.

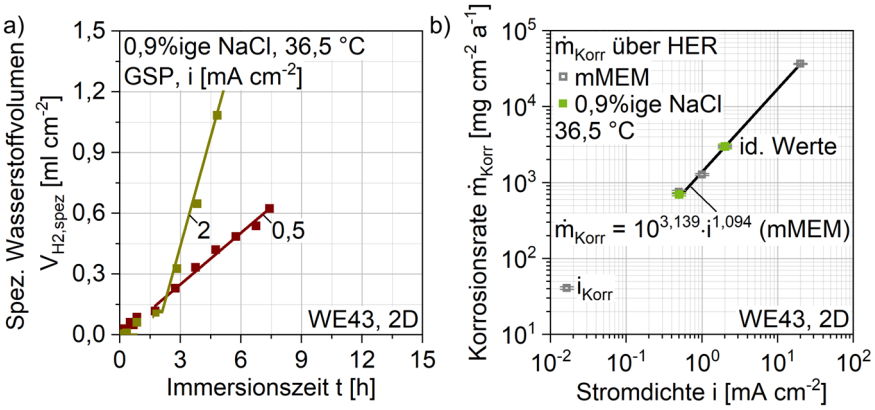

Abbildung 6.3: Kurzzeit-Korrosionsverhalten von flächigen, eingebetteten Proben (2D) der Mg-Legierung WE43 in 0,9%iger NaCl-Lösung bei 36,5 °C in Immersionsversuchen unter Detektion des spezifischen Wasserstoffvolumens bei Variation der Stromdichte von 0,5 und 2 mA cm^{-2} (a), zugehöriger Zusammenhang zwischen der Korrosionsrate, berechnet aus der Wasserstoffentwicklungsrate (HER), und der Stromdichte unter Berücksichtigung der Immersionsversuche in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) bei 36,5 °C (b).

Analog zu den Versuchen im mMEM zeigt sich ein progressiver Verlauf, der in eine konstante HER übergeht. Der progressive Anstieg unterscheidet sich im Zeitpunkt des Übergangs in den linearen Bereich geringfügig von den Versuchen im mMEM. Da dies mit der Haftung und dem Ablösen der Wasserstoffblasen auf der Probenoberfläche zusammenhängt, werden diese Abweichungen vernachlässigt. Der Bereich des linearen Anstiegs gleicht der vorherigen Versuchsreihe qualitativ und quantitativ, es ist wiederum erkennbar, dass für eine höhere Stromdichte eine höhere HER vorliegt. Um dies quantifizieren zu können, ist in Abbildung 6.3 b) die Korrosionsrate über der Stromdichte aufgetragen. Die Datenpunkte der Immersionsversuche im mMEM sowie deren lineare Regression und die beiden Datenpunkte der Versuche in der 0,9%igen NaCl-Lösung sind dargestellt. Letztere liegen in guter Übereinstimmung auf der Regressionsgerade, sodass der Elektrolyt

bei Anwendung von galvanostatischer Polarisation keinen signifikanten Einfluss auf die Korrosionsrate hat.

6.1.2 Korrosionsmorphologie und -zusammensetzung

Zum weiteren Vergleich der Immersionsversuche am freien Korrosionspotential und unter GSP werden die Korrosionsmorphologie und die Zusammensetzung der Korrosionsschicht betrachtet. Abbildung 6.4 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen der beiden Versuchsstrategien, wobei für den Zustand ohne Polarisation eine exemplarische Probe ausgewählt wird. Am freien Korrosionspotential weisen die Proben eine größtenteils homogene Korrosionsmorphologie mit vereinzelt lokal verstärkter Korrosion auf. Mit steigender Stromdichte steigt die Häufigkeit dieser lokalen Korrosionsphänomene, während die Korrosionsmorphologie zwischen diesen homogen ausgeprägt ist. Die Größe der Korrosionsnarben ist einheitlich und es ist kein Zusammenhang mit der Stromdichte erkennbar. Für die höchste betrachtete Stromdichte von i = 20 mA cm^{-2} können die einzelnen Korrosionsnarben aufgrund der hohen Anzahl nicht voneinander separiert werden.

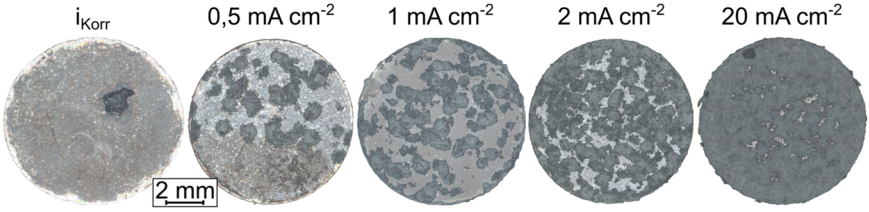

Abbildung 6.4: Lichtmikroskopische Aufnahmen der flächigen, eingebetteten Proben der Mg-Legierung WE43 nach Immersionsversuchen in modifiziertem Minimum Essential Medium bei 36,5 °C am freien Korrosionspotential (i_{Korr}) und bei Variation der Stromdichte von 0,5 bis 20 mA cm^{-2}, vgl. [263].

Zur Quantifizierung zeigt Abbildung 6.5 die Anzahl der Korrosionsnarben pro Flächeneinheit n_N aufgetragen über der Stromdichte. Wie zuvor beschrieben, konnte für i = 20 mA cm^{-2} keine Anzahl bestimmt werden. Der Verlauf der restlichen Datenpunkte ist degressiv, sodass bereits für geringe Stromdichten ein signifikanter Anstieg der Korrosionsnarben detektierbar ist. Bei weiterer Erhöhung der Stromdichte nimmt die Steigung ab, sodass sich die Regressionsfunktion sättigt. Das Verhalten stimmt mit der Theorie nach Song et al. [199] überein (Kapitel 3.4.2), wonach die verstärkte Korrosion unter GSP erst oberhalb des Pittingpotentials U_P möglich ist und durch Korrosionsnarben an kathodischen Phasen begleitet wird. Dieses Phänomen nimmt mit der Immersionszeit oder mit deutlich erhöhten Potentialen im Vergleich zu U_P zu. Aufgrund der einheitlichen Größe der Korro-

sionsnarben und der variierenden Anzahl dieser lässt sich schließen, dass die steigende Korrosionsrate mit steigender Stromdichte von der Anzahl an Korrosionsnarben beeinflusst wird.

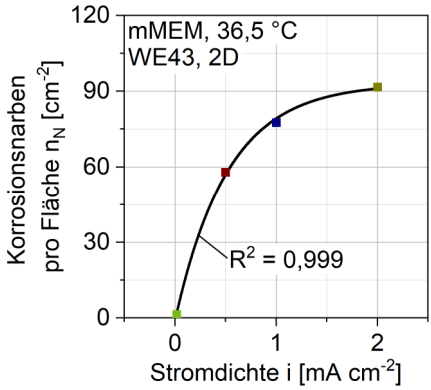

Abbildung 6.5: Anzahl der Korrosionsnarben pro Fläche der flächigen, eingebetteten Proben (2D) der Mg-Legierung WE43 nach Immersionsversuchen in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) bei 36,5 °C am freien Korrosionspotential und bei Variation der Stromdichte von 0,5 bis 20 mA cm^{-2}, bestimmt durch lichtmikroskopische Aufnahmen.

Die tiefergehende Analyse der Korrosionsmorphologie wird mittels Rasterelektronenmikroskop vorgenommen. Der Bereich homogener Korrosion (Abbildung 6.6 a) und Abbildung 6.7 b) weist für alle Proben, unabhängig von der Versuchsstrategie, die typische rissige Morphologie auf, die durch das zu geringe Pilling-Bedworth-Verhältnis (PBV) begründet wird. Entsprechend der Mikrostruktur des Ausgangsmaterials mit einer hohen Anzahl an fein verteilten intermetallischen Ausscheidungen lagern sich diese ebenfalls in der Korrosionsschicht ab und verändern damit die Stabilität dieser [155, 159]. Dies geht einher mit dem degressiven Verlauf des Wasserstoffvolumens und der Neigung zur Passivierung, ohne dass die Wasserstoffentwicklung zum Erliegen kommt, da infolge der rissigen Natur keine ganzheitliche Schutzwirkungen gegeben ist. Bei der vereinzelten Korrosionsnarbe sind zwei Zentren mit einer erhöhten Eindringtiefe erkennbar, um die sich Korrosionsprodukte verstärkt anlagern (Abbildung 6.6 b). Die Anhäufung der Korrosionsprodukte ist analog nach Immersion unter GSP erkennbar (Abbildung 6.7 a). Aufgrund der Häufigkeit dieser Korrosionsphänomene sowie der Verhinderung einer erneuten Bildung einer stabilen Korrosionsschicht kommt es nicht zu einem degressiven Verlauf des Wasserstoffvolumens und zu keiner Passivierungsneigung.

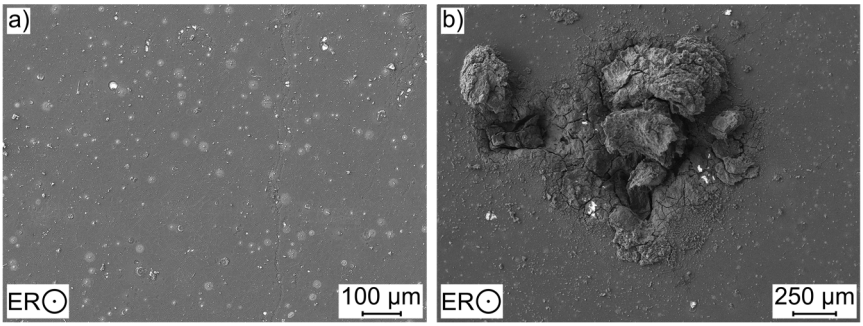

Abbildung 6.6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der flächigen, eingebetteten Proben der Mg-Legierung WE43 nach Immersionsversuchen in modifiziertem Minimum Essential Medium bei 36,5 °C am freien Korrosionspotential: homogene Korrosion als Übersicht (a), Korrosionsnarbe als Detail (b).

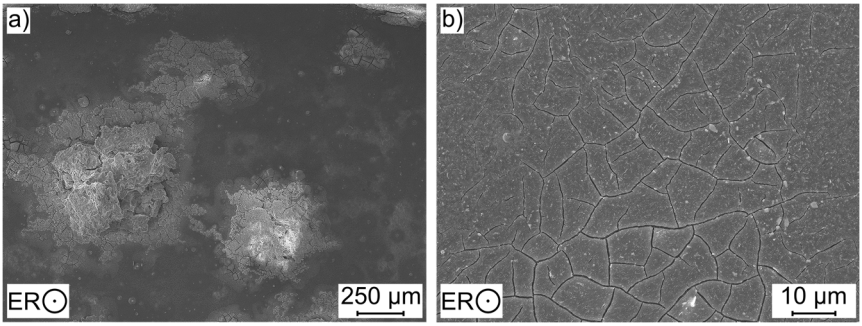

Abbildung 6.7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der flächigen, eingebetteten Proben der Mg-Legierung WE43 nach Immersionsversuchen in modifiziertem Minimum Essential Medium bei 36,5 °C für eine Stromdichte von 0,5 mA cm^{-2}: Korrosionsnarbe als Übersicht (a), homogene Korrosion als Detail (b).

Nach Immersion am freien Korrosionspotential zeigt sich auf der Oberfläche im Bereich der homogenen Korrosion eine hohe Anzahl an Ablagerungen (Abbildung 6.6 a). Diese besitzen ein kugelförmiges Zentrum (Abbildung 6.8 a), um das sich Ringe variierender Durchmesser bilden. Die EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)-Punktanalyse (Abbildung 6.8 b, Abbildung 6.9) zeigt, dass diese Bereiche höhere Anteile an Calcium, Phosphor, Kohlenstoff und Sauerstoff und geringere Anteile an Magnesium (Messpunkt 4 bis 7) im Vergleich zur reinen Korrosionsschicht (Messpunkt 1 und 2) besitzen. Für Messpunkt 7 ist ein deutlich

erhöhter Anteil an Calcium, jedoch kein Kohlenstoff detektierbar. Derartige Ablagerungen treten für die Immersionsversuche unter GSP kaum auf. Da die Bildung der Ablagerung zeitabhängig ist [137], wird das Ausbleiben auf die verkürzten Immersionszeiten von $t_{GSP} < 11$ h zurückgeführt.

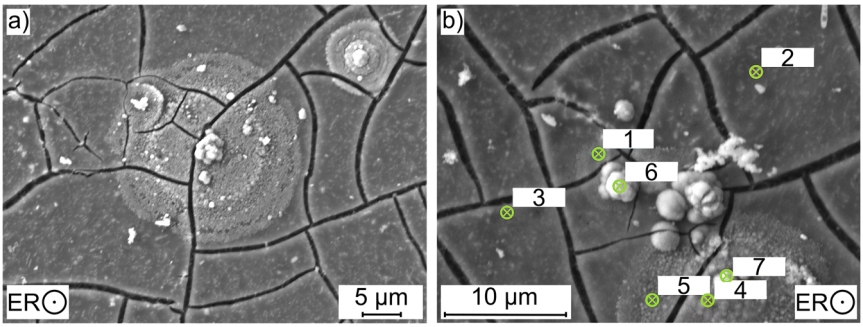

Abbildung 6.8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der flächigen, eingebetteten Proben der Mg-Legierung WE43 nach Immersionsversuchen in modifiziertem Minimum Essential Medium bei 36,5 °C am freien Korrosionspotential: Ablagerung auf der Korrosionsschicht (a), exemplarische EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)-Messpunkte einer Ablagerung (b), vgl. [263].

Da sich über EDX-Messungen lediglich die elementaren Bestandteile, jedoch nicht die molekularen Bindungen bestimmen lassen, sind in Abbildung 6.10 die Fourier-Transform-Infrarot (FTIR-) Spektren mit der normierten Absorption A_{Norm} über der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ der unterschiedlichen Immersionsversuche dargestellt. Im Gegensatz zu den EDX-Punktmessungen werden die FTIR-Spektren integral gemessen und über einen kreisförmigen Kristall mit einem Durchmesser von 1,75 mm gemittelt. Qualitativ weisen die fünf Spektren die gleichen Peaks und damit eine vergleichbare chemische Zusammensetzung auf. Die breite Aktivität zwischen 3650 und 2350 cm^{-1} weist auf die Anwesenheit einer OH-Bindung hin, die laut Literatur auf die Anlagerung von Wasser oder auf Magnesiumhydroxid zurückzuführen ist. Da die Proben nach den Immersionsversuchen mit Ethanol gereinigt und anschließend im Exsikkator getrocknet werden, wird eine Wasseranlagerung ausgeschlossen. Die beiden Peaks bei 1020 und 555 cm^{-1} werden durch die Anwesenheit von Phosphatanionen PO_4^{3-} begründet. Der Doppelpeak bei 1500 und 1414 cm^{-1} sowie der Einzelpeak bei 855 cm^{-1} weist auf die Anwesenheit von Carbonationen CO_3^{2-} hin [298, 299]. Die Einlagerung dieser Stoffe ergibt sich aus den Bestandteilen des mMEM mit Hydrogenphosphat HPO_4^{2-} und der Base Bicarbonat HCO_3^- und stimmt mit anderen Studien überein, die ein Einlagerung sowie eine Reduktion der Wasserstoffentwicklung als Folge hieraus beobachtet haben

[137]. Trotz der Normierung unterscheiden sich die Intensitäten der einzelnen Peaks, sodass von unterschiedlichen Konzentrationen der Verbindungen innerhalb der Korrosionsschicht ausgegangen wird. Dabei treten für fast alle Peaks der Immersionsversuche unter GSP höhere Intensitäten als bei den Versuchen am freien Korrosionspotential auf. Eine Abhängigkeit innerhalb der Versuche unter GSP ist nicht erkennbar. Die Zusammensetzung hängt also neben der Immersionszeit von weiteren Faktoren ab und weicht unter GSP deutlich von der Zusammensetzung nach Immersion am freien Korrosionspotential ab.

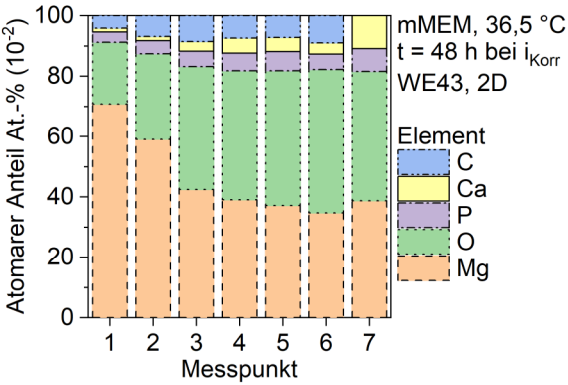

Abbildung 6.9: Atomarer Anteil der Elemente Kohlenstoff (C), Calcium (Ca), Phosphor (P), Sauerstoff (O) und Magnesium (Mg) aus den EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)-Messpunkten der Korrosionsschicht und der Ablagerungen der flächigen, eingebetteten Proben (2D) der Mg-Legierung WE43 nach Immersionsversuchen in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) bei 36,5 °C am freien Korrosionspotential, vgl. [263].

Somit ist eine Nachbildung unter GSP und damit im Rahmen der *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode nicht möglich und nicht zielführend. Zur Vereinfachung der Versuchsführung wird daher für das weitere Vorgehen die 0,9%ige NaCl-Lösung als Elektrolyt genutzt. Diese Lösung erlaubt eine deutlich einfachere Handhabung und längere Haltbarkeit bei gleichen Korrosionsraten unter GSP. Weiterhin spielt für die fokussierte Langzeit-Stabilität in Form der Korrosionsermüdungsfestigkeit die Zusammensetzung der Korrosionsschicht eine untergeordnete Rolle, vielmehr sind die Korrosionsrate und -morphologie entscheidend für diese Betrachtung. Auch wenn die Ablagerung der organischen Verbindungen am freien Korrosionspotential zu einer Verringerung der Korrosionsrate führt, kann dies durch eine Anpassung der Stromdichte mit der 0,9%igen NaCl-Lösung nachgebildet werden.

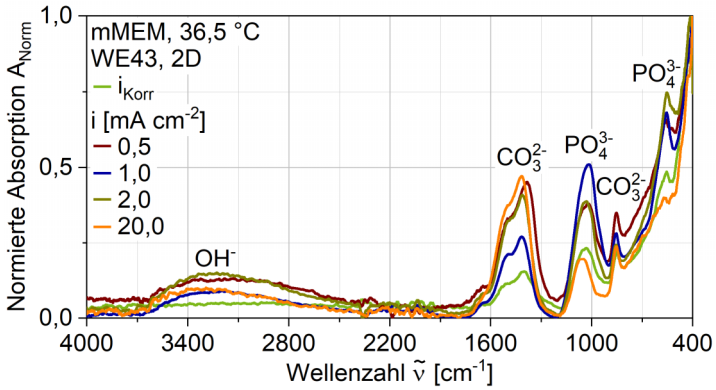

Abbildung 6.10: Fourier-Transform-Infrarot-Spektren der flächigen, eingebetteten Proben (2D) der Mg-Legierung WE43 nach Immersionsversuchen in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) bei 36,5 °C am freien Korrosionspotential (i_{Korr}) und bei Variation der Stromdichte von 0,5 bis 20 mA cm^{-2}.

6.2 Korrosionsverhalten an Volumina[24]

In einem ersten Schritt wird das Langzeit-Immersionsverhalten zylindrischer Proben (Volumina, 3D) der Mg-Legierung WE43 mit und ohne PEO-Modifikation im komplexeren mMEM bei 36,5 °C charakterisiert, um die Korrosionseigenschaften möglichst anwendungsnah und unter Berücksichtigung einer komplexen Korrosionsschicht abzubilden. Anschließend erfolgt durch die generierten Erkenntnisse der vereinfachten flächigen Proben bzgl. des Zusammenhangs zwischen Stromdichte unter GSP, HER sowie Korrosionsmorphologie und deren Abhängigkeit vom Elektrolyten eine Nachbildung des Langzeit-Immersionsverhaltens im Rahmen der Entwicklung der *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode auf Basis der 0,9%igen NaCl-Lösung.

[24] Inhalte dieses Kapitels basieren zum Teil auf den Vorveröffentlichungen [107, 267, 283, 285] und der studentischen Arbeit [261].

6.2.1 Langzeit-Immersion am freien Korrosionspotential

Nach Betrachtung des Kurzzeit-Immersionsverhaltens an flächigen, eingebetteten Proben der Mg-Legierung WE43 zeigt Abbildung 6.11 das spezifische Wasserstoffvolumen über der Immersionszeit für eben diese Legierung mit und ohne Oberflächenmodifikation mittels PEO an zylindrischen Proben mit definierter Messlänge. Beide Materialvarianten nehmen zu Beginn einen degressiven Verlauf an, der jeweils in einen linearen Anstieg übergeht. Dabei liegen für das Substratmaterial WE43 für jeden Zeitpunkt höhere spezifische Wasserstoffvolumina sowie Standardabweichungen vor. Für Immersionszeiten von sieben bzw. 14 Tagen kommt es zu sprungartigen Anstiegen bzw. Abfällen der Standardabweichungen. Dies lässt sich auf die Entnahme von je zwei Proben aus dem Versuchsstand zurückführen, die im Anschluss nicht mehr in die Mittelwertberechnung eingehen. In Abhängigkeit des Wasserstoffvolumens der jeweiligen Probe, die zufällig ausgewählt werden, in Bezug auf den berechneten Mittelwert führt dies zu einer sprungartigen Änderung der Standardabweichung.

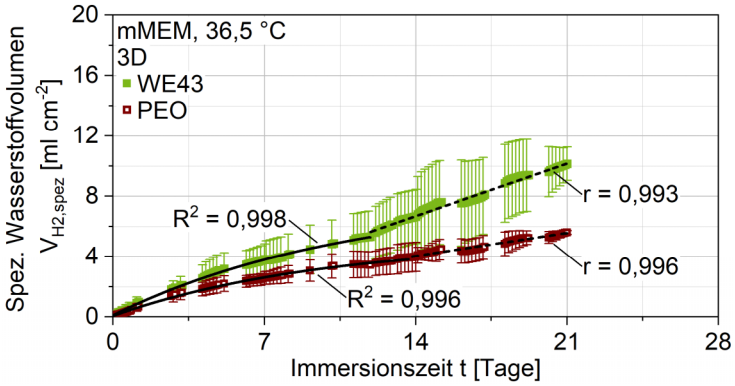

Abbildung 6.11: Langzeit-Korrosionsverhalten von zylindrischen Proben (Volumina, 3D) der Mg-Legierung WE43 mit und ohne plasma-elektrolytische(r) Oxidation (PEO) in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) bei 36,5 °C in Immersionsversuchen am freien Korrosionspotential für 21 Tage unter Detektion des spezifischen Wasserstoffvolumens, vgl. [107].

Der degressive Verlauf bei WE43 für $0{,}0 \leq t \leq 11{,}9$ h begründet sich, analog zu den flächigen Proben, durch die zu Beginn reaktive Oberfläche und den damit einhergehenden direkten Kontakt zwischen dem Elektrolyten und dem Substratmaterial, sodass es zu einer erhöhten HER kommt. Durch die voranschreitende chemische Reaktion, die hauptsächlich zur Bildung von Magnesiumhydroxid führt, sowie die Einlagerung der organischen Verbindungen bildet sich eine Korrosions-

schicht, die den Kontakt zum Elektrolyten sowie die Wasserstoffentwicklung vermindert [137, 159], ohne dass diese zum Erliegen kommt. Dabei besitzt die Hydroxidschicht aufgrund des geringen PBV keine inhärente Stabilität und bildet eine rissige Morphologie aus (Abbildung 6.12 a). Zusätzlich führt der Chlorid-haltige Elektrolyt zu einer Auf- und Ablösung der Korrosionsschicht und zu einem lokalen Freilegen von unkorrodiertem Substratmaterial (Abbildung 6.12 c). Eine Einlagerung der fein verteilten intermetallischen Ausscheidungen in der Korrosionsschicht führt dennoch zu einer Änderung des PBV und zu einer Erhöhung der Stabilität, sodass Bereiche des Substratmaterials teilweise geschützt werden (Abbildung 6.12 e). Die generell feine Verteilung der Ausscheidungen wirkt zusätzlich passivierend und begründet den degressiven Verlauf. Mit steigender Immersionszeit $t > 11{,}9$ h führt das vermehrte Auftreten von lokal verstärkter Korrosion, vor allem Lochfraß (Abbildung 6.13 a), zum Übergang des degressiven, abflachenden Verlaufs in einen linearen Anstieg und einer erhöhten HER. Neben dem Auf- und Ablösen der Hydroxidschicht bedingen die intermetallischen Ausscheidungen mit im Vergleich zur α-Mg-Matrix höheren Kontaktpotential-Differenzen (Kapitel 5.1) durch mikrogalvanische Effekte Korrosionsnarben. Das Auftreten dieses Phänomens unterliegt einer statistischen Wahrscheinlichkeit, die mit der Immersionszeit, aber insbesondere für Mg-Legierungen mit einer hohen Anzahl an großen Ausscheidungen mit einer hohen Kontaktpotential-Differenz, ansteigt [122, 159]. Durch diesen Zusammenhang tritt ausgeprägter Lochfraß nur an ausgewählten Proben auf. Trotz der hohen Anzahl an fein verteilten Ausscheidungen im Sub-Mikrometer-Bereich, die zuerst zu einer Passivierungsneigung führen, bedingen die größeren Ausscheidungen (Abbildung 5.4) im Rahmen des linearen Anstiegs eine lokale Korrosion. Hierbei wird durch unterschiedliche Studien von einer erhöhten kathodischen Wirkung der Yttrium- und Zirkonium-reichen Ausscheidungen, die ebenfalls für das hier betrachtete WE43 vorliegen, berichtet [146, 157]. Dies und die zuvor beschriebenen Korrosionsmechanismen führen zu den hohen Standardabweichungen bei WE43.

Das Immersionsverhalten der Mg-Legierung WE43 wird in der Literatur in vielen Studien untersucht, dabei variieren neben der Herstellungsart die Versuchsbedingungen und die Immersionszeit. Das Korrosionsverhalten für mehrere Wochen wird nur in wenigen Studien thematisiert. Eine qualitativ und quantitativ vergleichbare Wasserstoffentwicklung liegt bei Ascencio et al. [300] vor, die für extrudiertes WE43 einen degressiven Verlauf mit $V_{H2,spez} \approx 3{,}3$ ml cm^{-2} für $t = 120$ h (hier: 3,1 ml cm^{-2}) beobachtet haben. Für einen ähnlichen Zeitraum von 100 Stunden zeigte sich bei Jung et al. [188] ebenfalls ein degressiver Verlauf mit einer geringeren Wasserstoffentwicklung, die für die maximale Immersionszeit bei $V_{H2,spez} \approx 1{,}2$ ml cm^{-2} lag. Für längere Betrachtungszeiträume folgt auf den degressiven Verlauf ein annähernd linearer [301] oder exponentieller Anstieg, der

mit der Bildung von Lochfraß einhergeht [127]. Quantitativ variieren die Wasserstoffvolumina der Referenzstudien stark zwischen $V_{H2,spez} \approx 4{,}3$ ml cm^{-2} [301] und $\approx 27{,}0$ ml cm^{-2} [246] für jeweils für t = 504 h (hier: 10,1 ml cm^{-2}). Bei den Studien tritt jeweils eine hohe Standardabweichung für diesen Zeitraum auf.

Dahingegen führt die Oberflächenmodifikation mittels PEO zu einem deutlich verringerten Kontakt zwischen dem Elektrolyten und dem darunterliegenden Substratmaterial, sodass für die betrachtete Immersionszeit durchgängig geringere spezifische Wasserstoffvolumina im Vergleich zum Substratmaterial vorliegen. Diese Differenz nimmt mit der Immersionszeit, vor allem aber mit Einsetzen lokaler Korrosionsphänomene bei WE43 (t > 11,9 h), zu. Für die betrachteten Proben kommt es bei der PEO-Variante zu keinem Lochfraß, was die geringeren Standardabweichungen erklärt. Da der Kontakt zwischen dem Elektrolyten und dem Substrat vermindert wird, korrodiert im Bereich des degressiven Anstiegs präferiert die PEO-Schicht. In diesem Zuge kommt es zu einer globalen Reduktion der Schichtdicke von ursprünglich (24,9 ± 4,1) µm auf (18,1 ± 2,0) µm sowie zu lokalen Reduktionen auf wenige Mikrometer und zu lokalen Auflösungen der gesamten Schicht (Abbildung 6.12 b). Durch Eindringen des Elektrolyten in die Entladungskanäle und Poren führt der korrosive Angriff zu einer Vergrößerung dieser Strukturen. Hierbei kommt es ebenfalls zu ersten Korrosionsvorgängen im Interface zwischen PEO-Schicht und Substratmaterial (Abbildung 6.13 b). Mit steigender Immersionszeit führt das Zusammenspiel dieser Korrosionsvorgänge zur Auflösung des Interfaces und zu einer lokalen, aber großflächigen Delamination der PEO-Schicht, ohne dass sich diese von der Probe löst (Abbildung 6.12 d). Hierdurch erhöht sich der Kontakt zwischen dem Elektrolyten und dem Substrat, sodass es zum Übergang des degressiven, abflachenden Bereichs in den linearen Anstieg mit einer erhöhten HER führt. Durch Ansammlung des Elektrolyten in diesem Zwischenraum korrodiert das Substratmaterial und es bildet sich die typische Hydroxidschicht unterhalb der PEO-Schicht (Abbildung 6.13 b). Dennoch tritt der Übergang in den linearen Bereich mit t > 13,7 h später auf als beim Substratmaterial. Auch die Steigung des linearen Bereichs liegt deutlich unterhalb der des Substratmaterials. Beide Phänomene lassen sich durch die zwar beschädigte, aber immer noch vorhandene PEO-Schicht und den in der Gesamtheit verringerten Elektrolytkontakt erklären.

Für eine in Struktur und Zusammensetzung vergleichbare PEO-Schicht haben Nachtsheim et al. [301] eine signifikante Reduktion der Wasserstoffentwicklung im Vergleich zum Substratmaterial festgestellt. Dabei geht die Wasserstoffentwicklung von einem abrupten in einen degressiven Anstieg über, der anschließend wiederum in einen flachen, linearen Bereich übergeht. Hierbei wurde ein Eindringen des Elektrolyten in die Poren und Risse der Schicht und eine Auflösung von innen heraus beobachtet. Nach 28 Tagen Immersion lag das Wasserstoffvolumen

55% unterhalb der Referenz (hier: 45%). Durch Daavari et al. [302] konnte eine Reduktion von 74% nach 15 Tagen erreicht werden, wobei ebenfalls eine Korrosion im Interface beobachtet wurde.

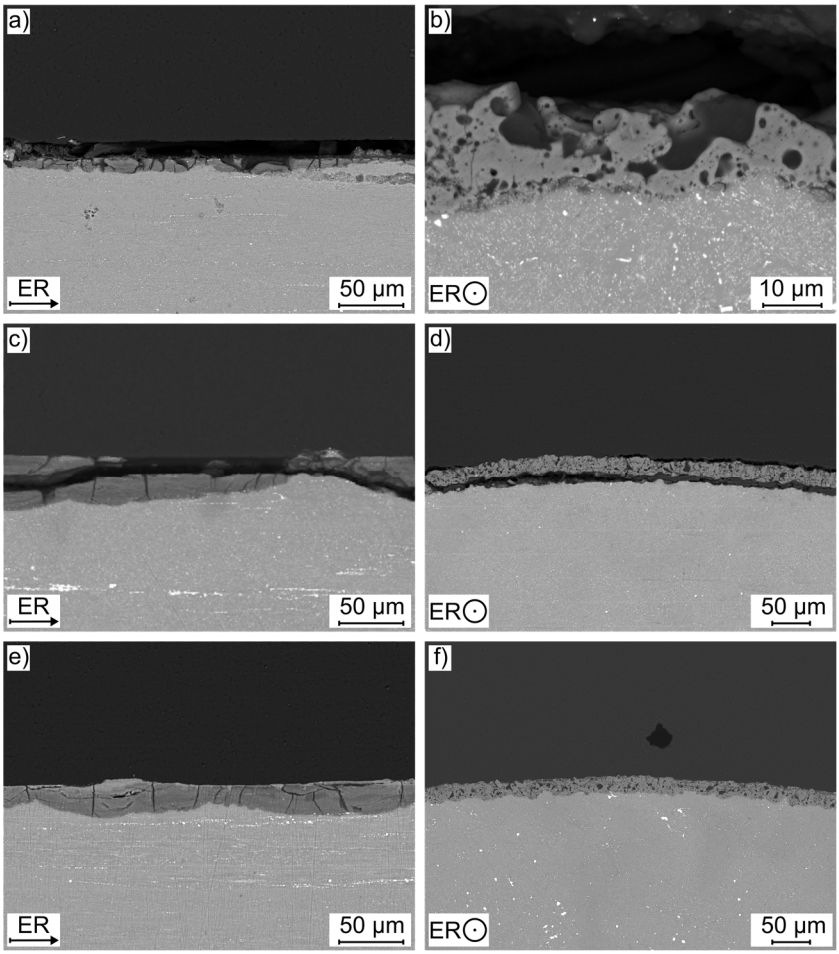

Abbildung 6.12: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Quer- und Längsschliffen der zylindrischen Proben der Mg-Legierung WE43 mit (b, d, f) und ohne (a, c, e) plasma-elektrolytische(r) Oxidation nach Immersionsversuchen in modifiziertem Minimum Essential Medium bei 36,5 °C am freien Korrosionspotential für 7 (a, b), 14 (c, d) und 21 Tage (e, f).

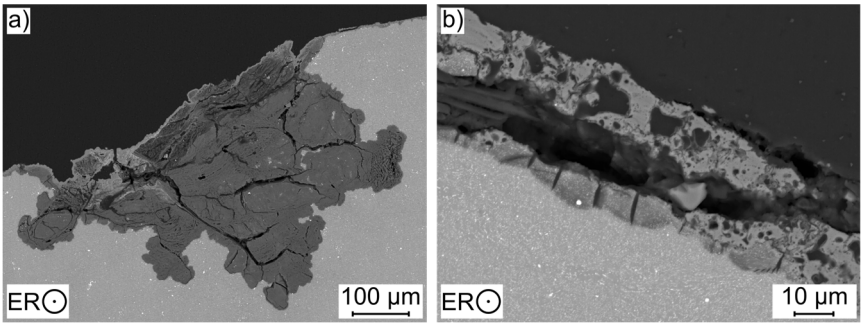

Abbildung 6.13: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Querschliffen der zylindrischen Proben der Mg-Legierung WE43 mit (b) und ohne (a) plasma-elektrolytische(r) Oxidation nach Immersionsversuchen in modifiziertem Minimum Essential Medium bei 36,5 °C am freien Korrosionspotential für 21 Tage, vgl. [284].

Zur weiteren Nutzung der Ergebnisse werden aus den Wasserstoffentwicklungsraten die Korrosionsraten berechnet, die im nachfolgenden Kapitel 6.2.2 mittels GSP nachgebildet werden. Aufgrund des degressiven Verlaufs des spezifischen Wasserstoffvolumens beider Materialvarianten sind die entsprechenden Korrosionsraten und nach Gleichung (6.3) ebenfalls die Stromdichte zeitabhängig. Durch die Versuchsteuerung mittels der Software Gamry Framework, die keine Programmierung von nicht linearen Stromdichte-Kurven erlaubt, werden die Verläufe über Geraden (Abbildung 6.14) angenähert. Aus den Steigungen der Geraden, die den HER entsprechen, werden analog zu Kapitel 6.1.1 die Korrosionsraten berechnet. Zusätzlich gibt Tabelle 6.1 die Korrelationskoeffizienten nach Pearson an, um einschätzen zu können, inwiefern die lineare Annäherung den eigentlich degressiven Verlauf abbilden kann. Durch Anwendung von Gleichung (6.3), der jeweiligen Immersionszeit t_{OCP} sowie der verkürzten Immersionszeit t_{GSP} werden die zur Nachbildung notwendigen Stromdichten berechnet. Für die Nachbildung der maximalen Immersionszeit von $t_{OCP,max} = 21$ Tagen mit Zwischenzuständen bei $t_{OCP} = 7$ Tagen und 14 Tagen in $t_{GSP} = \{1; 2; 3\}$ Tagen ergibt sich ein Zeitquotient von $t_{OCP}/t_{GSP} = 7$. Allgemein entspricht die Immersionszeit am freien Korrosionspotential t_{OCP} der zu simulierenden Immersionszeit t_{Sim}.

Alle Regressionen weisen einen Korrelationskoeffizienten nach Pearson $r \geq 0{,}990$ auf, sodass die Verläufe über Geraden abgebildet werden können. In grafischen Darstellungen der Wasserstoffentwicklung zur Bewertung der *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode werden im weiteren Verlauf die drei Geraden dargestellt, da es sich in Bezug auf die Regelung mittels Potentiostat um die Sollwerte handelt.

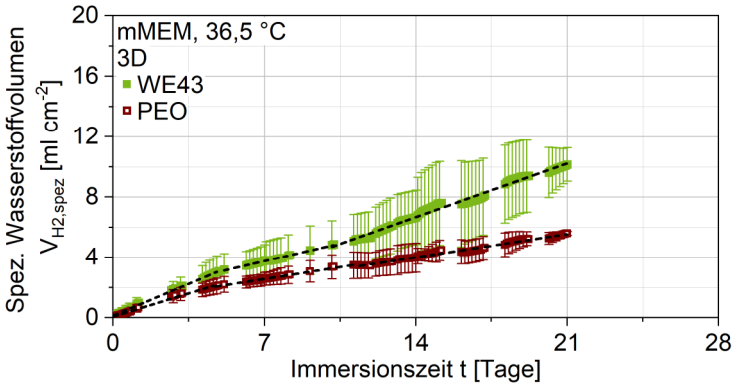

Abbildung 6.14: Langzeit-Korrosionsverhalten von zylindrischen Proben (Volumina, 3D) der Mg-Legierung WE43 mit und ohne plasma-elektrolytische(r) Oxidation (PEO) in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) bei 36,5 °C in Immersionsversuchen am freien Korrosionspotential für 21 Tage unter Detektion des spezifischen Wasserstoffvolumens, Anwendung linearer Regression, vgl. [107].

Tabelle 6.1: Korrelationskoeffizienten der linearen Regression zur Berechnung der Korrosionsraten der zylindrischen Proben der Mg-Legierung WE43 mit und ohne plasma-elektrolytische(r) Oxidation (PEO) in Immersionsversuchen in modifiziertem Minimum Essential Medium bei 36,5 °C am freien Korrosionspotential (OCP) für 21 Tage sowie die zur Nachbildung berechneten Stromdichten, vgl. [267].

	Pearson r	**Korrosionsrate $\dot{m}_{Korr}$** [10^3 mg cm^{-2} a^{-1}]	**Immersionszeit t_{OCP}** [Tage]	**Stromdichte i** [mA cm^{-2}]
WE43	0,999	0,21	0,0 – 4,8	1,05
	0,995	0,12	4,8 – 10,1	0,61
	0,993	0,18	10,1 – 21,0	0,94
PEO	0,996	0,15	0,0 – 4,7	0,77
	0,996	0,07	4,7 – 11,2	0,41
	0,990	0,09	11,2 – 21,0	0,51

6.2.2 Kurzzeit-Immersion unter galvanostatischer Polarisation

Nach der Bestimmung des Langzeit-Korrosionsverhaltens über eine Immersionszeit von drei Wochen an zylindrischen Proben der beiden Materialvarianten zeigt Abbildung 6.15 a) das zeitabhängige spezifische Wasserstoffvolumen aus Immersionsversuchen unter Anwendung der *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode durch Nutzung galvanostatischer Polarisation mit den berechneten Stromdichten aus Tabelle 6.1. Beide Materialvarianten weisen für jeden Versuchstag einen progressiven Verlauf auf, der in einen linearen Anstieg übergeht. Die Ausprägung des progressiven Verlaufs ist für die Versuchstage 2 und 3 ausgeprägter als für den ersten Versuchstag. Dies ist analog zu den Kurzzeit-Immersionsversuchen unter GSP an den flächigen, eingebetteten Proben und begründet sich durch die Bildung und das Ablösen der Wasserstoffblasen von der korrodierten, rauen Oberfläche. Das Ablösen findet ab einer kritischen Größe der Gasblasen statt, sodass die Messung einer konstanten HER zeitverzögert stattfindet. Da zu Beginn des ersten Versuchstags die Oberfläche nach Einstellung des Ruhepotentials nur geringfügig korrodiert ist, ist die Haftung der Gasblasen im Vergleich zu den beiden folgenden Versuchstagen mit einer verstärkten korrosiven Schädigung geringer. Allgemein tritt dieses Phänomen aufgrund der intermittierenden Versuchsführung auf, ist für die Entwicklung der Kurzzeit-Prüfmethode aber vernachlässigbar. Durch die höheren angewandten Stromdichten zur Nachbildung der höheren Korrosionsraten des Substratmaterials WE43 liegen deutlich höhere spezifische Wasserstoffvolumina für diese im Vergleich zur PEO-modifizierten Variante vor. Analog zu den Langzeit-Immersionsversuchen am freien Korrosionspotential kommt es für Immersionszeiten von 24 bzw. 48 Stunden zu sprungartigen Änderungen der Standardabweichungen. Für Immersionszeiten mit einer konstanten Stromdichte tritt keine zeitabhängige Wasserstoffentwicklungsrate auf, sodass auch für die komplexeren zylindrischen Proben und für längere Immersionszeiten ein linearer Zusammenhang zwischen dem Wasserstoffvolumen und der Zeit vorliegt. Weiterhin kommt es zu keinem Abflachen der Wasserstoffentwicklung, sodass eine mögliche Passivierungsneigung durch die galvanostatische Polarisation, wie in Kapitel 6.1 beschrieben, unterdrückt wird.

Zur qualitativen Bewertung der Kurzzeit-Prüfmethode wird in Abbildung 6.15 b) beispielhaft die Reaktion des spezifischen Wasserstoffvolumens auf die Änderung der Stromdichte betrachtet. Die Änderung findet nach 15,9 (PEO) und 16,3 Stunden (WE43) bei einer vergleichbaren Immersionszeit statt. Infolge der veränderten Stromdichte ist bei beiden Materialvarianten eine verringerte Steigung des spezifischen Wasserstoffvolumens erkennbar, die geringfügig zeitverzögert nach 17,7 Stunden detektiert wird. Somit wird gezeigt, dass nicht nur eine Steuerung der Wasserstoffentwicklung für konstante Stromdichten (Kapitel 6.1.1), sondern

auch die Variation der Wasserstoffentwicklung innerhalb eines Versuchs durch Variation der Stromdichte möglich ist.

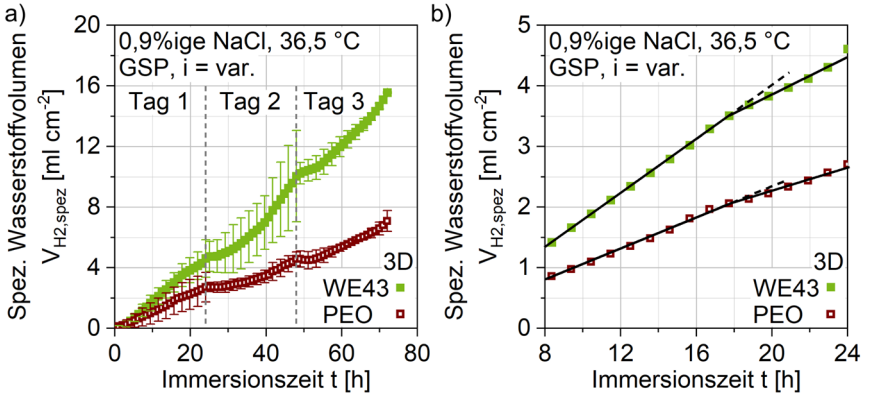

Abbildung 6.15: Kurzzeit-Korrosionsverhalten von zylindrischen Proben (Volumina, 3D) der Mg-Legierung WE43 mit und ohne plasma-elektrolytische(r) Oxidation (PEO) in 0,9%iger NaCl-Lösung bei 36,5 °C in Immersionsversuchen unter Anwendung galvanostatischer Polarisation (GSP) und Detektion des spezifischen Wasserstoffvolumens: gesamte Immersionszeit von 3 Tagen (a), Detailansicht von 8 bis 24 Stunden (b), vgl. [267].

Zur tiefergehenden Bewertung zeigt Abbildung 6.16 den Vergleich der Soll- und Istwerte für beide Materialvarianten mit dem spezifischen Wasserstoffvolumen über der normierten Immersionszeit t/t_{max}. Die Normierung wird über die jeweilige maximale Immersionszeit t_{max} vorgenommen und dient der Vergleichbarkeit der beiden Versuchsreihen. Die linearen Regressionen (Abbildung 6.14) der Langzeit-Immersionsversuche am freien Korrosionspotential über $t_{OCP,max}$ = 504 h dienen als Sollwert, wohingegen die mittlere Wasserstoffentwicklung aus Abbildung 6.15 a) als Istwert dient. Zur Übersichtlichkeit werden die Standardabweichungen nicht dargestellt.

Abgesehen vom progressiven Verlauf zu Beginn der Versuchstage stimmen die Ist- mit den Sollwerten qualitativ überein. Für eine Änderung der Stromdichte ist ebenfalls eine Änderung der Steigung des Wasserstoffvolumens und damit der HER erkennbar. Vor allem für die PEO-modifizierte Variante liegen nur geringe Abweichungen zu den Sollwerten vor, die erst ab dem dritten Immersionszeitraum ($t/t_{max} > 0{,}67$) signifikant auftreten und mit der Immersionszeit bis zu einer maximalen Abweichung von 17% ansteigen. Nachdem die beiden Versuchsstrategien beim Substratmaterial WE43 für den ersten Betrachtungszeitraum ($t/t_{max} < 0{,}33$)

quantitativ übereinstimmen, kommt es nachfolgend zu deutlich größeren Abweichungen, die aufgrund der sich einstellenden konstanten HER mit der Immersionszeit zunehmen und für $t/t_{max} = 1$ zu einer Abweichung von 49% führen.

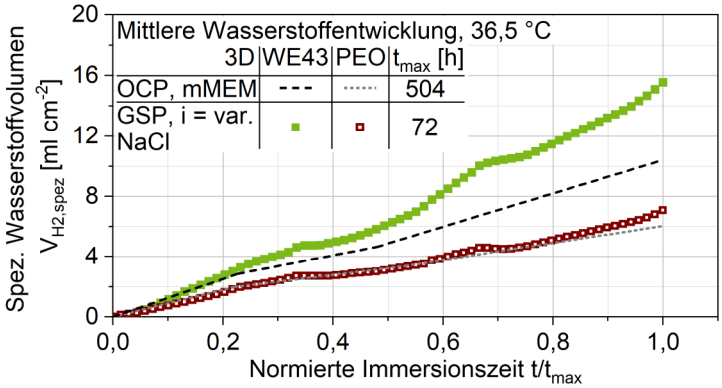

Abbildung 6.16: Mittlere Wasserstoffentwicklung der Immersionsversuche am freien Korrosionspotential (OCP) in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) für 504 Stunden und unter galvanostatischer Polarisation (GSP) in 0,9%iger NaCl-Lösung für 72 Stunden bei 36,5 °C von zylindrischen Proben (Volumina, 3D) der Mg-Legierung WE43 mit und ohne plasmaelektrolytische(r) Oxidation (PEO), vgl. [267].

Um weitere Aussagen über das Korrosionsverhalten unter GSP treffen zu können, zeigt Abbildung 6.17 a) den Verlauf des Potentials U, gemessen gegen die Ag/AgCl-Referenzelektrode, über der Immersionszeit. Das Potential ergibt sich nur indirekt als Messgröße, da dieses im Regelkreis direkt von der Stromdichte abhängt. Exemplarisch zeigen die Daten die intermittierende Versuchsführung für je eine Probe der beiden Materialvarianten. Für jeden Versuchstag sinkt das Potential mit Aufbringung der Stromdichte drastisch ab, bevor es in einen regressiven Anstieg übergeht. Hierbei bildet der erste Versuchstag des Substratmaterials eine Ausnahme, da das Potential nach dem drastischen Abfall in einen degressiven Anstieg übergeht. Unabhängig von der Form des Anstiegs sättigt sich das Potential anschließend und bleibt bis zum Ende des Versuchstags bzw. bis zur Änderung der Stromdichte konstant. Für Letzteres (innerhalb des ersten bzw. zweiten Tags) kommt es zu einer sprungartigen Änderung des Potentials. In Abhängigkeit der zuvor aufgebrachten Stromdichte fällt das Potential für eine geringere Stromdichte sprungartig ab bzw. sprungartig an für eine höhere Stromdichte. Unabhängig davon kommt es anschließend zu einer Sättigung des Potentials. Lediglich für den ersten Versuchstag weist die PEO-modifizierte Variante ein geringeres Potential

als das Substratmaterial auf, wobei die Werte mit voranschreitender Immersionszeit konvergieren. Um diese Konvergenz bewerten zu können, sind in Abbildung 6.17 b) die gesättigten Potentiale über der normierten Immersionszeit aufgetragen.

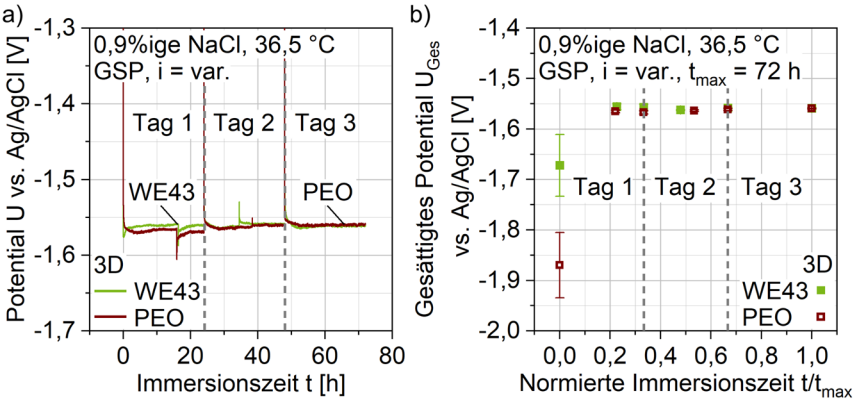

Abbildung 6.17: Elektrochemische Reaktion von zylindrischen Proben (Volumina, 3D) der Mg-Legierung WE43 mit und ohne plasma-elektrolytische(r) Oxidation (PEO) in 0,9%iger NaCl-Lösung bei 36,5 °C in Immersionsversuchen unter Anwendung galvanostatischer Polarisation (GSP): Potentialverlauf (a), Sättigungsverhalten des Potentials (b), vgl. [267].

Das gesättigte Potential wird jeweils am Ende eines Zeitraums mit einer konstanten Stromdichte detektiert. Die Normierung wird wiederum über die maximale Immersionszeit vorgenommen. Für den Ausgangszustand bei $t/t_{max} = 0$ wird das eingestellte Ruhepotential vor Aufbringung der Polarisation genutzt. Bei den abgebildeten Datenpunkten handelt es sich um Mittelwerte, sodass ebenfalls die Standardabweichungen gezeigt werden. Das Ruhepotential des Ausgangszustands ist für die PEO-modifizierte Variante (-1,873 V) deutlich geringer als für das Substratmaterial (-1,711 V), weist jedoch hohe Standardabweichungen auf. Diese werden mit zunehmender Immersionszeit vernachlässigbar klein. Nach Aufbringung der ersten Polarisation sind für das Substratmaterial keine Änderungen im gesättigten Potential, auch bei Änderung der aufgebrachten Stromdichte, erkennbar. Die PEO-modifizierte Variante weist innerhalb des ersten Versuchstags ein geringeres gesättigtes Potential auf, das anschließend jedoch mit dem Substratmaterial konvergiert. Der Verlauf des Potentials deutet aufgrund des Sättigungsverhaltens hin zu höheren Werten auf das schnelle Erreichen eines Gleichgewichtszustands infolge der korrosiven Schädigung hin [203]. Dies wird durch die Beobachtung mit steigender Immersionszeit und mit voranschreitendem korrosivem Schaden bestätigt, da die benötigte Zeit bis zum Erreichen des Sättigungs-

werts abnimmt. Obwohl bei der PEO-Modifikation im Ausgangszustand ein deutlich geringeres Ruhepotential vorliegt, gleichen sich die Potentiale der beiden Materialvarianten mit zunehmender Immersionszeit an, sodass das Substratmaterial das Materialverhalten unter GSP dominiert.

Zur Quantifizierung des Verhaltens unter galvanostatischer Polarisation werden für jeden Zeitraum mit einer konstanten Stromdichte über die HER die Korrosionsraten berechnet (Abbildung 6.18 a). Falls ein progressiver Verlauf vorliegt, wird lediglich der lineare Bereich zur Berechnung genutzt. Wenn es für eine Stromdichte zwei Immersionszeiträume gibt (z. B. durch die intermittierende Versuchsführung) wird je eine Korrosionsrate berechnet. So soll bewertet werden, inwiefern die anvisierten Korrosionsraten nachgebildet werden können und ob die Kurzzeit-Prüfmethode anwendbar ist. Die zeitabhängigen Korrosionsraten der Langzeit-Immersionsversuche am freien Korrosionspotential werden über die jeweiligen Zeiträume gewichtet und gemittelt. Als Abschätzung wird für diese beiden Datenpunkte die Korrosionsstromdichte der PDP aus Abbildung 6.18 b) genutzt. Die Korrosionsraten der Kurzzeit-Immersionsversuche unter GSP an den flächigen, eingebetteten Proben sowie die daraus resultierende Regressions- bzw. Auslegungsfunktion sind ebenfalls hinterlegt.

Qualitativ liegen alle Datenpunkte in guter Näherung im Bereich der Auslegungsfunktion, wobei es quantitativ zu Abweichungen hin zu höheren Korrosionsraten kommt. Für das Substratmaterial WE43 liegen alle Korrosionsraten oberhalb der Auslegungsfunktion, mit steigender Immersionszeit ($t > 36$ h) nimmt diese Abweichung zu. Für die PEO-modifizierte Variante liegen die Datenpunkte für kürzere Immersionszeiten ($t < 36$ h) auf der Auslegungsfunktion, wohingegen es für höhere Immersionszeiten, analog zum Substratmaterial, zu Abweichungen kommt. Diese lassen sich auf den Einfluss der Probengeometrie zurückführen. Beim Vergleich der Korrosionsraten am freien Korrosionspotential (i_{Korr}, Abbildung 6.18 a) und der PDP-Messungen (b) zwischen den beiden Probengeometrien und der PEO-Modifizierung fallen deutliche quantitative Unterschiede auf. Die Tafel-Kurven der flächigen, eingebetteten und der zylindrischen Proben des Substratmaterials WE43 gleichen sich qualitativ. Quantitativ ist die Kurve der flächigen Proben hin zu einer geringeren Korrosionsstromdichte (57,55 zu 16,48 $\mu A\ cm^{-2}$) und zu einem höheren Ruhepotential (-1,711 zu -1,540 V) verschoben, sodass generell ein höherer Korrosionswiderstand vorliegt. Dieses Verhalten wird ebenfalls bei Betrachtung der Wasserstoffentwicklung in den Immersionsversuchen beider Probengeometrien für $t < 30$ h bestätigt (Abbildung 6.19). Beide Kurven nehmen einen degressiven Verlauf an, der für $t < 8{,}4$ h quantitativ übereinstimmt, anschließend jedoch stark divergiert. Hierbei liegt für die flächigen Proben eine deutlich geringere Steigung und damit eine höhere Passivierungsneigung und geringere Korrosionsrate im Vergleich zu den zylindrischen Proben vor.

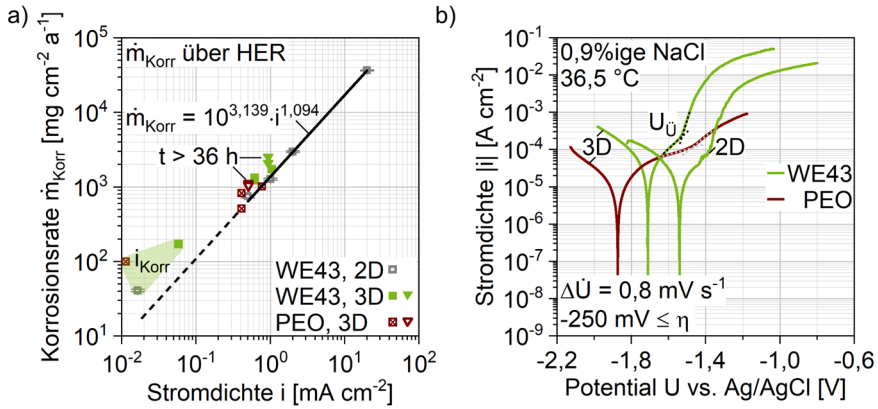

Abbildung 6.18: Korrosionsverhalten von flächigen, eingebetteten (2D) und zylindrischen Proben (Volumina, 3D) der Mg-Legierung WE43 mit und ohne plasma-elektrolytische(r) Oxidation (PEO) in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) und 0,9%iger NaCl-Lösung bei 36,5 °C: Korrosionsrate in Abhängigkeit der Stromdichte, berechnet aus der Wasserstoffentwicklungsrate (HER) (a), potentiodynamische Polarisationsmessung (b), vgl. [263, 267].

Dagegen weisen die zylindrischen Proben der PEO-modifizierten Variante ein abweichendes Verhalten während der potentiodynamischen Polarisation auf. Im anodischen Bereich kommt es zu einer deutlich ausgeprägteren Passivierungsneigung durch einen stärker abflachenden anodischen Ast. Für Materialien mit einem ausgeprägten aktiv-passiven Materialverhalten lässt sich das Pittingpotential U_P aus dem Übergang des passiven in den transpassiven Bereich beschreiben [106]. Da für Mg-Legierungen häufig kein ausgeprägtes aktiv-passives Materialverhalten vorliegt, wird für diese Arbeit das Übergangspotential $U_Ü$ als Übergang zur anodischen Aktivität eingeführt. Dieser Wert beträgt -1,478 V (PEO) bzw. -1,528 V (WE43) und liegt für das Substratmaterial im Bereich der gesättigten Potentiale aus Abbildung 6.17. Für die PEO-modifizierte Variante liegt ein geringeres Ruhepotential (-1,873 zu 1,711 V) und eine geringere Korrosionsstromdichte (11,35 zu 57,6 µA cm^{-2}) vor, sodass die Modifikation zwar zu einer geringeren Korrosionsrate, aber auch zu einem thermodynamisch instabileren Verhalten unter galvanischer Korrosion führt [85, 106].

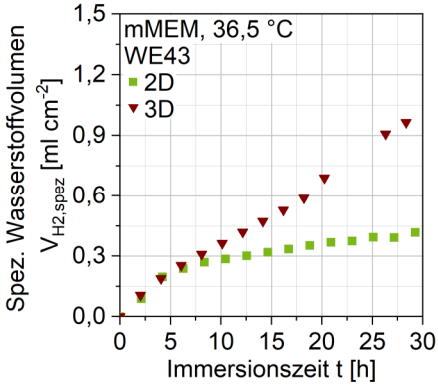

Abbildung 6.19: Kurzzeit-Korrosionsverhalten von flächigen, eingebetteten (2D) und zylindrischen Proben (Volumina, 3D) der Mg-Legierung WE43 in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) bei 36,5 °C in Immersionsversuchen für 30 Stunden unter Detektion des spezifischen Wasserstoffvolumens.

Die geringeren Korrosionsraten sowie die höhere Neigung zur Passivierung der flächigen Proben im Vergleich zu den zylindrischen Proben beeinflussen ebenfalls das Verhalten unter galvanostatischer Polarisation. Infolge des höheren Korrosionswiderstands liegen unter Polarisation geringere Korrosionsraten vor, sodass die Auslegungsfunktion, bestimmt über die flächigen Proben, nur eingeschränkt für die zylindrischen Proben genutzt werden kann. Das abweichende Korrosionsverhalten lässt sich über die Mikrostruktur quer und längs zur Extrusionsrichtung des Substratmaterials erklären (Kapitel 5.1). Die Legierung WE43 weist eine hohe Anzahl an Neodym-, Yttrium- und Zirkonium-reichen intermetallischen Ausscheidungen auf, wobei vor allem die letzten beiden höhere Kontaktpotential-Differenzen im Vergleich zur α-Mg-Matrix besitzen und im Interface zur α-Mg-Matrix mikrogalvanische Korrosion hervorrufen [146, 157]. Dabei beeinflusst sowohl die Anzahl und Größe als auch die Kontaktpotential-Differenz (relativ zur α-Mg-Matrix) das generelle Korrosionsverhalten [122]. Quer zur Extrusionsrichtung weisen die Ausscheidungen zwar unterschiedliche Formen (eckig, rund, stäbchenförmig) auf, liegen dennoch nur punktuell vor, dieser Fall trifft auf die flächigen, eingebetteten Proben zu. Längs zur Extrusionsrichtung sind die Ausscheidungen zeilenförmig angeordnet sowie parallel zur Extrusionsrichtung gelängt. Durch dieses Phänomen ist die Fläche des Interfaces zwischen Ausscheidungen und α-Mg-Matrix größer, sodass ebenfalls die generelle Korrosionsrate und die Anfälligkeit für Korrosionsnarben höher sind. Dies repräsentiert die Mikrostruktur der zylind-

rischen Proben. Dementsprechend muss bei der Charakterisierung des Korrosionsverhaltens die jeweilige Mikrostruktur, die im Anwendungsfall relevant ist, berücksichtigt werden.

Die für längere Immersionszeiten (WE43, $t > 36$ h) höheren Korrosionsraten lassen sich auf die Flächenabnahme durch den korrosiven Abtrag zurückführen. Für die Steuerung mittels Gamry Framework werden die Stromdichte und die Fläche, die in Kontakt mit dem Elektrolyten steht, vorab definiert. Für die Durchführung ergibt sich der einzustellende Strom aus dem Produkt dieser beiden Größen. Infolge der Flächenabnahme in Kombination mit dem konstanten Strom ergeben sich mit fortschreitender Immersionszeit höhere effektive Stromdichten, die nach Gleichung (6.1) zu höheren Korrosionsraten führen. Für die PEO-modifizierte Variante lässt sich für geringe Immersionszeiten das Korrosionsverhalten unter GSP durch die Auslegungsfunktion der flächigen Proben annähern. Mit steigender Immersionszeit und damit voranschreitender Korrosion weichen die Korrosionsraten zunehmend von der Auslegungsfunktion ab und nähern sich den Werten der zylindrischen Proben des Substratmaterials an.

Aufgrund der großen Unterschiede zwischen den Soll- und Istwerten der Wasserstoffentwicklung des Substratmaterials und der gewonnenen Erkenntnisse bzgl. des Zusammenhangs zwischen Mikrostruktur, Stromdichte und Korrosionsrate wird Gleichung (6.2) zur Auslegung der GSP durch erneute Regression zu Gleichung (6.4) angepasst. Dabei lässt sich die Regression durch eine vertikale Verschiebung der Gerade zu höheren Korrosionsraten beschreiben, sodass die Steigung konstant bleibt. Zur Berücksichtigung der abnehmenden Probenoberfläche, die mit einer Erhöhung der effektiven Stromdichte einhergeht, wird über den Sollwert der Korrosionsrate der absolute Massenverlust berechnet. Unter der idealisierten Annahme einer homogenen Korrosion erlaubt der Massenverlust die Berechnung des Volumenverlusts und damit die Berechnung der Abnahme der Probenoberfläche. Wie zuvor beschrieben, ist über die Software Gamry Framework keine kontinuierliche Einstellung der Stromdichte möglich. Daher wird jeder Versuchstag in sechs Intervalle von je vier Stunden aufgeteilt und die aktuelle Probenoberfläche am Ende eines Intervalls berechnet und für das nachfolgende entsprechend angepasst. Die erneute Auslegung der GSP bei WE43 ist in Tabelle 6.2 gegeben, zur eindeutigen Unterscheidung zur vorherigen Versuchsreihe wird diese mit GSP-2 gekennzeichnet. Aufgrund der geringen Abweichungen (+17%) zwischen den Soll- und Istwerten der Wasserstoffentwicklung der PEO-modifizierten Variante wird keine Anpassung der Stromdichte vorgenommen.

$$\dot{m}_{Korr,GSP} = 10^{3{,}372} \cdot i^{1{,}094} \tag{6.4}$$

Tabelle 6.2: Berechnung der Korrosionsraten der zylindrischen Proben der Mg-Legierung WE43 in Immersionsversuchen in modifiziertem Minimum Essential Medium bei 36,5 °C für 21 Tage sowie die zur Nachbildung berechneten, angepassten Stromdichten (GSP-2), vgl. [283].

	Korrosionsrate $\dot{m}_{Korr}$ [10^3 mg cm^{-2} a^{-1}]	**Immersionszeit** t_{OCP} [Tage]	**Stromdichte** **i** [mA cm^{-2}]
WE43	0,21	0,0 – 4,8	0,64
	0,12	4,8 – 10,1	0,38
	0,18	10,1 – 21,0	0,57

Die Wasserstoffentwicklung des Substratmaterials unter galvanostatischer Polarisation mit angepassten Stromdichten sowie die Sollwerte sind in Abbildung 6.20 über der normierten Immersionszeit aufgetragen. Das qualitative Verhalten sowie die Sprünge in der Standardabweichung zu Beginn der Versuchstage erklärt sich analog zu der ersten Versuchsreihe unter GSP. Im Gegensatz zu dieser stimmen die Istwerte in guter Näherung mit den Sollwerten überein und weichen zu geringeren Wasserstoffvolumina ab, sodass am Ende des Immersionszeitraums eine Abweichung von -21% zwischen den beiden Versuchsstrategien entsteht, die im Bereich der Abweichung der PEO-modifizierten Variante liegt.

Im Rahmen der Immersionsversuche unter GSP werden zwei unterschiedliche Korrosionszellen genutzt, wobei eine analog zu der der Korrosionsermüdungsversuche aufgebaut ist (Kapitel 4.3.3) und somit einen direkten Übertrag erlaubt. Dagegen ermöglicht die zweite Korrosionszelle die Messung des generierten Wasserstoffvolumens an der Gegenelektrode (G-Elektrode, Kapitel 3.3). Dies ist entscheidend, da bei den Korrosionszellen der Korrosionsermüdungsversuche eine Separierung des Wasserstoffvolumens der Probe und der Gegenelektrode nicht möglich ist. Durch den angelegten Strom zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode findet an der Gegenelektrode ebenfalls eine kathodische Reaktion statt, die zu einer zusätzlichen Generierung von Wasserstoff führt und eine Erhöhung des Gesamtvolumens bedeutet. Ohne die Kenntnis der Anteile an anodischem und kathodischem Wasserstoff lässt sich die Korrosionsrate unter GSP nicht bestimmen. Für die Kurzzeit-Immersionsversuche unter GSP in Kapitel 6.1.1 ist dieser Effekt nicht zu berücksichtigen, da es sich um eine offene Korrosionszelle handelt und die Gegenelektrode nicht unterhalb der Bürette platziert wurde. Daher wird die Hälfte der Immersionsversuche unter GSP-2 an der Korrosionszelle mit Separierung des kathodischen Wasserstoffvolumens durchgeführt. Neben der mittleren

spezifischen Wasserstoffentwicklung des Substratmaterials WE43 zeigt Abbildung 6.20 die Werte des kathodischen Wasserstoffs an der Gegenelektrode über der normierten Immersionszeit.

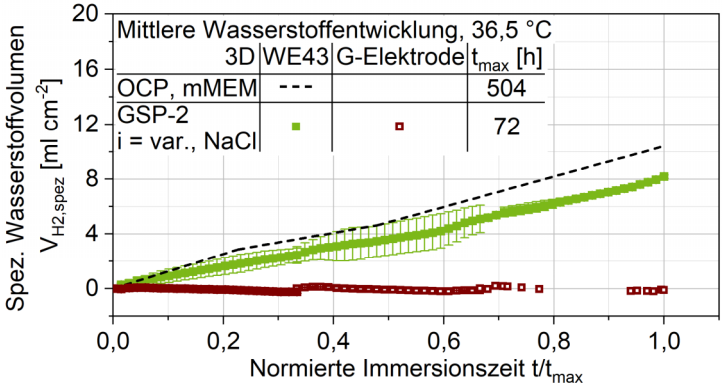

Abbildung 6.20: Mittlere Wasserstoffentwicklung der Immersionsversuche am freien Korrosionspotential (OCP) in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) für 504 Stunden und unter galvanostatischer Polarisation mit angepassten Stromdichten (GSP-2) in 0,9%iger NaCl-Lösung für 72 Stunden bei 36,5 °C von zylindrischen Proben (Volumina, 3D) der Mg-Legierung WE43 sowie der Gegenelektrode (G-Elektrode).

Mit geringen Schwankungen und geringen Standardabweichungen bewegt sich das kathodische Wasserstoffvolumen um 0 ml cm^{-2}. Der letzte Versuchstag weist Lücken auf, da nur Messwerte eines Versuchs zur Verfügung stehen und somit keine Mittelwertbildung vorgenommen werden kann. Die allgemeinen Schwankungen, die teilweise zu geringfügig negativen Messwerten führen, lassen sich auf die Kalibrierung der Einflussgrößen (Kapitel 4.4) zurückführen. Unter den vorliegenden Versuchsbedingungen entsteht kein messbares Wasserstoffvolumen an der Gegenelektrode, sodass das gesamte Wasserstoffvolumen der Immersions- und Korrosionsermüdungsversuche in den Korrosionszellen ohne eine Separierung der Volumina der Magnesiumkorrosion zugeschrieben wird.

Zur quantitativen Bewertung der Korrosionsraten wird analog zur ersten Versuchsreihe pro Zeitraum mit konstanter Stromdichte die HER zur Berechnung genutzt und in Abbildung 6.21 über der Stromdichte aufgetragen. Aufgeführt sind beide Auslegungsfunktionen, die zur Berechnung der Stromdichte beider Versuchsreihen genutzt wurden. Die Korrosionsraten der angepassten Stromdichten liegen in Übereinstimmung auf der Auslegungsfunktion, die auftretenden Abwei-

chungen weisen entsprechend Abbildung 6.20 geringere Korrosionsraten auf, wobei die größte Abweichung für das erste Intervall ($0{,}00 \leq t/t_{max} < 0{,}23$ mit $i = 0{,}64$ mA cm^{-2}) vorliegt. Weiterhin lässt sich feststellen, dass im Vergleich zur ersten Versuchsreihe keine Abweichungen zu höheren Korrosionsraten bei steigender Immersionszeit auftreten, sodass die diskontinuierliche Anpassung der Probenoberfläche als erfolgreich bewertet wird. Trotz der guten Übereinstimmung mit der Auslegungsfunktion weisen die Daten der Kurzzeit-Immersionsversuche der zylindrischen Proben für beide Versuchsreihen (GSP-1 und -2) höhere Streuungen als die ursprüngliche Versuchsreihe an den flächigen, eingebetteten Proben auf. Dies lässt sich vor allem auf die längeren Immersionszeiten in Kombination mit einer erhöhten Lochfraßneigung aufgrund der Mikrostruktur längs zur Extrusionsrichtung sowie der komplexeren dreidimensionalen Geometrie zurückführen.

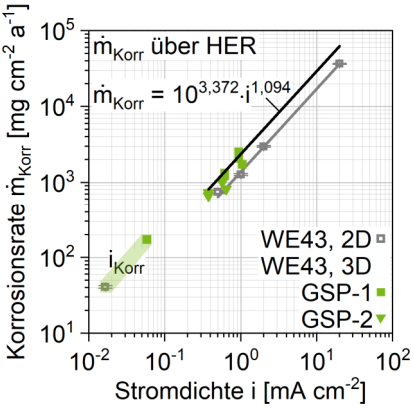

Abbildung 6.21: Korrosionsraten von flächigen, eingebetteten (2D) und zylindrischen Proben (Volumina, 3D) der Mg-Legierung WE43 in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) und 0,9%iger NaCl-Lösung bei 36,5 °C in Abhängigkeit der ursprünglichen (GSP-1) und angepassten (GSP-2) Stromdichten, vgl. [283].

Nachdem für beide Materialvarianten die Korrosionsraten unter GSP mit den Sollwerten der Langzeit-Immersionsversuche am freien Korrosionspotential in guter Näherung übereinstimmen, zeigt Abbildung 6.22 die Korrosionsmorphologie beider Materialvarianten für die drei betrachteten Immersionszeiträume. Die Betrachtung der Korrosionsmorphologie spielt neben der generellen Korrosionsrate für die Stabilität, z. B. reduziert durch Kerbwirkungen bei Korrosionsnarben, eine zentrale Rolle. Analog zu den Immersionsversuchen der flächigen, eingebetteten Proben führt die GSP zu einer verstärkten Bildung von Korrosionsnarben beim

Substratmaterial (a), die sich entlang der zeilenförmigen Ausscheidungen längs zur Extrusionsrichtung anordnen (Abbildung 6.23).

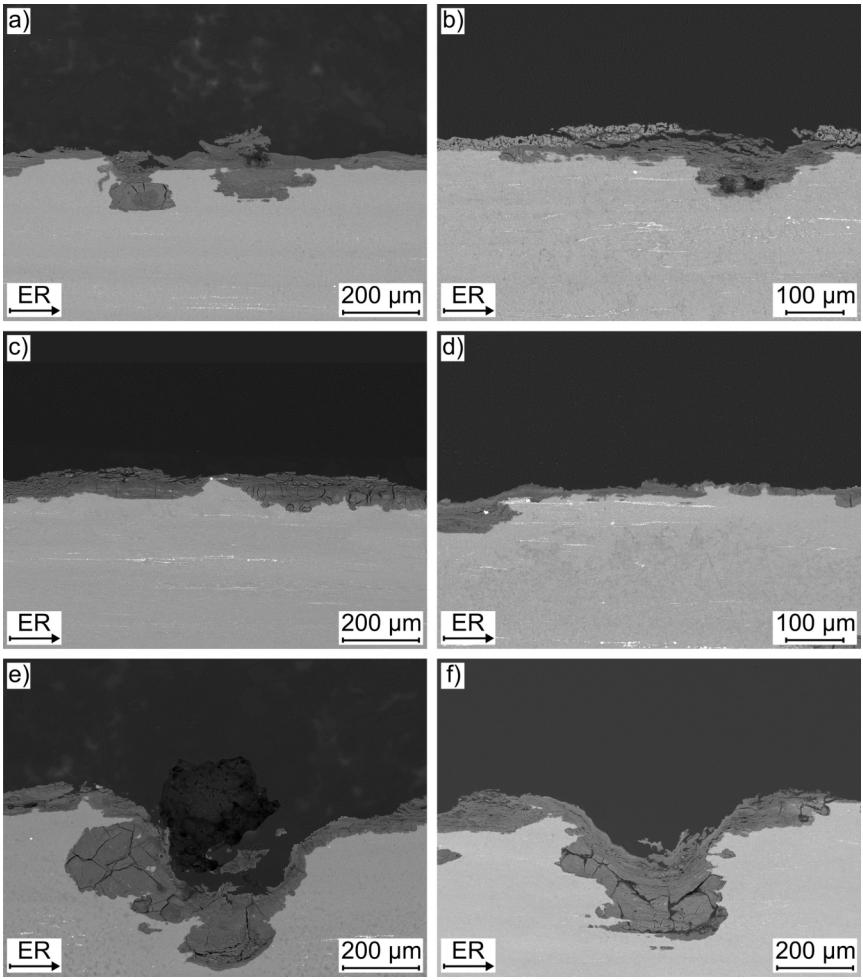

Abbildung 6.22: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Längsschliffen der zylindrischen Proben der Mg-Legierung WE43 mit (b, d, f) und ohne (a, c, e) plasma-elektrolytische(r) Oxidation nach Immersionsversuchen in 0,9%iger NaCl-Lösung bei 36,5 °C unter galvanostatischer Polarisation für 1 (a, b), 2 (c, d) und 3 Tage (e, f).

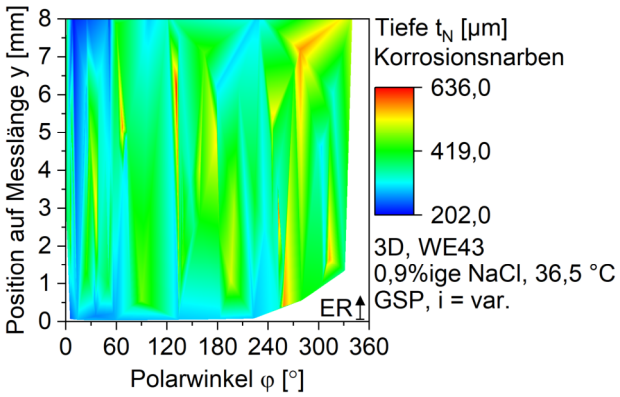

Abbildung 6.23: Mapping der Tiefe von Korrosionsnarben entlang der Messlänge einer zylindrischen Probe (Volumina, 3D) der Mg-Legierung WE43 nach einem Immersionsversuch in 0,9%iger NaCl-Lösung bei 36,5 °C unter galvanostatischer Polarisation (GSP) für einen Tag; Auswertung mittels Mikro-Computertomografie und Python-Skript.

Im Gegensatz zu den Langzeit-Immersionsversuchen am freien Korrosionspotential tritt dieses Phänomen bereits nach einem Tag (t_{Sim} = 7 Tage) auf. Bei Wachstum der vorhandenen und Entwicklung weiterer Korrosionsnarben wächst zusätzlich die Korrosionsschicht in der Dicke (c, t_{Sim} = 14 Tage). Es ist zu erkennen, dass sich die korrosive Schädigung entlang der intermetallischen Ausscheidungen ausbreitet, diese aufgrund der höheren Kontaktpotential-Differenz jedoch nicht korrodieren, sodass es entweder zu einem Aussparen der Ausscheidungen (c) oder zu einer Einlagerung in der Korrosionsschicht kommt (d). Bei voranschreitender Immersionszeit kommt es zu einem weiteren Wachstum der Korrosionsnarben und der Dicke der Korrosionsschicht (e, t_{Sim} = 21 Tage). Trotz der geringeren Korrosionsraten und dementsprechend geringeren Stromdichten weisen die zylindrischen Proben der Mg-Legierung mit PEO-Modifikation eine vergleichbare Korrosionsmorphologie auf. Für geringe Immersionszeiten (b, t_{Sim} = 7 Tage) führt die Polarisation zu einer lokalen Auflösung und Durchbruch der PEO-Schicht. Ausgehend von diesem breitet sich die Korrosion unterhalb der PEO-Schicht aus, wobei die Schicht zu großen Teilen vorerst unbeschädigt bleibt. Nach t_{Sim} = 14 Tagen (d) kommt es zu einer fast vollständigen Auflösung der PEO-Schicht, ohne dass sich das Ausmaß der korrosiven Schädigung des Substratmaterials signifikant erhöht. Die voranschreitende Korrosion unterhalb der PEO-Schicht führt im Interface zum Substratmaterial zu galvanischer Korrosion, die durch die Polarisation zusätzlich beschleunigt wird. Dabei wird die PEO-Schicht infolge des geringeren elektrochemischen Standardpotentials (abgeleitet aus Abbildung 6.18 b) präferiert

angegriffen. Für längere Immersionszeiten (f, t_{Sim} = 21 Tage) verhält sich die PEO-modifizierte Variante analog zum Substratmaterial, sodass sich sowohl die globale Ausprägung der Korrosionsschicht als auch die der Korrosionsnarben verstärkt. Die generelle Ausprägung ist aufgrund der geringeren aufgebrachten Stromdichten geringer als die des Substratmaterials.

Die Korrosionsmorphologie geht einher mit den berechneten Korrosionsraten (Abbildung 6.18 a) und der Entwicklung des gesättigten Potentials (Abbildung 6.17 b). Entsprechend der Mikrostruktur längs zur Extrusionsrichtung und der abweichenden Verteilung der Ausscheidungen im Vergleich zum Querschnitt kommt es zur mikrogalvanischen Korrosion im Interface zur α-Mg-Matrix, die durch die GSP verstärkt wird, sodass sich die Korrosionsnarben entlang der zeilenförmigen Ausscheidungen anordnen. Trotz des erhöhten Korrosionswiderstands der PEO-Schicht dominiert das darunterliegende Substratmaterial das Verhalten unter Polarisation, sodass es zu lokalen Auflösungen und Durchbrüchen der Schicht kommt. Durch die voranschreitende Korrosion unterhalb der Schicht in Kombination mit einer galvanischen Auflösung dieser wird das Materialverhalten zunehmend vom Substratmaterial dominiert. Dies zeigt sich mit zunehmender Immersionszeit zum einen durch die erhöhten Korrosionsraten, die mit denen des Substratmaterials übereinstimmen, und zum anderen durch das Sättigungsverhalten des Potentials, das bereits nach einem Versuchstag mit dem des Substratmaterials konvergiert. Dies geht einher mit den Beschreibungen nach Song et al. [199], wonach die Korrosionsmorphologie ausgehend von kathodischen Bereichen zu Lochfraß führt und dies oberhalb des Pittingpotentials abläuft. Dieser Wert konnte für beide Materialvarianten nur durch das Übergangspotential abgeschätzt werden, liegt aber im Bereich der gemessenen Potentiale unter GSP. Im Vergleich zu den Langzeit-Immersionsversuchen am freien Korrosionspotential bedeutet dies eine Veränderung des Korrosionsmechanismus und der Korrosionsmorphologie durch Anwendung der Kurzzeit-Prüfmethode.

Ohne Polarisation dominiert die PEO-Schicht das Materialverhalten, sodass sich die Korrosion auf die Schicht und das direkte Interface konzentriert und keine lokal verstärkten Effekte zu beobachten sind. Unter Polarisation dominiert das darunterliegende Substratmaterial das Korrosionsverhalten und damit die -morphologie, sodass es verstärkt zu Lochfraß kommt. Für das unmodifizierte Substratmaterial verstärkt die Aufbringung der Polarisation lediglich den ohnehin vorhandenen Korrosionsmechanismus, sodass ausgeprägter Lochfraß nicht mehr an einzelnen, sondern an allen Proben zu beobachten ist.

6.2.3 Restfestigkeit nach korrosiver Vorschädigung

Zur Bewertung des Einflusses der Korrosionsmorphologie wird die Ermüdungs- und Restermüdungsfestigkeit nach Korrosion über kontinuierliche Laststeigerungsversuche (LSV) abgeschätzt. Die Restermüdungsfestigkeit wird an zylindrischen Proben nach Langzeit-Immersion im mMEM am freien Korrosionspotential für ein bis drei Wochen und nach Kurzzeit-Immersion in 0,9%iger NaCl-Lösung unter GSP für ein bis drei Tage, entsprechend einer simulierten Immersionszeit von ein bis drei Wochen, bestimmt. Für die Versuche unter GSP werden beide Versuchsreihen betrachtet (GSP-1 und -2), als Referenzzustand dienen unkorrodierte Proben im Ausgangszustand. Exemplarisch zeigt Abbildung 6.24 die Ergebnisse eines LSV an einer Probe des Substratmaterials im Ausgangszustand mit der Spannungsamplitude σ_a als Regelgröße sowie der plastischen Dehnungsamplitude $\varepsilon_{a,p}$, der Verlustenergiedichte w_L und der Temperaturänderung ΔT als Messgrößen über der Lastspielzahl N.

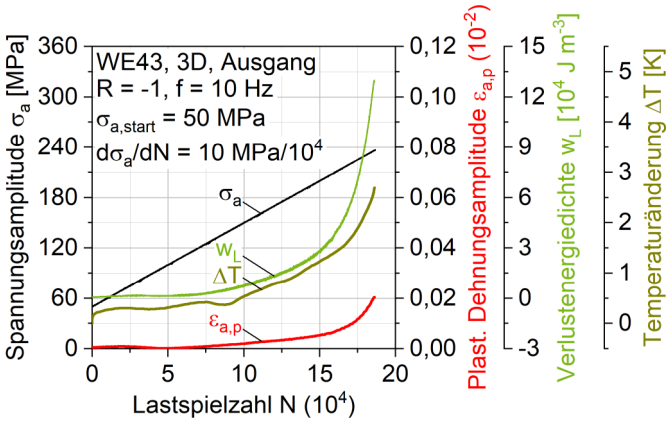

Abbildung 6.24: Entwicklung der Messgrößen der plastischen Dehnungsamplitude, der Verlustenergiedichte und der Temperaturänderung über der Lastspielzahl in einem kontinuierlichen Laststeigerungsversuch einer zylindrischen Probe (Volumina, 3D) der Mg-Legierung WE43 im Ausgangszustand an Luft.

Die drei Messgrößen stellen korrelierende Werte dar, da alle ein Maß für die in die Probe eingebrachte Schädigung beschreiben [303]. Abgesehen von geringen Schwankungen bei der Temperaturänderung weisen die drei Messgrößen einen qualitativ ähnlichen Verlauf auf, der nach einer konstanten Phase ohne Änderung in eine lineare Steigung und anschließend in einen exponentiellen Anstieg über-

geht. Die Temperaturschwankungen lassen sich auf Umgebungseinflüsse zurückführen, die zwar durch eine Temperaturmessung einer Referenzprobe herausgerechnet werden, dies aber für geringe Temperaturänderungen nur begrenzt möglich ist.

Zur Abschätzung der Ermüdungsfestigkeit von Mg-Legierungen wird in Anlehnung an Ebel-Wolf et al. [304] die Ableitung der Messgrößen hinsichtlich eines ersten überproportionalen Anstiegs vom linearen in den exponentiellen Bereich ausgewertet. Um dies zu ermöglichen und den Einfluss von geringen Schwankungen der Messgrößen zu minimieren, werden die Kurven über exponentielle Regressionen angenähert. Beispielhaft zeigt Abbildung 6.25 die Entwicklung der Verlustenergiedichte und deren mathematische Regression $w_{L,math}$ über der Lastspielzahl. Um die Güte der Korrelation zu erhöhen, wird der erste lineare Bereich ohne signifikante Materialreaktion nicht berücksichtigt. Die erste Ableitung der Regression der Verlustenergiedichte $w_{L,math}$' wird ebenfalls dargestellt, deren überproportionaler Anstieg die Abschätzung der Ermüdungsfestigkeit mit $\sigma_{a,fs,e}$ = 166 MPa bei N = 11,6·10^4 erlaubt.

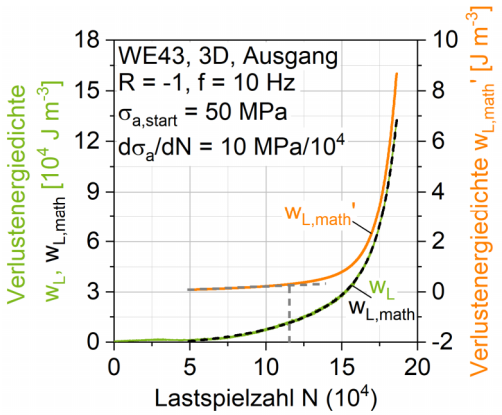

Abbildung 6.25: Entwicklung der Verlustenergiedichte, der mathematischen Regression und deren Ableitung über der Lastspielzahl in einem kontinuierlichen Laststeigerungsversuch einer zylindrischen Probe (Volumina, 3D) der Mg-Legierung WE43 im Ausgangszustand an Luft.

Dieses Vorgehen wird für den Ausgangszustand beider Materialvarianten sowie die korrodierten Proben beider Versuchsstrategien (OCP, GSP) analog durchgeführt. Dabei weisen die unter GSP korrodierten Proben infolge der intensiven Korrosionsnarben ein sprödes Materialverhalten auf. Beispielhaft zeigt Abbildung 6.26 die Entwicklung der drei Messgrößen einer PEO-modifizierten Probe nach

einem Immersionsversuch für t = 48 h unter GSP-1. Zur unmittelbaren Vergleichbarkeit wird für die Ordinaten der Messgrößen die gleiche Skalierung aus Abbildung 6.24 genutzt, lediglich die Skalierung der Spannungsamplitude wird angepasst. Es zeigt sich, dass die Materialreaktion während der kontinuierlichen Laststeigerung deutlich geringer ausfällt und infolgedessen Schwankungen einen größeren Einfluss auf die Auswertbarkeit hinsichtlich der Restermüdungsfestigkeit haben.

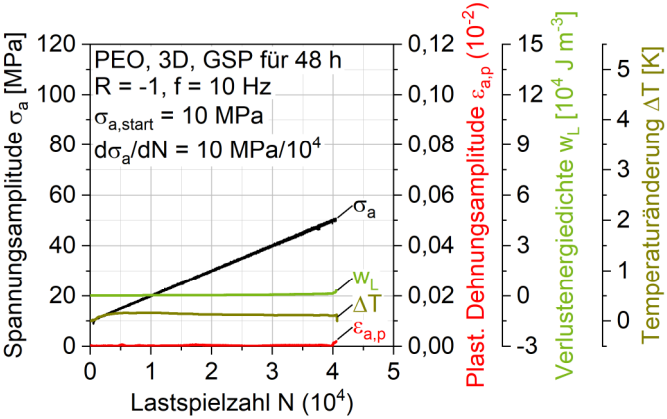

Abbildung 6.26: Entwicklung der Messgrößen der plastischen Dehnungsamplitude, der Verlustenergiedichte und der Temperaturänderung über der Lastspielzahl in einem kontinuierlichen Laststeigerungsversuch einer zylindrischen Probe (Volumina, 3D) der Mg-Legierung WE43 mit plasma-elektrolytischer Oxidation (PEO) nach einem Immersionsversuch für 48 Stunden unter galvanostatischer Polarisation (GSP).

Dennoch lässt sich bei Anpassung der Skalierung der gleiche qualitative Verlauf der Verlustenergiedichte (Abbildung 6.27 a) wie beim Ausgangszustand feststellen, sodass das zuvor gewählte Vorgehen analog durchgeführt wird. Neben dem ersten konstanten Bereich wird hierbei der abrupte Anstieg der Messgröße unmittelbar vor Probenversagen nicht berücksichtigt, da sich dieser Bereich durch eine Regression nicht abbilden lässt. Für die weitere Abschätzung der (Rest-) Ermüdungsfestigkeiten wird lediglich die Verlustenergiedichte berücksichtigt, da nur so ein vergleichbares Vorgehen zwischen allen Materialzuständen und Versuchsstrategien gewährleistet wird. Vor allem die unter GSP vorkorrodierten Proben zeigen keine auswertbare Materialreaktion bzgl. der Temperaturänderung. Da es sich bei der plastischen Dehnungsamplitude um einen absoluten Wert handelt, ist der Kennwert, insbesondere für geringe Werte, deutlich anfälliger für Schwankun-

gen als der integrale Kennwert der Verlustenergiedichte, der dennoch mit der plastischen Dehnungsamplitude und der Temperaturänderung korreliert. Die zusammengefassten Ergebnisse in Form der abgeschätzten (Rest-) Ermüdungsfestigkeit über der Immersionszeit werden in Abbildung 6.27 b) aufgeführt.

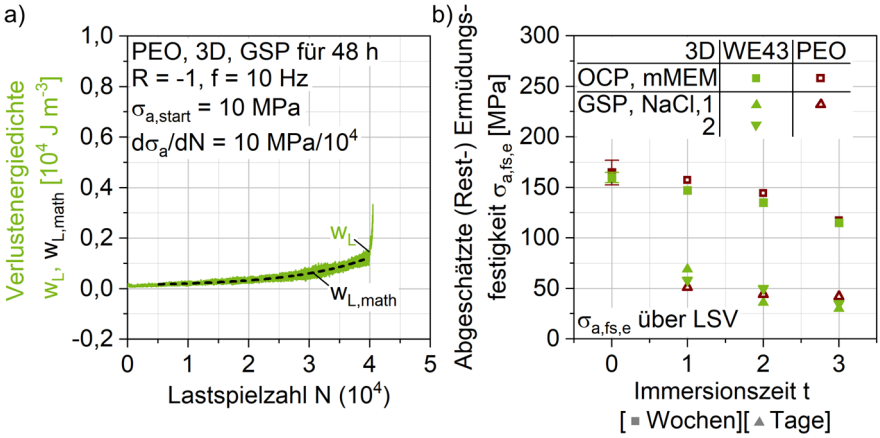

Abbildung 6.27: Ermüdungsverhalten von zylindrischen Proben (Volumina, 3D) der Mg-Legierung WE43 mit und ohne plasma-elektrolytische(r) Oxidation (PEO) in einem kontinuierlichen Laststeigerungsversuch (LSV) mit Entwicklung der Verlustenergiedichte und der mathematischen Regression über der Lastspielzahl nach einem Immersionsversuch für 48 Stunden unter galvanostatischer Polarisation (GSP) (a), Entwicklung der abgeschätzten (Rest-) Ermüdungsfestigkeit in Abhängigkeit der Immersionszeit am freien Korrosionspotential (OCP) in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) und 0,9%iger NaCl-Lösung bei 36,5 °C unter galvanostatischer Polarisation (GSP-1 und -2) (b).

Da durch die Kurzzeit-Prüfmethode die Langzeit-Immersionsversuche am freien Korrosionspotential abgebildet werden sollen, wird die Immersionszeit in Wochen bzw. Tagen aufgetragen. Im Ausgangszustand weisen die beiden Materialvarianten eine vergleichbare abgeschätzte Ermüdungsfestigkeit von (160 ± 5) MPa (WE43) bzw. (165 ± 12) MPa (PEO) auf, wobei der geringfügig höhere Mittelwert der PEO-modifizierten Variante aufgrund der höheren Standardabweichung nicht signifikant ist. Generell weisen PEO-modifizierte Mg-Legierungen im Vergleich zum Substratmaterial eine geringere Ermüdungsfestigkeit auf, da die spröde, rissige Natur mit einer hohen Porosität zu einer verfrühten Rissinitiierung im Interface zwischen Schicht und Substrat führt [305]. Durch Vorkorrosion am freien Korrosionspotential kommt es zu einer Abnahme der abgeschätzten Restermüdungsfestigkeit, die für beide Materialvarianten für Immersionszeiten von zwei

Wochen annähernd linear verläuft, wobei die Werte der PEO-modifizierten Variante mit 157 MPa (PEO) zu 147 MPa (WE43, eine Woche) bzw. 144 MPa (PEO) zu 135 MPa (WE43, zwei Wochen) aufgrund des höheren Korrosionswiderstands mit einer einheitlicheren Korrosionsmorphologie geringfügig höher liegen (Kapitel 6.2.1). Dementsprechend versagt das Substratmaterial durch eine Rissinitiierung an lokal konzentrierter Korrosion (Abbildung 6.28 a). Für eine Immersionszeit von drei Wochen kommt es zu einem geringfügig stärkeren Abfall der abgeschätzten Restermüdungsfestigkeiten auf 117 MPa (PEO) bzw. 115 MPa (WE43). Dies lässt sich für beide Materialvarianten durch das verstärkte Auftreten von lokalen Korrosionsphänomenen, begleitet durch einen Anstieg der Wasserstoffentwicklung, begründen.

Unabhängig von der Materialvariante führt die Vorkorrosion unter Anwendung galvanostatischer Polarisation (GSP-1 und -2) bereits nach einem Tag Immersion zu einer drastischen Abnahme der abgeschätzten Restermüdungsfestigkeit. Dabei liegen die Werte zwischen 51 MPa (PEO) und 69 MPa (WE43, GSP-1) und damit, bedingt durch die verstärkte Ausprägung der Korrosionsnarben (Abbildung 6.28 b), deutlich unterhalb der Restermüdungsfestigkeiten der Immersionsversuche am freien Korrosionspotential für eine Woche. Das weitere Abfallen der Werte unter GSP gestaltet sich annähernd linear. Da die Geometrie der Narben von unterschiedlichen Faktoren (u. a. Anzahl, Lage und Größe der Ausscheidungen [122]) abhängt und dadurch ebenfalls die Kerbwirkung beeinflusst wird, ist zwischen den drei Versuchsreihen keine Abhängigkeit zur Immersionszeit erkennbar. Die Validierung der abgeschätzten Ermüdungsfestigkeiten findet in Kapitel 6.3 statt.

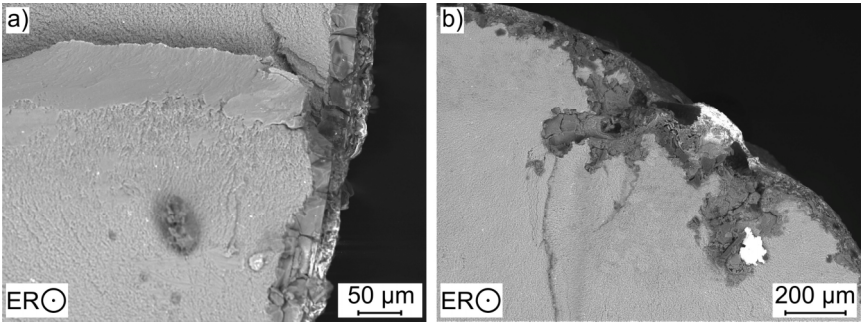

Abbildung 6.28: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Rissinitiierungsstellen im Laststeigerungsversuch der zylindrischen Proben der Mg-Legierung WE43 nach Immersionsversuchen in modifiziertem Minimum Essential Medium am freien Korrosionspotential für eine Woche (a), in 0,9%iger NaCl-Lösung unter galvanostatischer Polarisation für einen Tag (b).

6.3 (Korrosions-) Ermüdungsverhalten an Volumina[25]

Nachdem die *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode hinsichtlich der Steuerung der Wasserstoffentwicklung optimiert wurde, folgt die Validierung der Anwendbarkeit in Korrosionsermüdungsversuchen. Dies dient der Bestimmung der Korrosionsermüdungsfestigkeit unter simulierter Langzeit-Immersion, wobei Versuche am freien Korrosionspotential sowie an Luft als Referenz genutzt werden.

6.3.1 Ermüdungsverhalten

Das Ermüdungsverhalten der beiden Materialvarianten an Luft gilt als Bezugspunkt für das Verhalten unter überlagert mechanisch-korrosiver Belastung der beiden Versuchsstrategien am freien Korrosionspotential und unter GSP. Ziel dieser Versuche ist gemäß Gesamtstrategie die Bestimmung der Ermüdungsfestigkeit für die Grenzlastspielzahl $N_{Grenz} = 2 \cdot 10^6$, sodass Einstufenversuche (ESV) lediglich im High Cycle Fatigue (HCF)-Bereich durchgeführt werden und somit das Langzeit-Verhalten von Implantaten abbilden. Die Auslegung der Spannungsamplituden erfolgt auf Basis der Laststeigerungsversuche aus dem vorangegangenen Kapitel.

Beispielhaft zeigt Abbildung 6.29 die Ergebnisse der ESV für die drei durchgeführten Spannungsamplituden von 175, 180 und 185 MPa mit der plastischen Dehnungsamplitude über der Lastspielzahl. Obwohl die Auswertung der LSV auf Basis der Verlustenergiedichte vorgenommen wurde, ist in der Fachliteratur die plastische Dehnungsamplitude zur Bewertung von zyklischer Ver- und Entfestigung etabliert. Qualitativ und quantitativ ähneln sich die Wechselverformungskurven der beiden Materialvarianten für die Durchläufer und die versagten Proben. Die plastische Dehnungsamplitude der gebrochenen Proben (WE43: 185 MPa, PEO: 180 MPa) steigt degressiv an, sodass die Kurven ab $N > 10^3$ in einen kontinuierlichen geringen Anstieg übergehen. Dieses Verhalten bedeutet eine stetige Entfestigung, die typischerweise zu Beginn der ESV ausgeprägter ist. Die Proben versagen abrupt, ohne dass zuvor eine signifikante Materialreaktion vorliegt. Die Durchläufer (WE43: 180 MPa, PEO: 175 MPa) weisen ein abweichendes Materialverhalten auf, hierbei kommt es zu Beginn zu einer Entfestigung bis $N \approx 10^2$ (WE43) bzw. $\approx 10^3$ (PEO), die nach einem Plateau mit einer annähernd konstanten plastischen Dehnungsamplitude in einen stetigen Abfall geringer Steigung und entsprechend einer geringen Verfestigung übergeht, die für das Substratmaterial ausgeprägter ist. Allgemein weist die plastische Dehnungsamplitude geringe

[25] Inhalte dieses Kapitels basieren zum Teil auf den Vorveröffentlichungen [283, 284].

Werte auf, die auf das typisch spröde Materialverhalten von Mg-Legierungen aufgrund der geringen Verformbarkeit infolge der begrenzten Anzahl an Gleitsystemen hinweist [210]. Weiterhin wird für Yttrium-haltige Mg-Nd-Legierungen von einer Zunahme der Zug- und Ermüdungsfestigkeit bei gleichzeitiger Abnahme der Bruchdehnung mit ansteigendem Yttriumgehalt berichtet [306]. Dies zeigt sich ebenfalls in den ebenen Bruchflächen der beiden Materialvarianten, deren Restgewaltbrüche kaum sichtbare duktile Anteile (Abbildung 6.30 a, c) aufweisen. Die Rissinitiierung findet an einer oberflächennahen Ausscheidung (b, WE43, σ_a = 185 MPa) bzw. im Interface zwischen Substrat und Schicht (d, PEO, σ_a = 180 MPa) statt. Beim Restgewaltbruch bildet sich bei beiden Materialvarianten eine umlaufende Kante, sodass bis auf die Rissinitiierungsstelle keine Unterschiede in den Bruchflächen vorliegen. Trotz der spröden Materialeigenschaften der PEO-Schicht sind im Längsschliff (e) des Durchläufers bei σ_a = 175 MPa keine Schädigungen in der Schicht erkennbar. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass sich aufgrund der prozessbedingt hohen Anzahl an Rissen und Poren eine Separierung der versuchsbedingten Risse schwierig gestaltet. Quantitative Unterschiede sind zwischen den beiden Materialvarianten kaum erkennbar, sodass das globale Materialverhalten hauptsächlich vom Substratmaterial und nur geringfügig in Bezug auf die Rissinitiierungsstelle von der Oberflächenmodifikation abhängt.

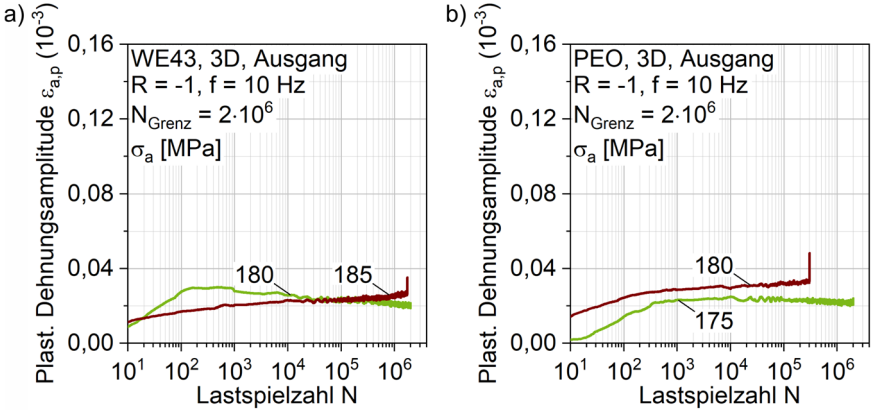

Abbildung 6.29: Wechselverformungskurven der Mg-Legierung WE43 mit (b) und ohne (a) plasma-elektrolytische(r) Oxidation (PEO) von zylindrischen Proben (Volumina, 3D) im Ausgangszustand an Luft für jeweils zwei Spannungsamplituden.

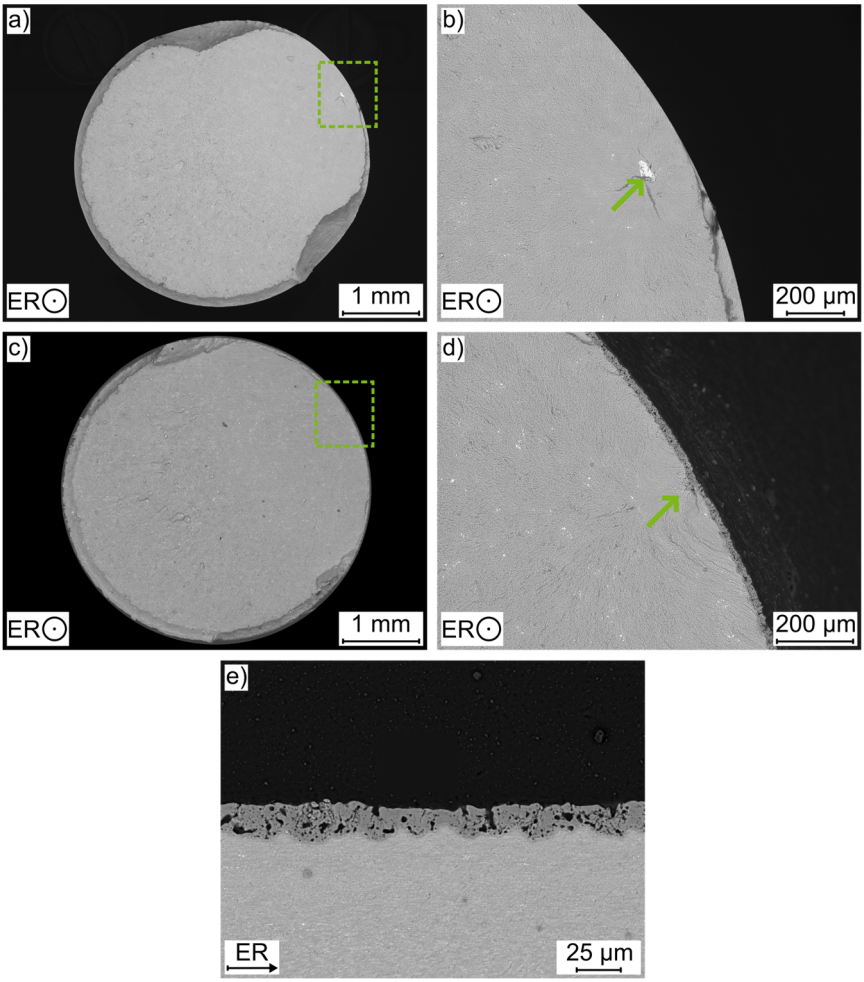

Abbildung 6.30: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der zylindrischen Proben der Mg-Legierung WE43 mit (c, d, e) und ohne (a, b) plasma-elektrolytische(r) Oxidation nach Einstufenversuchen an Luft bei einer Spannungsamplitude von σ_a = 185 MPa (a, b), 180 MPa (c, d) und 175 MPa (e).

6.3.2 Korrosionsermüdungsverhalten am freien Korrosionspotential

Als Referenzpunkt der Korrosionsermüdungsversuche unter Anwendung der GSP im Rahmen der Kurzzeit-Prüfmethode werden Korrosionsermüdungsversuche am freien Korrosionspotential im mMEM (36,5 °C) mit maximalen Immersionszeiten von t_{max} = 48 h und 96 h durchgeführt. Analog zu den Ermüdungsversuchen an Luft zielen diese auf die Bestimmung der Korrosionsermüdungsfestigkeit bei $N_{Grenz} = 2 \cdot 10^6$ ab, sodass die Frequenzen aus der maximalen Immersionszeit und der Grenzlastspielzahl bestimmt werden. Für 48 Stunden Immersion zeigen Abbildung 6.31 und Abbildung 6.32 den Verlauf der plastischen Dehnungsamplitude und des elektrochemischen Potentials, gemessen gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode, der beiden Materialvarianten für unterschiedliche Spannungsamplituden.

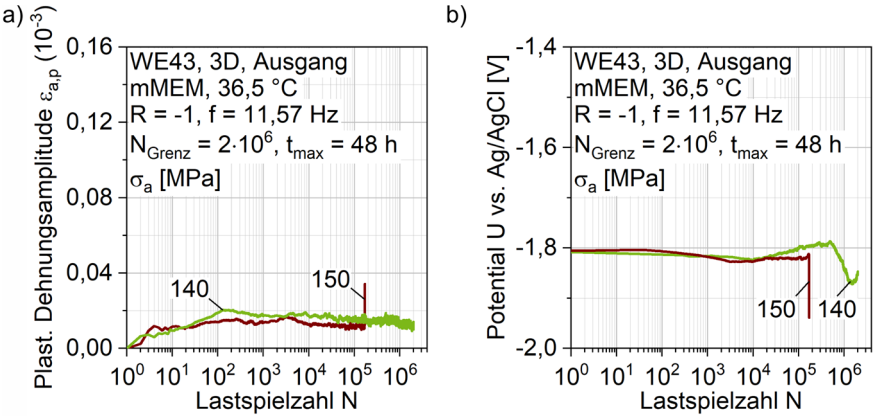

Abbildung 6.31: Korrosionsermüdungsverhalten von zylindrischen Proben (Volumina, 3D) der Mg-Legierung WE43 im Ausgangszustand in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) bei 36,5 °C für jeweils zwei Spannungsamplituden und eine maximale Immersionszeit (t_{max}) von 48 Stunden: Wechselverformungskurven (a), Entwicklung des elektrochemischen Potentials (b).

Qualitativ ähneln sich die Wechselverformungskurven des Substratmaterials mit und ohne PEO-Modifikation, wobei es analog zu den Referenzversuchen an Luft zu einer Entfestigung mit steigender plastischer Dehnungsamplitude und anschließend entweder zu einer Sättigung oder zu einer geringen Verfestigung mit sinkender plastischer Dehnungsamplitude kommt. Eine Materialreaktion vor dem Probenversagen, das abrupt auftritt, ist bei beiden Materialvarianten bei einer Spannungsamplitude von 150 MPa nicht erkennbar. Quantitativ erreichen beide vergleichbare Werte der plastischen Dehnungsamplitude, sodass wiederum von

einem dominierenden mechanischen Materialverhalten des Substratmaterials ausgegangen wird. Ein quantitativer Vergleich der plastischen Dehnungsamplitude zu den Referenzversuchen an Luft ist aufgrund der deutlich erhöhten Messlänge des Extensometers, das außerhalb der Korrosionszelle angebracht wird (Kapitel 4.3.3), nicht zielführend. Durch diese Versuchsführung wird neben der Messlänge der gesamte verjüngte Bereich sowie ein geringer Anteil des Einspannbereichs berücksichtigt, sodass typischerweise eine geringere Dehnung im Vergleich zur ausschließlichen Messung der Messlänge vorliegt.

Im Gegensatz zur plastischen Dehnungsamplitude weist das elektrochemische Potential eine starke Abhängigkeit von der Materialvariante, jedoch nicht von der aufgebrachten Spannungsamplitude, auf. Für das Substratmaterial zeigt sich für $N < 10^4$ (140 MPa) bzw. $< 3 \cdot 10^3$ (150 MPa) eine geringe Aktivierung der Probenoberfläche in Form eines abfallenden Potentials. Durch das vor Versuchsbeginn gesättigte Ruhepotential, das einen Gleichgewichtszustand zwischen Probenoberfläche und Elektrolyt durch Bildung der initialen Korrosionsschicht beschreibt, und der mit Versuchsbeginn aufgebrachten Spannung kommt es zu Beschädigungen der Schicht und damit zu lokal freigelegtem Substratmaterial, das diesen Gleichgewichtszustand nicht erreicht hat und zu einem geringeren Potential führt. Dies zeigt sich durch eine nadelstichartige Ausprägung der korrosiven Schädigung im Längsschliff des Durchläufers (Abbildung 6.33 a, WE43, $\sigma_a = 140$ MPa), die über die globale Eindringtiefe der Korrosionsschicht hinausgeht. Diese Ausprägung bildet sich jeweils an Rissen in der Korrosionsschicht und ist somit senkrecht zur mechanischen Belastung ausgerichtet. Dementsprechend ist ein derartiges Phänomen im Querschliff parallel zur Belastung nicht zu beobachten (c). Weiterhin zeigt sich eine diese Morphologie nach singulärer korrosiver Belastung in den Langzeit-Immersionsversuchen nicht (Abbildung 6.12). Generell lassen sich die Beschädigungen in der Korrosionsschicht zum einen auf In- und Extrusionen, die die Korrosionsschicht durchbrechen, und zum anderen auf die unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften zwischen Substrat und Korrosionsschicht zurückführen, hierbei weist die rissige Korrosionsschicht eine geringere Dehnbarkeit auf [219, 220]. Durch die erhöhte Eindringtiefe der Nadelstiche kann es zu lokal verstärkter Korrosion im Rahmen von Lochfraß und Spaltkorrosion kommen, die durch eine erhöhte Spannungsintensität die Rissinitiierung von prozessbedingten Oberflächendefekten (Referenz an Luft, Abbildung 6.30) hin zu versuchsbedingten korrosiven Defekten verändern und die Korrosionsermüdungsfestigkeit signifikant herabsetzen.

Nach dem initialen Abfallen des Potentials kommt es für beide Spannungsamplituden zu einer Repassivierung mit einem steigenden Potential, wobei dieser Anstieg für die niedrigere Spannungsamplitude von 140 MPa ausgeprägter ist. Das Versagen der Probe für $\sigma_a = 150$ MPa wird durch ein abruptes Abfallen begleitet, das

sich durch die dabei ergebende, freigelegte Bruchfläche, die unkorrodiertes Substratmaterial darstellt, begründen lässt. Für den Durchläufer bei 140 MPa kommt es zum Ende des Versuchs zu einer erneuten Aktivierung, die im Vergleich zum zuvor beschriebenen Probenbruch mit einem kontinuierlichen Abfallen einhergeht.

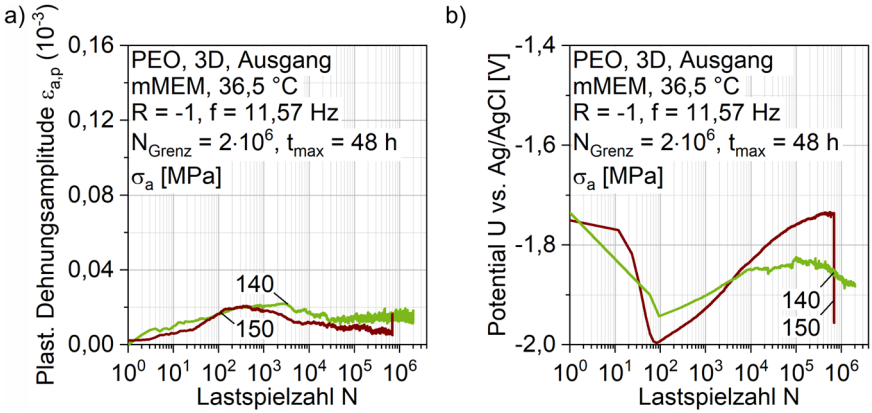

Abbildung 6.32: Korrosionsermüdungsverhalten von zylindrischen Proben (Volumina, 3D) der Mg-Legierung WE43 mit plasma-elektrolytischer Oxidation (PEO) im Ausgangszustand in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) bei 36,5 °C für jeweils zwei Spannungsamplituden und eine maximale Immersionszeit (t_{max}) von 48 Stunden: Wechselverformungskurven (a), Entwicklung des elektrochemischen Potentials (b).

Bei den PEO-modifizierten Proben fällt das Potential nach der Sättigung des Ruhepotentials vor Versuchsbeginn bis $N < 10^2$ drastisch ab, bevor es repassiviert und wieder ansteigt. Dabei wird bei einer Spannungsamplitude von 140 MPa ein erneutes Plateau schneller erreicht als bei 150 MPa, wobei für letzteres die Probe nach Erreichen des Plateaus versagt. Das abrupte Abfallen nach Versuchsbeginn lässt sich auf die spröde Natur der PEO-Schicht zurückführen, die eine deutlich höhere Härte und geringere Dehnbarkeit als das Substratmaterial aufweist (Kapitel 5.1.1). Folglich kommt es mit beginnender Belastung zu einer Schädigung, sodass wiederum unkorrodiertes Substratmaterial freigelegt wird. Aufgrund der fortgeschrittenen Korrosion unterhalb der PEO-Schicht (Abbildung 6.33 b, d), die deutlich über das Ausmaß nach einer Woche Langzeit-Immersion (Abbildung 6.12) hinausgeht, muss durch mechanisch hervorgerufene Schädigungen Elektrolyt in die PEO-Schicht eingedrungen und an das Substratmaterial gelangt sein. Derartige Schädigungen waren bei den Referenzversuchen an Luft nicht zu erkennen, wobei

die schwierige Separierung von prozessbedingten Defekten in diesem Zusammenhang bereits diskutiert wurde. Die folglich gebildete Korrosionsschicht weist im Längsschliff die gleiche nadelstichartige Morphologie wie beim Substratmaterial (a) auf. Hierdurch kommt es zu Rissen unterhalb der Modifikation (d), die ohne mechanische Belastung erst nach zwei Wochen Langzeit-Immersion zu beobachten sind. Neben diesen Schädigungen im Interface führt die mechanische Belastung zu lokalen Ablösungen der PEO-Schicht (b), sodass in diesem Bereich ein direkter Kontakt zwischen Substratmaterial und Elektrolyt vorliegt. Die beschriebenen Mechanismen führen auch bei der PEO-modifizierten Variante unter überlagert mechanischer Belastung zu lokaler Korrosion, die wiederum zur Rissinitiierung und zum Versagen führt (e). Dieses komplexe Schädigungsverhalten ist in den Wechselverformungskurven nicht erkennbar, sodass die Potentialmessung einen deutlichen Erkenntnisgewinn liefert. Analog zum Substratmaterial weist die PEO-modifizierte Probe bei 140 MPa ein erneutes Abfallen des Potentials nach $N \approx 3 \cdot 10^5$ auf.

Die Ergebnisse beider Materialvarianten für eine maximale Immersionszeit von 96 Stunden sind analog mit der plastischen Dehnungsamplitude und dem elektrochemischen Potential über der Lastspielzahl in Abbildung 6.34 und Abbildung 6.35 aufgetragen. Zu beachten ist die intermittierende Versuchsführung mit einem Wechsel des Elektrolyten und Reinigung der Korrosionszelle zur Verhinderung einer Kontamination nach 48 Stunden und dementsprechend $N = 10^6$, sodass es sich um jeweils zwei Versuche und damit kombinierte Ergebnisse handelt. Im Gegensatz zum Verlauf des elektrochemischen Potentials ist dieser Wechsel in den Wechselverformungskurven nicht erkennbar, sodass in Bezug auf das mechanische Verformungsverhalten von keiner Beeinflussung durch die intermittierende Versuchsführung ausgegangen wird. Um die elektrochemische Materialreaktion bei Start des zweiten Versuchs kenntlich zu gestalten, wird für das Potential eine lineare Auftragung der Abszisse anstatt der zuvor genutzten logarithmischen genutzt.

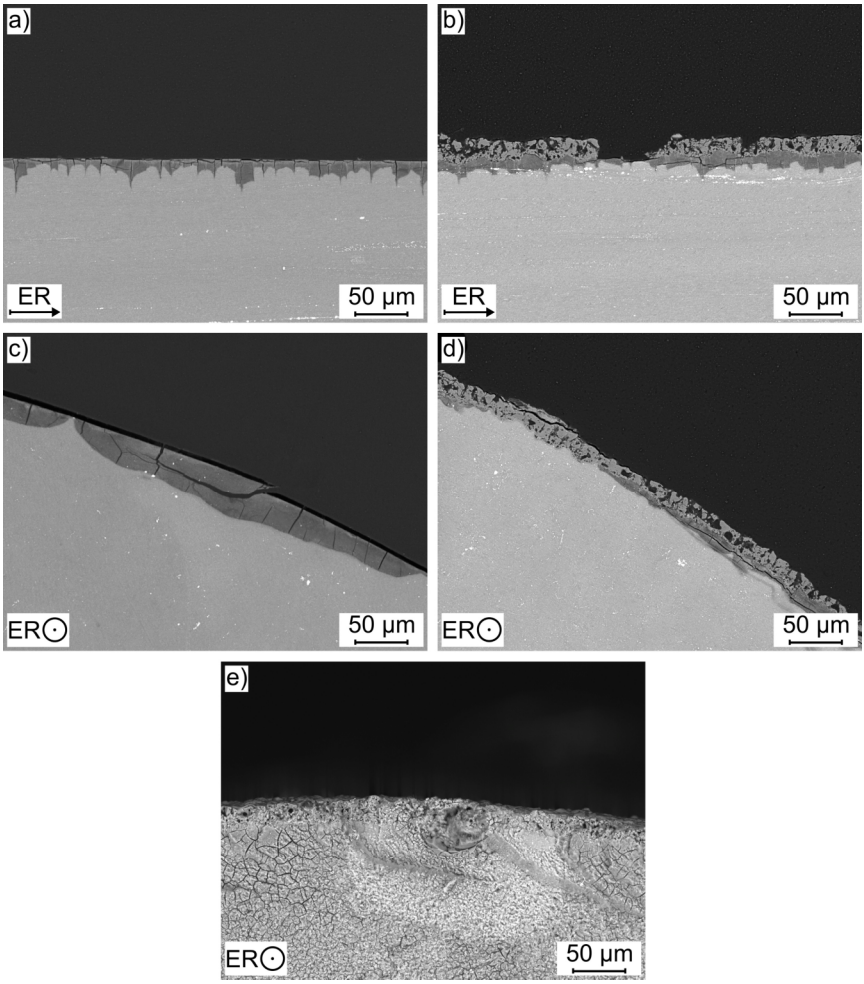

Abbildung 6.33: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der zylindrischen Proben der Mg-Legierung WE43 mit (b, d, e) und ohne (a, c) plasma-elektrolytische(r) Oxidation nach Einstufenversuchen im modifizierten Minimum Essential Medium bei 36,5 °C am freien Korrosionspotential für eine maximale Immersionszeit von 2 Tagen bei einer Spannungsamplitude von σ_a = 140 MPa (a-d) und 150 MPa (e).

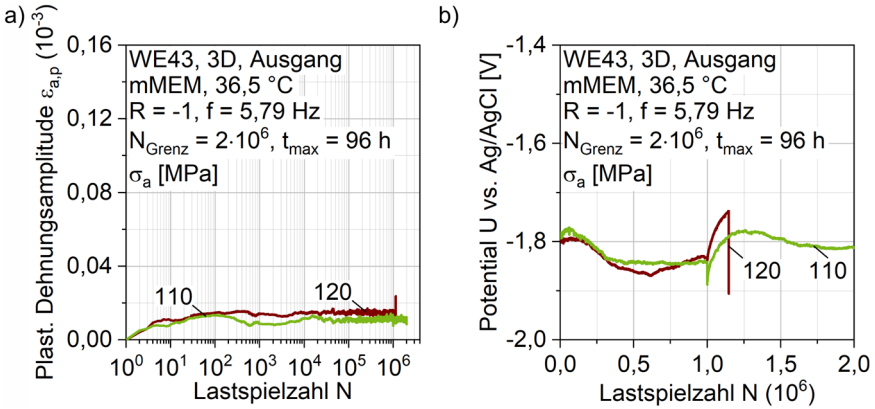

Abbildung 6.34: Korrosionsermüdungsverhalten von zylindrischen Proben (Volumina, 3D) der Mg-Legierung WE43 im Ausgangszustand in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) bei 36,5 °C für jeweils zwei Spannungsamplituden und eine maximale Immersionszeit (t_{max}) von 96 Stunden: Wechselverformungskurven (a), Entwicklung des elektrochemischen Potentials (b).

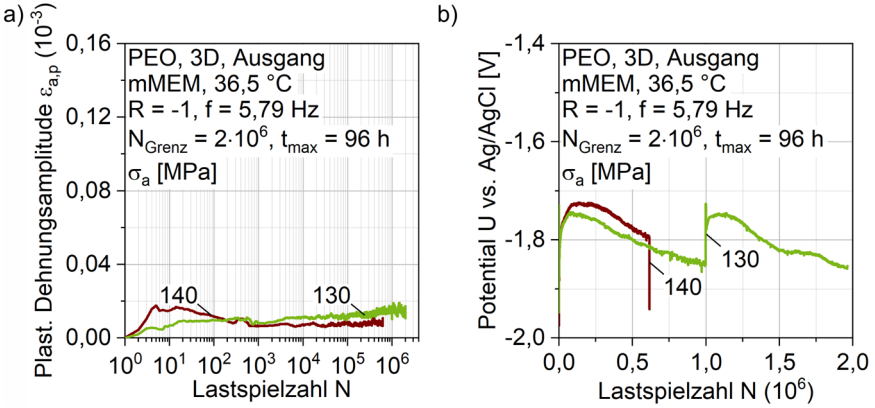

Abbildung 6.35: Korrosionsermüdungsverhalten von zylindrischen Proben (Volumina, 3D) der Mg-Legierung WE43 mit plasma-elektrolytischer Oxidation (PEO) im Ausgangszustand in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) bei 36,5 °C für jeweils zwei Spannungsamplituden und eine maximale Immersionszeit (t_{max}) von 96 Stunden: Wechselverformungskurven (a), Entwicklung des elektrochemischen Potentials (b).

Qualitativ verlaufen die vier Wechselverformungskurven analog zu denen einer maximalen Immersionszeit von t_{max} = 48 h, sodass es zu Beginn zu einer Entfestigung kommt, die entweder in ein Plateau (WE43) oder in eine stetige geringfügige Ent- (PEO: 130 MPa) oder Verfestigung (PEO: 140 MPa) übergeht. Dieses Verhalten korreliert nicht mit dem Versagenszeitpunkt der jeweiligen Proben, sodass das korrosive Schädigungsverhalten dominiert. Für das Substratmaterial verhält sich das Potential analog zur kürzeren Immersionszeit. Nach einem Plateau (σ_a = 120 MPa) bzw. einem geringen passivierenden Anstieg (σ_a = 110 MPa) zu Beginn des Versuchs gehen beide Kurven in eine Aktivierung über, sodass es zu einem Abfallen des Potentials kommt, bevor es sich sättigt (σ_a = 110 MPa) bzw. geringfügig wieder ansteigt (σ_a = 120 MPa). Durch den Wechsel des Elektrolyten, der mit einer Reinigung der Probe mit destilliertem Wasser und zur Erhaltung des Korrosionszustands mit Ethanol einhergeht, kommt es zu einem starken Abfallen zu Beginn des zweiten Versuchstags ($N > 10^6$). Dabei kann es zu einer Beschädigung oder einem lokalen Abtrag der instabilen Korrosionsschicht durch eine derartige Reinigung kommen. Infolgedessen wird unkorrodiertes Substratmaterial freigelegt, das zu Beginn ein geringeres Potential aufweist und anschließend repassiviert, was wiederum den unmittelbaren Anstieg des Potentials begründet. Für eine Spannungsamplitude von 120 MPa versagt die Probe während dieses Anstiegs, wohingegen sich der Verlauf bei 110 MPa analog zum ersten Versuchstag verhält.

Für die PEO-Modifikation zeigt das Potential einen zu den Versuchen der kürzeren Immersionszeit analogen Verlauf. Das initiale Abfallen ist im Detail wegen der linearen Auftragung der Abszisse nicht erkennbar. Während für σ_a = 140 MPa ein Versagen während des ersten Versuchstags auftritt, führt der Wechsel des Elektrolyten bei 130 MPa zu einer Wiederholung des Verlaufs am zweiten Versuchstag. Ein quantitativer Vergleich der beiden Materialvarianten ist aufgrund der unterschiedlichen Spannungsamplituden und des ohnehin abweichenden elektrochemischen Materialverhaltens nicht zielführend. Da dieses Verhalten bei Betrachtung der plastischen Dehnungsamplitude nicht erkennbar ist und die Versuchsführung mit einer Extensometerverlängerung ohnehin nicht die Verformungsvorgänge innerhalb der Messlänge beschreiben kann, wird im weiteren Verlauf der Arbeit die plastische Dehnungsamplitude für die Korrosionsermüdungsversuche nicht mehr betrachtet.

Um den Einfluss der maximalen Immersionszeit und der Materialvariante hinsichtlich der Lebensdauer bewerten und für die spätere Validierung der Kurzzeit-Prüfmethode nutzen zu können, sind die Ergebnisse der ESV mit der Spannungsamplitude über der Bruchlastspielzahl N_B in doppelt-logarithmischer Darstellung in Abbildung 6.36 aufgetragen. Als Referenz sind ebenfalls die Ergebnisse der

Versuche an Luft bei Raumtemperatur (RT) aufgeführt, sodass für beide Materialvarianten drei Versuchsbedingungen dargestellt werden.

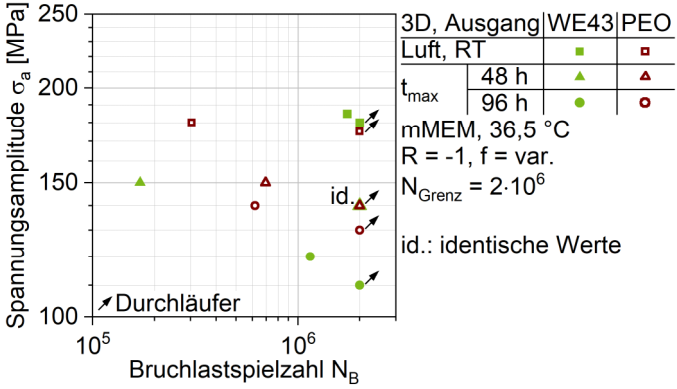

Abbildung 6.36: Wöhler-Diagramm der Mg-Legierung WE43 mit und ohne plasmaelektrolytische(r) Oxidation (PEO) von zylindrischen Proben (Volumina, 3D) im Ausgangszustand an Luft und in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) bei 36,5 °C für zwei maximale Immersionszeiten (t_{max}) von 48 und 96 Stunden, vgl. [284].

An Luft weisen die beiden Materialvarianten nur geringe Unterschiede im Ermüdungsverhalten auf, sodass die PEO-Modifikation zu einer um 5 MPa niedrigeren Ermüdungsfestigkeit $\sigma_{a,fs}$ (PEO: 175 MPa, WE43: 180 MPa) führt. Während das Substratmaterial bei 180 MPa den besagten Durchläufer erreicht, versagt die PEO-modifizierte Variante bei $N_B = 3 \cdot 10^5$. Wie unter 6.3.1 beschrieben, dominiert das Substratmaterial das globale Verformungsverhalten, die PEO-Schicht ändert dieses zwar nicht signifikant, hat aber in Übereinstimmung mit der Literatur [242, 243] einen Einfluss auf das Rissinitiierungsverhalten. Durch die spröde, rissige Natur mit einer hohen Porosität kommt es vor allem unter Ermüdungsbelastung zu einer Rissinitiierung innerhalb des Interfaces zum Substratmaterial, damit zu einem verfrühten Materialversagen und einem Herabsetzen der Ermüdungsfestigkeit. Die bestimmten Ermüdungsfestigkeiten liegen im Bereich der Abschätzungen durch die LSV (Kapitel 6.2.3). Dabei wird dieser Kennwert tendenziell unterschätzt (WE43: 180 zu 160 MPa, PEO: 175 zu 165 MPa) und beschreibt somit eine konservative Abschätzung. Das Phänomen einer geringeren Ermüdungsfestigkeit PEO-modifizierter Proben aufgrund einer verfrühten Rissinitiierung lässt sich für die vorliegenden Ausgangsmaterialien im LSV nicht abbilden. Im Vergleich zu anderen Studien mit einer Abnahme der Ermüdungsfestigkeit von 14% [242] bis 38% [243] weicht die PEO-modifizierte Variante dieser Arbeit lediglich

um 3% vom Substratmaterial ab. Die generelle Ermüdungsfestigkeit beider Materialvarianten übertrifft andere biodegradierbare Mg-Legierungen deutlich. Unter vergleichbaren Versuchsbedingungen werden Werte zwischen 50 MPa (AZ91) [233] und 130 MPa (ZK60) [224] bzw. 135 MPa (AZ61) [214] erreicht, wobei häufig die Grenzlastspielzahl $N_{Grenz} = 10^7$ genutzt wird. Die einzige Studie an WE43 aus diesem Anwendungsgebiet gibt eine Ermüdungsfestigkeit von 110 MPa an [233]. Die hohe Ermüdungsfestigkeit der vorliegenden Mg-Legierung lässt sich auf die wirkenden Verfestigungsmechanismen der Mischkristall- und Ausscheidungsverfestigung sowie Kornfeinung zurückführen. Diese sind charakteristisch für WE43 aufgrund der hohen Löslichkeit von Yttrium, das in großen Teilen in den Mischkristall übergeht [290, 291], der hohen Anzahl an Neodym-reichen Ausscheidungen infolge der geringen Löslichkeit [145] und der kornfeinenden Wirkung aller verwendeten Legierungselemente.

Durch die mit mMEM überlagerte Korrosionsermüdungsbelastung verringert sich für beide Materialvarianten die Korrosionsermüdungsfestigkeit im Vergleich zu den Referenzversuchen an Luft signifikant. Für eine maximale Immersionszeit von $t_{max} = 48$ h fällt der Wert mit der korrosiven Schädigung um 22% (WE43) bzw. 20% (PEO) ab. Eine vergleichbare Studie an WE43 weist für eine geringere Grenzlastspielzahl ($N_{Grenz} = 1 \cdot 10^6$) und geringere Immersionszeit ($t \approx 1{,}2$ Tage) eine drastische Abnahme von 64% im Vergleich zur Referenz an Luft auf [233]. Vor allem für das Substratmaterial dominieren Korrosionsnarben das Rissinitiierungsverhalten und die Lebensdauer. Für diese Immersionszeit kompensieren sich die beiden Mechanismen einer verfrühten Rissinitiierung innerhalb der PEO-Schicht und deren erhöhtem Korrosionswiderstand (Kapitel 6.2.1), sodass beide Materialvarianten die gleiche Korrosionsermüdungsfestigkeit erreichen. Dennoch deutet die erhöhte Bruchlastspielzahl von $N_B = 7 \cdot 10^5$ (PEO) im Vergleich zu $1{,}7 \cdot 10^5$ (WE43) bei einer Spannungsamplitude von 150 MPa auf einen zunehmend dominierenden Einfluss des Korrosionsverhaltens hin. Dies wird bei Betrachtung der längeren maximalen Immersionszeit von 96 Stunden verdeutlicht. Allgemein kommt es für beide Materialvarianten durch die längere Kontaktzeit zum Elektrolyten zu einer weiteren Reduzierung der Korrosionsermüdungsfestigkeit von 39% (WE43) bzw. 26% (PEO) in Relation zum Referenzzustand an Luft. Dagegen wird für die Legierung ZX10 in zwei Zuständen von einer Abnahme zwischen 24 und 43% für eine Immersionszeit von $t \approx 5{,}8$ Tagen berichtet [232]. Durch den erhöhten Korrosionswiderstand der PEO-Modifikation liegt die Korrosionsermüdungsfestigkeit mit 130 MPa deutlich über der des Substratmaterials mit 110 MPa. Vergleichbare Studien zum Korrosionsermüdungsverhalten einer biodegradierbaren PEO-Modifikation sind dem Autor derzeitig nicht bekannt. Němcová et al. [243] berichten von einer Abnahme der Ermüdungsfestigkeit um 38% infolge der PEO-

Modifikation, sodass bereits an Luft eine stark defektbehaftete Schicht vorliegt und die Studie somit nicht vergleichbar ist.

Die Abschätzung der Restermüdungsfestigkeit nach Vorkorrosion am freien Korrosionspotential mittels LSV ist aufgrund variierender Immersionszeiten nicht direkt mit den Korrosionsermüdungsfestigkeiten vergleichbar. Die Langzeit-Immersionsversuche werden für sieben, 14 bzw. 21 Tage durchgeführt, wohingegen die maximale Immersionszeit der Einstufenversuche bei vier Tagen liegt. Dennoch ist zu beobachten, dass trotz der längeren Immersionszeit von sieben Tagen deutlich höhere Restermüdungsfestigkeit durch den LSV (WE43: 147 MPa, PEO: 157 MPa) abgeschätzt werden, als durch die ESV (WE43: 110 MPa, PEO: 130 MPa) für vier Tage Immersionszeit bestimmt werden. Wie beschrieben, verändern sich die Korrosionsmechanismen bei einer Überlagerung von mechanischer Belastung, sodass sich ebenfalls die Morphologie im Vergleich zu den Langzeit-Immersionsversuchen verändert. Hierbei kommt es unter anderen zu lokalen Korrosionsvorgängen, die durch eine erhöhte Spannungsintensität zu einer Rissinitiierung führen. Während der Rissausbreitung wirken weitere Mechanismen, wie die Wasserstoffversprödung, die die Rissausbreitungsrate erhöhen [228]. Dieses komplexe Schädigungsverhalten aus wechselwirkenden korrosiven und mechanischen Mechanismen ist durch einen LSV nach Vorkorrosion nicht abbildbar.

Nachdem das Verhalten beider Materialvarianten unter überlagerter Korrosionsermüdungsbelastung am freien Korrosionspotential bestimmt wurde, wird nun die Anwendbarkeit und der Einfluss der Kurzzeit-Prüfmethode in Form der GSP untersucht.

6.3.3 Korrosionsermüdungsverhalten unter galvanostatischer Polarisation

Zur Nachbildung der Korrosionsraten der Langzeit-Immersionsversuche in Korrosionsermüdungsversuchen werden für beide Materialvarianten die Stromdichten sowie der Zeitquotient von $t_{OCP}/t_{GSP} = 7$ aus Kapitel 6.2.2 genutzt. Dabei soll das Korrosionsermüdungsverhalten am freien Korrosionspotential mit einer maximalen Immersionszeit von vier bzw. sieben Tagen durch Anwendung der GSP nachgebildet werden. Dementsprechend ergibt sich die Frequenz aus der maximalen Immersionszeit und der konstanten Grenzlastspielzahl $N_{Grenz} = 2 \cdot 10^6$. Die Nachbildung der Korrosionsermüdungsfestigkeit für eine maximale Immersionszeit von vier Tagen am freien Korrosionspotential wird als Referenzpunkt zur Beurteilung der Qualität der Kurzzeit-Prüfmethode genutzt.

Wie im Rahmen der Korrosionsermüdungsversuche am freien Korrosionspotential in Kapitel 6.3.2 beschrieben, wird die plastische Dehnungsamplitude aufgrund der

Dehnungsmessung mit Verlängerungen außerhalb der Korrosionszelle nicht betrachtet. Zur Beurteilung der Materialreaktion unter Korrosionsermüdungsbelastung bietet sich das elektrochemische Potential nur eingeschränkt an, da dieses im Regelkreis direkt von der Stromstärke abhängt und nur geringfügig von der mechanischen Belastung. Dies lässt sich durch den Potentialverlauf über 24 Stunden des Immersionsversuchs ohne mechanische Belastung und des Korrosionsermüdungsversuchs bei einer Spannungsamplitude von 35 MPa (Durchläufer) in Abbildung 6.37 belegen.

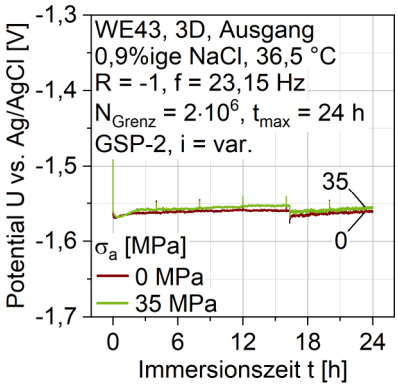

Abbildung 6.37: Entwicklung des elektrochemischen Potentials in Einstufenversuchen der Mg-Legierung WE43 von zylindrischen Proben (Volumina, 3D) im Ausgangszustand unter galvanostatischer Polarisation (GSP-2) in 0,9%iger NaCl-Lösung bei 36,5 °C für zwei Spannungsamplituden und eine maximale Immersionszeit (t_{max}) von 24 Stunden.

Qualitativ liegen keine Unterschiede zwischen den beiden Versuchsreihen vor, quantitativ liegt unter überlagert mechanischer Belastung ein um maximal 8 mV höheres Potential vor, das jedoch zum einen aufgrund des geringfügigen Unterschieds nicht signifikant ist und sich zum anderen durch das höhere Ruhepotential der verwendeten Probe (-1,698 zu -1,750 V) erläutern lässt. Folglich hat die mechanische Belastung keinen signifikanten Einfluss auf den elektrochemischen Prozess, sodass eine überlagerte Verwendung der Kurzzeit-Prüfmethode in einem Korrosionsermüdungsversuch unkritisch ist. Dies geht jedoch auch damit einher, dass das Potential nicht zur Beurteilung der Materialreaktion während der Korrosionsermüdung genutzt werden kann. Zur Beurteilung der ablaufenden Mechanismen werden daher die Korrosionsmorphologie der Durchläufer beider Materialvarianten herangezogen.

Analog zur Kurzzeit-Immersion ohne mechanische Überlagerung treten bereits nach einem Tag Korrosionsnarben (Abbildung 6.38 c) in der sonst größtenteils einheitlichen Korrosionsschicht (a) auf. Für die PEO-modifizierte Variante gestaltet sich die Korrosionsmorphologie ebenfalls analog zur Kurzzeit-Immersion ohne mechanische Belastung. Es kommt infolge lokaler Durchbrüche (d) zu einer signifikanten Korrosion unterhalb der Schicht (b) und hiervon ausgehend zur voranschreitenden Korrosion der Schicht selbst (d). Die nadelstichartige Korrosion, die nach Korrosionsermüdung am freien Korrosionspotential aufgetreten ist, lässt sich für die Einstufenversuche unter GSP nicht beobachten. Aufgrund der geringen Spannungsamplituden von $\sigma_a = 35$ MPa (WE43) bzw. 30 MPa (PEO) liegen deutlich geringere Dehnungen vor, die nicht zu einer Schädigung der Korrosionsschicht und nicht zur Bildung der Nadelstiche führen. Damit ändert sich der Korrosionsmechanismus unter mechanischer Überlagerung und Anwendung der GSP nicht, sodass die Kurzzeit-Prüfmethode in Korrosionsermüdungsversuchen angewandt werden kann. Dies deckt sich ebenfalls mit dem Potentialverlauf (Abbildung 6.37), der bei überlagert mechanischer Belastung keine signifikanten Änderungen zu den Kurzzeit-Immersionsversuchen ohne mechanische Belastung gezeigt hat.

Da die Kurzzeit-Prüfmethode auf die Bestimmung der Korrosionsermüdungsfestigkeit für lange Immersionszeiten abzielt, spielt die Materialreaktion ohnehin eine untergeordnete Rolle, sodass in Abbildung 6.39 das Wöhler-Diagramm der Versuche unter Anwendung der GSP dargestellt wird. Abgebildet sind die Ergebnisse beider Materialvarianten für die beiden maximalen Immersionszeiten von 13,7 Stunden (t_{Sim} = 4 Tage) und 24 Stunden (t_{Sim} = 7 Tage). Analog zu den Korrosionsermüdungsversuchen am freien Korrosionspotential sinkt mit steigender Immersionszeit die Korrosionsermüdungsfestigkeit für beide Materialvarianten. Zwischen dem unmodifizierten und PEO-modifizierten Substratmaterial liegen kaum Unterschiede im Korrosionsermüdungsverhalten vor. Für beide maximalen Immersionszeiten weist das Substratmaterial geringfügig höhere Korrosionsermüdungsfestigkeiten auf. Dabei versagen beide Materialvarianten durch Rissinitiierung an Korrosionsnarben, die infolge der Polarisation verstärkt auftreten (Abbildung 6.38 e, f). Da mit lokaler Auflösung der PEO-Schicht (d) das Substratmaterial die Eigenschaften dominiert, kommt es zu einer vergleichbaren Ausprägung der Korrosionsnarben, sodass ebenfalls das Korrosionsermüdungsverhalten unter Anwendung der Kurzzeit-Prüfmethode vergleichbar ist.

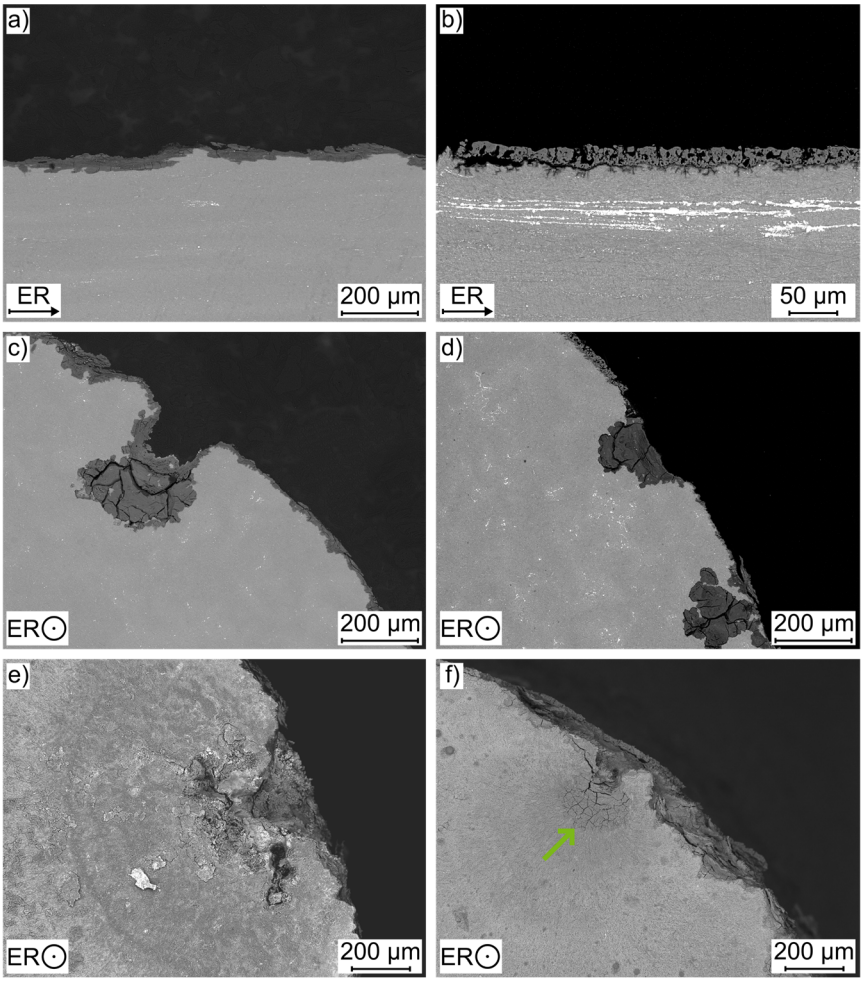

Abbildung 6.38: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der zylindrischen Proben der Mg-Legierung WE43 mit (b, d, f) und ohne (a, c, e) plasma-elektrolytische(r) Oxidation nach Einstufenversuchen in 0,9%iger NaCl-Lösung bei 36,5 °C unter galvanostatischer Polarisation (GSP-2) für eine maximale Immersionszeit von einem Tag bei einer Spannungsamplitude von σ_a = 35 MPa (a, c), 30 MPa (b, d) und 45 MPa (e, f).

Die Zusammenhänge gehen qualitativ mit den Abschätzungen der Restermüdungsfestigkeit nach Vorkorrosion unter GSP im Laststeigerungsversuch einher,

wonach es ebenfalls zu einer drastischen Abnahme der abgeschätzten Restermüdungsfestigkeiten und zu keinen signifikanten Unterschieden zwischen den beiden Materialvarianten kam. Quantitativ liegen die experimentell bestimmten Korrosionsermüdungsfestigkeiten für einen Tag unter GSP (WE43: 35 MPa, PEO: 30 MPa) unterhalb der im LSV abgeschätzten Restermüdungsfestigkeiten (WE43: 58 MPa, PEO: 51 MPa). Die Begründung gestaltet sich analog zu den Korrosionsermüdungsversuchen am freien Korrosionspotential (Kapitel 6.3.2).

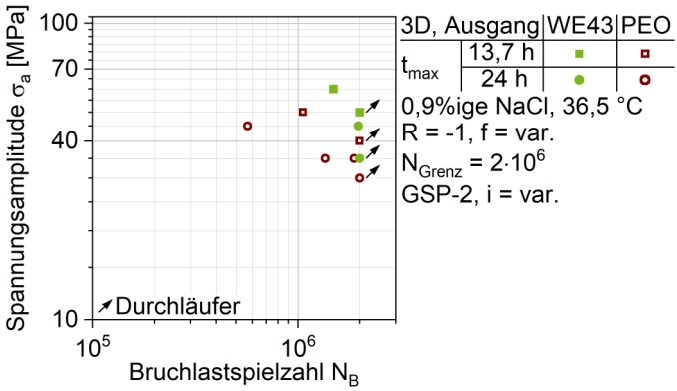

Abbildung 6.39: Wöhler-Diagramm der Mg-Legierung WE43 mit und ohne plasmaelektrolytische(r) Oxidation (PEO) von zylindrischen Proben (Volumina, 3D) im Ausgangszustand unter galvanostatischer Polarisation (GSP-2) in 0,9%iger NaCl-Lösung bei 36,5 °C für zwei maximale Immersionszeiten (t_{max}) von 13,7 und 24 Stunden, vgl. [284].

Zur Beurteilung der Kurzzeit-Prüfmethode bzgl. der bestimmten Korrosionsermüdungsfestigkeiten sind in Abbildung 6.40 die Ergebnisse der Ermüdungsversuche an Luft sowie der Korrosionsermüdungsversuche am freien Korrosionspotential im mMEM und unter GSP in 0,9%iger NaCl-Lösung in Abhängigkeit der Immersionszeit zusammengefasst. Die Referenzversuche an Luft beschreiben eine Immersionszeit von null Tagen. Für die Korrosionsermüdungsversuche unter Anwendung der Kurzzeit-Prüfmethode wird die simulierte Immersionszeit t_{Sim} angegeben. Die Wahl einer Überschneidung bei $t = t_{Sim} = 4$ Tage begründet sich durch einen Kompromiss zwischen einer möglichst langen Immersionszeit am freien Korrosionspotential ohne einen überproportionalen Versuchsaufwand sowie einer technisch umsetzbaren Frequenz, die nachweislich keinen Einfluss auf das Materialverhalten hat (Kapitel 4.3.3).

Aufgrund der geringen Übereinstimmung zwischen der Korrosionsermüdungsfestigkeit für eine maximale Immersionszeit von vier Tagen am freien Korrosionspotential (WE43: 110 MPa, PEO: 130 MPa) und der simulierten Korrosionsermüdungsfestigkeit unter GSP (WE43: 50 MPa, PEO: 40 MPa) infolge der verstärkten Korrosionsnarbenbildung werden die Korrosionsermüdungsversuche zur Nachbildung von zwei bzw. drei Wochen Immersionszeit nicht durchgeführt. Neben den absoluten Abweichungen ändert sich ebenfalls der mathematische Zusammenhang zwischen den Datenpunkten. So lassen sich die Ergebnisse für WE43 jeweils über Gleichung (6.5) als Gerade abbilden, die jedoch unter GSP eine geringere Steigung ($m_{WE43,GSP}$ = 5,0, $m_{WE43,OCP}$ = 17,5) aufweist. Für die PEO-modifizierte Variante liegt am freien Korrosionspotential durch den zunehmenden Einfluss des erhöhten Korrosionswiderstands ein regressiver Verlauf vor, der sich über eine abnehmende Exponentialfunktion (6.6) abbilden lässt, die für t = 4 Tage eine Steigung von -2,5 aufweist (über erste Ableitung berechnet). Die Geradensteigung der beiden Datenpunkte unter GSP ist nur geringfügig größer ($m_{PEO,GSP}$ = 3,3). Die Regression von zwei Datenpunkten ist fraglich und nicht zielführend, in diesem Fall wird sie jedoch zur Abschätzung der Steigung durchgeführt.

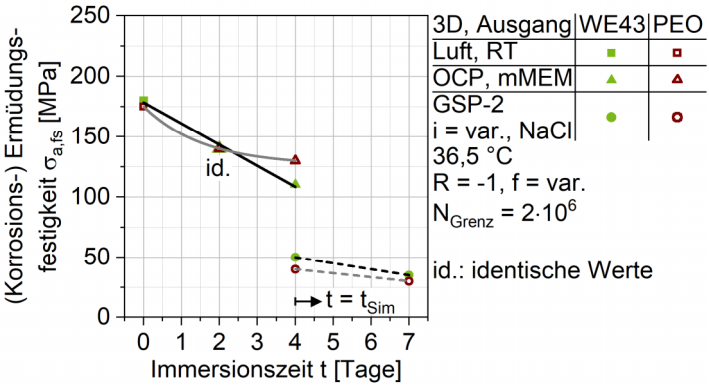

Abbildung 6.40: Entwicklung der (Korrosions-) Ermüdungsfestigkeit in Abhängigkeit der Immersionszeit am freien Korrosionspotential (OCP) in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) und 0,9%iger NaCl-Lösung bei 36,5 °C unter galvanostatischer Polarisation (GSP-2) von zylindrischen Proben (Volumina, 3D) der Mg-Legierung WE43 mit und ohne plasmaelektrolytische(r) Oxidation (PEO) im Ausgangszustand; die Korrosionsermüdungsfestigkeit unter GSP wird für die simulierte Immersionszeit t_{Sim} angegeben, vgl. [283, 284].

$$\sigma_{a,fs} = b - m \cdot t \tag{6.5}$$

$$\sigma_{a,fs} = 49{,}0 \cdot \exp\left(\frac{-t}{1{,}6}\right) + 126{,}0 \qquad (6.6)$$

Für die verwendete Mg-Legierung WE43 mit und ohne PEO-Modifikation ist eine Nachbildung der Wasserstoffentwicklung und damit der Korrosionsrate aus Langzeit-Immersionsversuchen durch Anwendung von GSP im Rahmen der entwickelten *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode möglich. Infolge der inhomogenen Mikrostruktur mit intermetallischen Ausscheidungen der Legierungselemente dominiert das Substratmaterial das elektrochemische Materialverhalten und somit die Korrosionsmorphologie beider Materialvarianten. Infolgedessen ändert sich die Morphologie der PEO-modifizierten Proben von einer homogenen hin zu einer inhomogenen Ausprägung mit starker Korrosionsnarbenbildung (Abbildung 6.41).

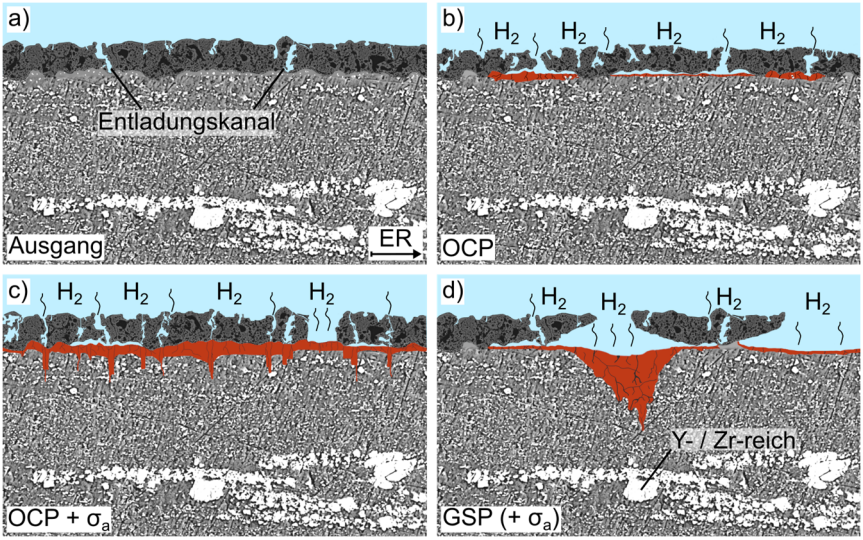

Abbildung 6.41:Schematische Darstellung der Korrosionsmechanismen der Mg-Legierung WE43 mit plasma-elektrolytischer Oxidation in Extrusionsrichtung (ER) im Ausgangszustand (a), am freien Korrosionspotential (OCP) (b), unter Korrosionsermüdungsbelastung am OCP (c), unter galvanostatischer Polarisation (GSP) mit und ohne Korrosionsermüdungsbelastung (d); Darstellung qualitativ und nicht maßstabsgetreu.

Am freien Korrosionspotential (b) geht die Korrosion von Entladungskanälen und Poren aus, die unter Elektrolytkontakt korrodieren, damit vergrößert werden und an Stellen einer initial geringen Schichtdicke den Durchbruch zum Substrat er-

möglichen. Hierdurch kann der Elektrolyt sich unterhalb der PEO-Schicht ausbreiten und durch Korrosion der Schicht sowie des Substrats zu lokalen Delaminationen führen, ohne dass sich die Schicht vom Substrat löst. Die zusätzliche globale Abnahme der Schichtdicke öffnet weitere Poren und ermöglicht auch hier ein Eintreten des Elektrolyten. Diese Effekte sind ebenfalls bei einer überlagert mechanisch-korrosiven Belastung zu beobachten (c), wobei es jedoch infolge der geringeren Dehnbarkeit der PEO-Schicht zu Rissen in dieser kommt und der Elektrolyt unmittelbar an das Substratmaterial gelangt, sodass es zu einer verstärkten Korrosion im Interface und zu einer nadelstichartigen Ausprägung kommt. Unter GSP (d), unabhängig von einer überlagert mechanischen Belastung, wird das Korrosionsverhalten vom Substratmaterial dominiert. An Bereichen einer geringeren Schichtdicke kommt es zu Durchbrüchen der Schicht, die den unmittelbaren Zugang des Elektrolyten an das Substrat ermöglichen. Dies führt entweder zu einer ausgeprägten Korrosion im Interface und davon ausgehend zu einer präferierten Auflösung der Schicht oder zu intensivem Lochfraß, der sich hin zu den kathodischen Phasen des Substratmaterials orientiert. Dagegen ist beim Substratmaterial eine Verstärkung des ohnehin vorliegenden Korrosionsmechanismus zu beobachten (Abbildung 6.42).

Am freien Korrosionspotential (b) liegt für geringe Immersionszeiten eine instabile Korrosionsschicht vor, die mit steigender Immersion in ihrer Ausprägung und Stabilität zunimmt und durch mikrogalvanische Korrosion oder durch lokale Schwachstellen in der Schicht zu lokaler Korrosion mit verstärkter Wasserstoffentwicklung führt. Auf Basis dieser Mechanismen kommt es an einzelnen Proben zu ausgeprägtem Lochfraß. Unter zusätzlicher mechanischer Belastung (c) werden diese Mechanismen mit einem Aufbrechen der Korrosionsschicht infolge der unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften zwischen Substrat und Korrosionsschicht überlagert, sodass es zu einer nadelstichartigen Korrosionsmorphologie kommt. Diese führt wiederum zu lokal erhöhten Eindringtiefen des korrosiven Angriffs und erhöht somit die Wahrscheinlichkeit für Lochfraß und Spaltkorrosion. Die GSP (d), unabhängig von einer überlagert mechanischen Belastung, führt ausgehend von großen kathodischen Ausscheidungen zur ausgeprägten Korrosionsnarbenbildung entlang der Extrusionsrichtung, wobei die Wasserstoffentwicklung über diese Bereiche gesteuert wird.

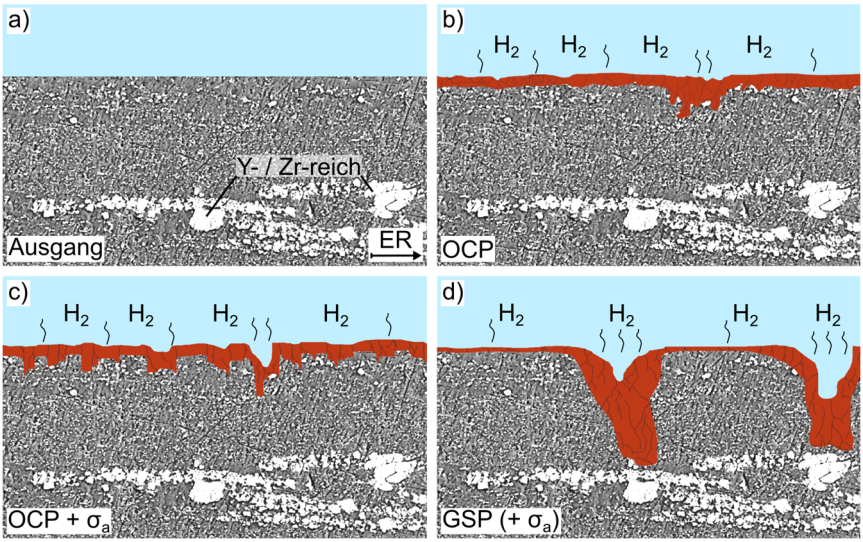

Abbildung 6.42: Schematische Darstellung der Korrosionsmechanismen der Mg-Legierung WE43 in Extrusionsrichtung (ER) im Ausgangszustand (a), am freien Korrosionspotential (OCP) (b), unter Korrosionsermüdungsbelastung am OCP (c), unter galvanostatischer Polarisation (GSP) mit und ohne Korrosionsermüdungsbelastung (d); Darstellung qualitativ und nicht maßstabsgetreu.

Für beide Materialvarianten führt die veränderte oder verstärkte Korrosionsmorphologie unter überlagerter Korrosionsermüdungsbelastung zu einer drastischen Abnahme der Korrosionsermüdungsfestigkeit zwischen den Versuchen am freien Korrosionspotential und unter GSP. Durch die Änderung des Korrosionsmechanismus bei der PEO-modifizierten Variante, die eine Abbildung des erhöhten Korrosionswiderstands der Schicht nicht erlaubt, ist die Kurzzeit-Prüfmethode nicht anwendbar. Für das Substratmaterial ist eine Anwendung im Rahmen einer Worst-Case-Betrachtung möglich, sodass zum einen Mg-Legierungen mit einer Neigung zu Lochfraß sowie dessen maximaler Einfluss auf die Korrosionsermüdungsfestigkeit bestimmt werden können.

6.4 Validierung der *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode

Aufgrund der beschriebenen erfolgreichen Nachbildung der Wasserstoffentwicklung sowie der Limitationen bzgl. der Korrosionsmorphologie der Mg-Legierung WE43 wird zur Validierung der *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode die Mg-Legierung

ZX10 genutzt. Infolge der einheitlicheren Mikrostruktur quer und längs zur Extrusionsrichtung sowie der geringeren Gewichtsanteile an Legierungselementen liegt laut Literatur eine einheitlichere Korrosionsmorphologie und dementsprechend gleichmäßigere zeitabhängige Wasserstoffentwicklungsrate vor [75, 173, 307]. Es wird davon ausgegangen, dass die geringere Anzahl an Ausscheidungen mit kathodischer Wirkung unter galvanostatischer Polarisation nicht zu ausgeprägten Korrosionsnarben führt, sodass das Korrosionsermüdungsverhalten unter Langzeit-Immersion abbildbar ist.

Auf Basis der generierten Erkenntnisse wird das Vorgehen bei der Charakterisierung dieser Legierung zur Validierung der Kurzzeit-Prüfmethode angepasst, sodass die Versuchsreihen zeiteffizienter durchgeführt werden. Da die späteren Ermüdungs- und Korrosionsermüdungsversuche an den zylindrischen Proben durchgeführt werden, werden ebenfalls die Kurzzeit-Immersionsversuche unter GSP zur Bestimmung der Auslegungsfunktion an dieser Probengeometrie durchgeführt. Hiermit soll verhindert werden, dass es infolge einer richtungsabhängigen Mikrostruktur ebenfalls zu einem richtungsabhängigen Korrosionsverhalten kommt. Für eine vereinfachte Versuchsführung und aufgrund der Unabhängigkeit der Wasserstoffentwicklung vom Elektrolyten unter GSP werden diese Versuche ausschließlich in 0,9%iger NaCl-Lösung durchgeführt. Weiterhin wird der betrachtete Bereich der Stromdichte zur Bestimmung der Auslegungsfunktion von i = {0,5; 1,0; 2,0; 20,0} mA cm^{-2} auf i = {0,5; 1,0; 1,5} mA cm^{-2} verringert, da dies dem späteren Anwendungsbereich entspricht und die Auslegungsfunktion dementsprechend genauer definiert werden kann. Die Langzeit-Immersionsversuche am freien Korrosionspotential zur Nachbildung der *in vivo*-Situation werden weiterhin in mMEM bei 36,5 °C vorgenommen, sodass auf eine Durchführung von Kurzzeit-Immersionsversuchen in diesem Elektrolyten verzichtet wird. Die nachfolgenden Laststeigerungsversuche zur Abschätzung der Restermüdungsfestigkeit nach Vorkorrosion werden lediglich nach Langzeit-Immersion und nicht nach Kurzzeit-Immersion unter GSP durchgeführt. Dies begründet sich durch die geringe Übereinstimmung zwischen den Abschätzungen aus den LSV und den experimentell bestimmten Korrosionsermüdungsfestigkeiten. Das sonstige Vorgehen gestaltet sich analog zu der ersten Versuchsreihe an der Mg-Legierung WE43 mit und ohne plasma-elektrolytische(r) Oxidation.

Die Ergebnisse der Mg-Legierung ZX10 werden ausschließlich mit dem unmodifizierten WE43 als Referenzlegierung verglichen, da sich durch Anwendung der Kurzzeit-Prüfmethode der Korrosionsmechanismus der PEO-modifizierten Variante verändert hat und somit für derartige Oberflächenmodifikationen nicht anwendbar ist. Dennoch ist zu erwähnen, dass dieses Kapitel nicht den Vergleich von zwei Mg-Legierungen, sondern die Validierung der Kurzzeit-Prüfmethode fokussiert.

6.4.1 Stromdichte-Korrosionsrate-Zusammenhang

Für eine Abschätzung des Korrosionsverhaltens und der Korrosionsrate zeigt Abbildung 6.43 exemplarische Ergebnisse der potentiodynamischen Polarisationsmessungen zylindrischer Proben der beiden Legierungen in 0,9%iger NaCl-Lösung bei 36,5 °C aufgetragen mit der Stromdichte über dem Potential relativ zur Referenzelektrode. Qualitativ ähneln sich die Kurven der beiden Legierungen, sodass für ZX10, analog zu den Beschreibungen aus Kapitel 6.1.1, nach dem Ruhepotential ein kurzer degressiver Verlauf auftritt, der eine Neigung zur Passivierung bedeutet. Für WE43 ist dieser ausgeprägter, wobei beide Legierungen im Anschluss in eine aktive anodische Auflösung übergehen. Das Übergangspotential lässt sich zu -1,539 V (WE43: -1,528 V) abschätzen. Qualitativ weist ZX10 ein höheres Ruhepotential mit -1,647 V im Vergleich zu -1,711 V für WE43 auf, sodass die Legierung thermodynamisch stabiler ist. Die Korrosionsstromdichte verhält sich analog und liegt für ZX10 mit 43,01 µA cm^{-2} unterhalb WE43 mit 57,55 µA cm^{-2}, sodass neben einer qualitativ geringeren Neigung in Lösung zu gehen, auch quantitativ eine geringere Korrosionsstromdichte und somit Korrosionsrate vorliegt. Die absoluten Werte gehen mit der Literatur für vergleichbare Zn-Ca-haltige Legierungen einher [172, 175].

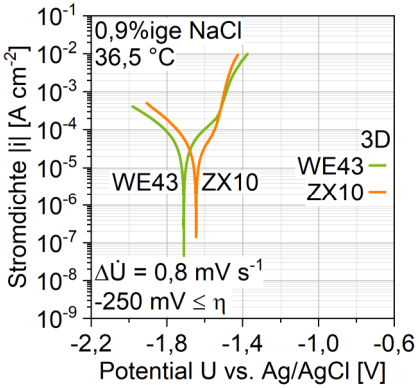

Abbildung 6.43: Potentiodynamische Polarisationsmessungen an zylindrischen Proben (Volumina, 3D) der Mg-Legierungen ZX10 und WE43 in 0,9%iger NaCl-Lösung bei 36,5 °C, vgl. [267].

Aufgrund der qualitativ ähnlichen Stromdichte-Potential-Kurve sowie der vergleichbaren Korrosionsstromdichte werden für ZX10 für die Immersionsversuche unter GSP zur Bestimmung des Zusammenhangs zwischen Stromdichte und Korrosionsrate vergleichbare Stromdichten angewandt wie für WE43. Die Entwicklung des spezifischen Wasserstoffvolumens für die variierenden Stromdichten ist

in Abbildung 6.44 a) über der Immersionszeit aufgetragen. Die Immersionsversuche werden in 0,9%iger NaCl-Lösung bei 36,5 °C an den zylindrischen Proben der Mg-Legierung ZX10 durchgeführt. Bis auf die Kurve für i = 0,5 mA cm^{-2}, die unmittelbar in einen linearen Anstieg übergeht, weist die Wasserstoffentwicklung, analog zu den Ergebnissen von WE43, einen progressiven Verlauf auf, der in eine Gerade übergeht. Im Gegensatz zu den vorherigen Ergebnissen ist keine Abhängigkeit zwischen der Stromdichte und der zeitlichen Dauer des progressiven Anstiegs erkennbar. Der Bereich einer linearen Steigung (HER) der drei Kurven wird wiederum zur Berechnung der Korrosionsrate genutzt, die in Abbildung 6.44 b) in doppelt-logarithmischer Darstellung über der Stromdichte aufgetragen ist. Neben den Datenpunkten der GSP ist ebenfalls das Ergebnis der potentiodynamischen Polarisation mit der Korrosionsstromdichte und der daraus berechneten Korrosionsrate von (149,78 ± 21,06) mg cm^{-2} a^{-1} als Abschätzung eingetragen. Der Zusammenhang der Stromdichte und der Korrosionsrate lässt sich in doppelt-logarithmischer Darstellung durch eine Gerade mit Gleichung (6.7) beschreiben.

$$\dot{m}_{Korr,GSP} = 10^{2,964} \cdot i^{0,293} \tag{6.7}$$

Dabei ist die Steigung der Geraden mit m_{ZX10} = 0,293 im Vergleich zu WE43 mit m_{WE43} = 1,094 geringer, sodass für vergleichbare Stromdichten deutlich geringere Korrosionsraten vorliegen. Beispielhaft weist WE43 bei 0,94 mA cm^{-2} eine Korrosionsrate von 2088,57 mg cm^{-2} a^{-1} im Vergleich zu 933,75 mg cm^{-2} a^{-1} für 1,00 mA cm^{-2} bei ZX10 auf. Analog zu Kapitel 6.1.1 lässt sich Gleichung (6.7) mit der Annahme eines konstanten Massenverlusts zwischen den Versuchen am freien Korrosionspotential und unter GSP zu Gleichung (6.8) umformen.

$$i = \sqrt[0,293]{\dot{m}_{Korr,OCP} \cdot \left(\frac{t_{OCP}}{t_{GSP}}\right) \cdot 10^{-2,964}} \tag{6.8}$$

Der Datenpunkt der PDP-Messung weicht von der extrapolierten Regressionsfunktion ab, wobei dies aufgrund der Messungenauigkeiten, die mit dieser Messmethode einhergehen, vernachlässigbar ist. Somit wird für eine zweite Mg-Legierung gezeigt, dass zwischen der Stromdichte unter GSP und der Korrosionsrate ein linearer Zusammenhang besteht, dessen Steigung in Abhängigkeit der Legierung und Mikrostruktur variiert. So haben Samaniego et al. [204] in Abhängigkeit hoher Legierungsanteile mit Phasen kathodischer und anodischer Wirkung deren Einfluss auf den NDE und die Wasserstoffentwicklung untersucht. Dabei zeigten sich starke Unterschiede zwischen den Legierungen mit deutlich erhöhten HER

für Mg-28Ca mit der anodischen Phase Mg_2Ca und für Mg-1,3Fe mit dem kathodischen Eisen, das in Magnesium nicht löslich ist. Folglich liegt für unterschiedliche Zusammensetzungen zwar ein linearer Zusammenhang zwischen HER und Stromdichte vor, dieser muss in seiner Lage und Steigung jedoch bestimmt werden. Für die Kurzzeit-Prüfmethode bedeutet das, dass auch die Mg-Legierung ZX10 die Steuerung der Korrosionsrate durch Einstellung einer definierten Stromdichte und die Nachbildung der Wasserstoffentwicklung bzw. des Korrosionsverhaltens aus Langzeit-Immersionsversuchen erlaubt.

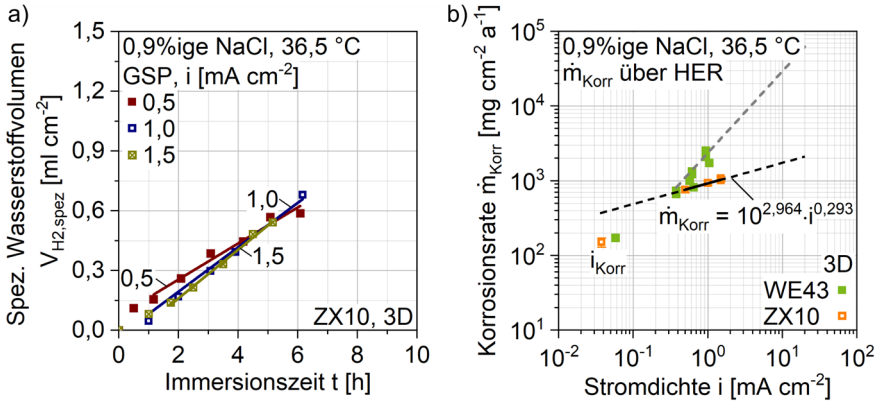

Abbildung 6.44: Kurzzeit-Korrosionsverhalten von zylindrischen Proben (Volumina, 3D) der Mg-Legierung ZX10 in 0,9%iger NaCl-Lösung bei 36,5 °C in Immersionsversuchen unter Detektion des spezifischen Wasserstoffvolumens bei Variation der Stromdichte von 0,5 bis 1,5 mA cm^{-2} (a), zugehöriger Zusammenhang zwischen der Korrosionsrate, berechnet aus der Wasserstoffentwicklungsrate (HER), und der Stromdichte mit Vergleich zur Mg-Legierung WE43 (b), vgl. [283].

6.4.2 Langzeit-Immersion am freien Korrosionspotential

Bevor auf Basis des Zusammenhangs zwischen Stromdichte und Korrosionsrate das Langzeit-Immersionsverhalten nachgebildet werden kann, gilt es dieses zu charakterisieren. Dafür zeigt Abbildung 6.45 den Verlauf des spezifischen Wasserstoffvolumens über der Immersionszeit aus Versuchen in mMEM bei 36,5 °C für 21 Tage. Dargestellt sind die Ergebnisse der zylindrischen Proben der Mg-Legierungen ZX10 und WE43. Im Vergleich zur Referenz weist ZX10 über die gesamte betrachtete Immersionszeit eine signifikant geringere Wasserstoffentwicklung auf, die für t = 21 Tage um 62% geringer ausfällt. Auch qualitativ weicht das Materialverhalten von ZX10 ab, das nach einem degressiven Anstieg in einen

breiten Immersionszeitraum geringer Steigung übergeht ($t \leq 7{,}9$ Tage) und folglich als passivierend beschrieben werden kann.

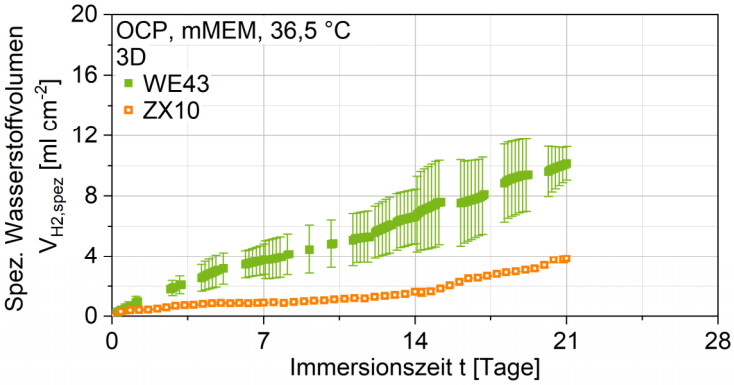

Abbildung 6.45: Langzeit-Korrosionsverhalten von zylindrischen Proben (Volumina, 3D) der Mg-Legierung ZX10 im Vergleich zu WE43 in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) bei 36,5 °C in Immersionsversuchen für 21 Tage am freien Korrosionspotential (OCP) unter Detektion des spezifischen Wasserstoffvolumens, vgl. [107].

Die höhere Steigung zu Beginn des degressiven Bereichs ergibt sich aus der hohen Reaktivität der unkorrodierten Oberfläche. Das anschließende Abflachen begründet sich durch die Bildung der Korrosionsschicht, die das darunterliegende Substratmaterial teilweise schützt. Im Vergleich zur Referenzlegierung WE43 (Abbildung 6.12) weist ZX10 nach einer Woche Immersion eine homogenere und dichtere Korrosionsschicht auf (Abbildung 6.47 a). In der lichtmikroskopischen Aufnahme einer geätzten Probe (b) zeigt sich, dass die Korngrenzen keinen Einfluss auf die Korrosionsmorphologie haben, sodass weder ein präferierter korrosiver Angriff der umliegenden α-Mg-Matrix noch der Korngrenze selbst stattfindet. Nach diesem Intervall folgen zwei Bereiche mit geringfügig erhöhter Steigung, die für $14{,}7 < t \leq 21$ Tage deutlich höher ausfällt als für $7{,}9 < t \leq 14{,}7$ Tage und sich jeweils als annähernd linear beschreiben lassen. Nach dem ersten Bereich (Abbildung 6.47 c) nimmt die Dicke der Korrosionsschicht zwar signifikant zu, behält jedoch ihre Kompaktheit, sodass das spezifische Wasserstoffvolumen nur geringfügig ansteigt. Die anschließend erhöhte Steigung geht mit einem Verlust der Stabilität der Korrosionsschicht einher, sodass es zu ersten Ablösungen kommt (d), die wiederum den ohnehin nur geringfügigen Schutz des Substratmaterials weiter herabsetzen. Für WE43 tritt dieses Phänomen bereits nach zwei Wochen Immersion auf. Lokal verstärkte Korrosion wie für WE43 (Abbildung 6.13 a) an einzelnen Proben ist für ZX10 nicht zu beobachten, sodass bedeutend geringere

Standardabweichungen vorliegen, die sich dementsprechend vor allem auf die einheitlichere Korrosionsmorphologie zurückführen lassen. Der qualitative Verlauf deckt sich in großen Teilen mit der Literatur, wonach entweder ein linearer Zusammenhang zwischen Wasserstoffvolumen und Zeit oder ein degressiver Verlauf vorliegt, der nach längeren Immersionszeiten in einen linearen Anstieg übergeht [175, 308, 309]. Die erreichten Volumina schwanken in Abhängigkeit der vorliegenden Versuchsbedingungen und exakten Legierungszusammensetzung stark. So wurde bei Hofstetter [308] für ZX10 nach 340 Stunden ein maximales spezifisches Wasserstoffvolumen von 0,2 ml cm^{-2} (hier: 1,6 ml cm^{-2}) und durch Pulido-González et al. [124] in Abhängigkeit einer Wärmebehandlung zwischen 5,0 und 27,0 ml cm^{-2} (t = 336 h, hier: 1,6 ml cm^{-2}) erreicht. Hohe Übereinstimmungen liegen mit den Studien von Moreno et al. [175] und Millán-Ramos et al. [309] vor. Die Korrosionsmorphologie wies nach einer einheitlichen Korrosionsschicht für längere Immersionszeiten Lochfraß auf, der die erhöhte HER für diese Zeiträume begründete.

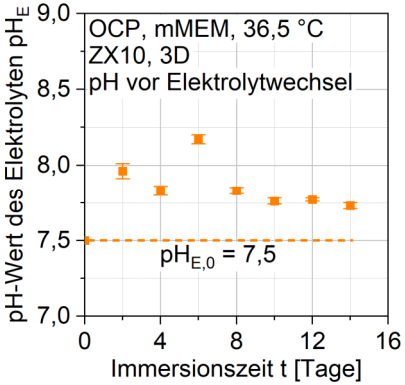

Abbildung 6.46: Entwicklung des pH-Werts des Elektrolyten in Immersionsversuchen in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) bei 36,5 °C für 14 Tage am freien Korrosionspotential (OCP) von zylindrischen Proben (Volumina, 3D) der Mg-Legierung ZX10; Messung des pH-Werts vor Elektrolytwechsel nach je 2 Tagen; pH-Wert von frischem Elektrolyten beträgt 7,5.

Um auszuschließen, dass das Abflachen der Wasserstoffentwicklung durch Anreicherung von Hydroxidionen bedingt ist, zeigt Abbildung 6.46 die Entwicklung des pH-Werts des Elektrolyten pH_E der ersten 14 Tage. In Bezug auf den pH-Wert von erneuertem Elektrolyten $pH_{E,0}$ = 7,5 steigt der Wert nach Beendigung eines Intervalls von zwei Tagen und damit vor dem Wechsel des Elektrolyten nur geringfügig

um maximal $\Delta pH_E = 0{,}7$ (t = 6 Tage). Alle Änderungen liegen im Bereich vergleichbarer Studien und sind deutlich zu gering, um einen signifikanten Einfluss auf die Wasserstoffentwicklung zu haben [76]. Weiterhin ist keine Abhängigkeit zwischen dem spezifischen Wasserstoffvolumen und dem pH-Wert erkennbar, sodass die Ergebnisse diese Hypothese bestätigen.

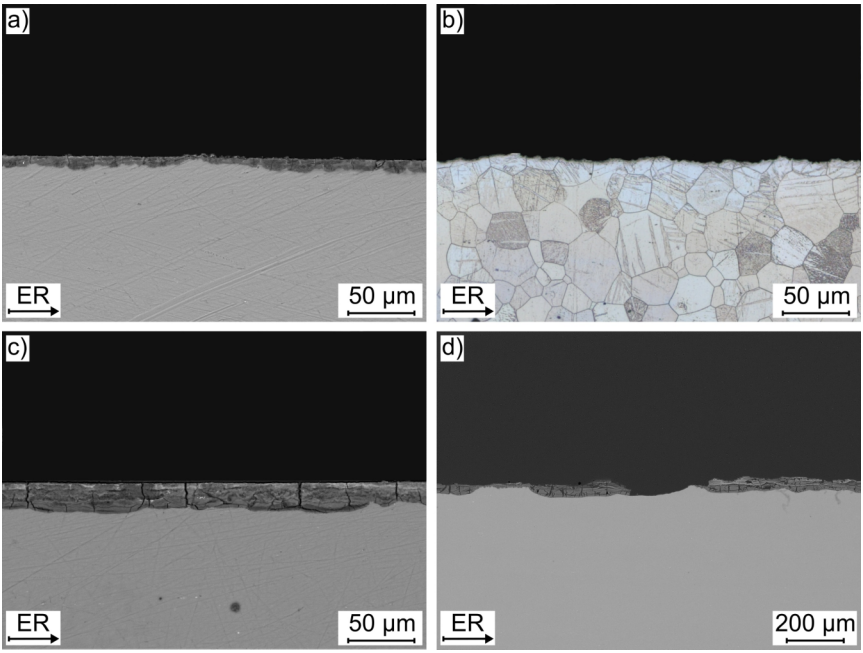

Abbildung 6.47: Rasterelektronenmikroskopische (a, c, d) und lichtmikroskopische (b, geätzt) Aufnahmen von Längsschliffen der zylindrischen Proben der Mg-Legierung ZX10 nach Immersionsversuchen in modifiziertem Minimum Essential Medium bei 36,5 °C am freien Korrosionspotential für 7 (a, b), 14 (c) und 21 Tage (d).

Die Ergebnisse der Langzeit-Immersionsversuche zeigen wiederum, dass die potentiodynamische Polarisation zwar zur qualitativen Abschätzung geeignet ist, jedoch nicht für zeitabhängige quantitative Aussagen. Entsprechung der Korrosionsstromdichten weist WE43 eine höhere tatsächliche Korrosionsrate auf, jedoch zeigt sich in der Wasserstoffentwicklung ein deutlicher Unterschied von maximal 62% im Vergleich zu lediglich 25% zwischen den Korrosionsstromdichten. Die Stromdichte-Potential-Kurve zeigt für WE43 eine ausgeprägtere Neigung zur Passivierung, was sich durch die Wasserstoffentwicklung nicht bestätigt, da diese für

ZX10 deutlich stärker abflacht. Aussagen über den zeitabhängigen Anstieg für längere Immersionszeiten sind durch potentiodynamische Polarisationsmessungen, die nur einen Zeitpunkt abbilden, ohnehin nicht möglich.

Für eine tiefgreifende Analyse der Wasserstoffentwicklung wird in Abbildung 6.48 die Skalierung adaptiert und ausschließlich die Mg-Legierung ZX10 betrachtet. Es zeigt sich, dass die Wasserstoffentwicklung in mehrere Bereiche linearer Steigung unterteilbar ist. Vor allem der zuvor beschriebene degressive Anstieg lässt sich durch vier Geraden annähern. Auch die beiden annähernd linearen Bereiche für $7{,}9 < t \leq 14{,}7$ Tage und $14{,}7 < t \leq 21$ Tage unterteilen sich in mehrere Teilgeraden. Die einzelnen Immersionszeiträume und die aus den HER berechneten Korrosionsraten sind für die Regressionsgeraden aus Abbildung 6.48 a) in Tabelle 6.3 (Ansatz 1) angegeben. Weiterhin sind die zur Nachbildung der Korrosionsraten notwendigen Stromdichten angegeben, die über Gleichung (6.8) sowie einen Zeitquotienten von $t_{OCP}/t_{GSP} = 7$ berechnet werden.

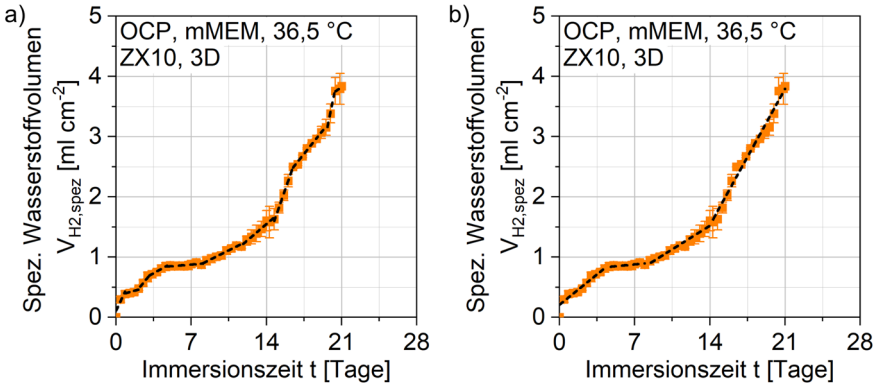

Abbildung 6.48: Langzeit-Korrosionsverhalten von zylindrischen Proben (Volumina, 3D) der Mg-Legierung ZX10 in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) bei 36,5 °C in Immersionsversuchen für 21 Tage am freien Korrosionspotential (OCP) unter Detektion des spezifischen Wasserstoffvolumens, Anwendung linearer Regression mit Unterteilung in 11 (a) und 4 (b) Immersionszeiträume.

Zu beachten sind die Einheiten der Korrosionsraten und der Stromdichten, die aufgrund der deutlich geringeren Wasserstoffentwicklung für ZX10 im Vergleich zu WE43 angepasst werden. Durch kurze Immersionszeiträume mit einer hohen HER in Kombination mit der geringeren Steigung der Auslegungsfunktion ergeben sich teilweise hohe Stromdichten von bis zu 16,7 mA cm^{-2} ($19{,}7 < t_{OCP} \leq 20{,}4$ Tage), die auf Basis der Erkenntnisse aus Kapitel 6.1.1 und 6.4.1 verhindert werden sollten. Mit steigender Stromdichte steigt die Anzahl an Korrosionsnarben sowie die

Wahrscheinlichkeit von kathodischem Wasserstoff an der Gegenelektrode, der zwar keinen Einfluss auf die eigentliche Reaktion hat, aber mit den Korrosionszellen der Korrosionsermüdungsversuche messtechnisch nicht vom Wasserstoff der chemischen Teilreaktion getrennt werden kann. Um dies zu verhindern, wird der Verlauf des spezifischen Wasserstoffvolumens in vier Immersionszeiträume aufgeteilt (Abbildung 6.48 b), dementsprechend die Korrosionsrate über einen größeren Bereich gemittelt und über Ansatz 2 in Tabelle 6.3 angegeben. Bei der Berechnung der Stromdichten wird angenommen, dass sich der Zusammenhang zwischen Stromdichte und Korrosionsrate auch außerhalb der verwendeten Stromdichten ($i = \{0{,}5;\ 1{,}0;\ 1{,}5\}$ mA cm^{-2}) linear verhält, sodass die Auslegungsfunktion extrapoliert wird.

Tabelle 6.3: Lineare Regressionen mit 11 (Ansatz 1) und 4 (Ansatz 2) Immersionszeiträumen zur Berechnung der Korrosionsraten der zylindrischen Proben der Mg-Legierung ZX10 in Immersionsversuchen in modifiziertem Minimum Essential Medium bei 36,5 °C für 21 Tage sowie die zur Nachbildung berechneten Stromdichten.

Korrosionsrate $\dot{m}_{Korr}$ [10^2 mg cm^{-2} a^{-1}]		**Immersionszeit** t_{OCP} [Tage]		**Stromdichte** **i** [µA cm^{-2}]	
1	**2**	**1**	**2**	**1**	**2**
1,30	0,66	0,0 – 0,8	0,0 – 4,2	956,60	97,50
0,17		0,8 – 2,1		1,01	
0,75		2,1 – 3,0		151,10	
0,34		3,0 – 4,6		10,08	
0,05	0,08	4,6 – 8,1	4,2 – 8,2	0,01	0,07
0,31	0,40	8,1 – 11,8	8,2 – 14,9	7,01	17,35
0,53		11,8 – 14,8		43,90	
1,78	1,23	14,8 – 16,5	14,9 – 21,0	2829,76	787,79
0,77		16,5 – 19,7		160,65	
3,00		19,7 – 20,4		16692,73	
0,43		20,4 – 21,0		22,01	

6.4.3 Kurzzeit-Immersion unter galvanostatischer Polarisation

Die Stromdichten zur Nachbildung der Wasserstoffentwicklung aus den Langzeit-Immersionsversuchen in mMEM mit einer Immersionszeit von $t_{OCP,max}$ = 504 h werden in Kurzzeit-Immersionsversuchen unter GSP in 0,9%iger NaCl-Lösung angewandt. Das spezifische Wasserstoffvolumen wird über der normierten Immersionszeit in Abbildung 6.49 mit den Mittelwerten beider Versuchsreihen angegeben. Für die Langzeit-Immersionsversuche wird die jeweilige HER der linearen Bereiche (Ansatz 2) als Sollwert genutzt. Analog zu den Ergebnissen der Kurzzeit-Immersionsversuche an WE43 ergibt sich zu Beginn jedes Versuchstags ein progressiver Verlauf infolge der Haftung der Wasserstoffblasen an der Probenoberfläche, wobei dieses Phänomen bei ZX10 mit einer deutlich geringeren Wasserstoffentwicklung weniger stark ausgeprägt ist.

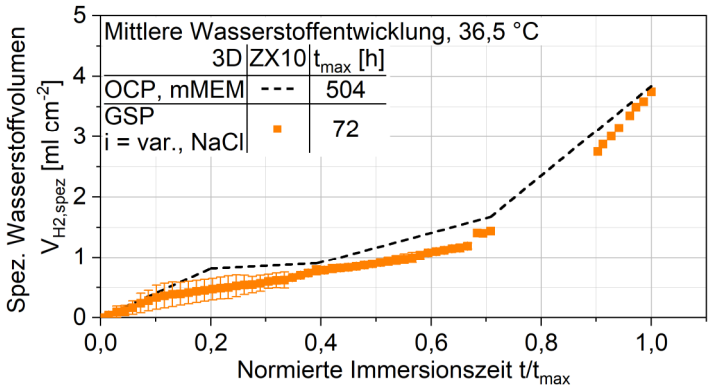

Abbildung 6.49: Mittlere Wasserstoffentwicklung der Immersionsversuche am freien Korrosionspotential (OCP) in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) für 504 Stunden und unter galvanostatischer Polarisation (GSP) in 0,9%iger NaCl-Lösung für 72 Stunden bei 36,5 °C von zylindrischen Proben (Volumina, 3D) der Mg-Legierung ZX10.

Qualitativ liegen die Istwerte in guter Übereinstimmung mit den Sollwerten, wobei eine Änderung der Stromdichte zu einer gewollten Änderung der Wasserstoffentwicklung führt. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Kurzzeit-Immersionsversuche bei WE43 tritt die maximale Übereinstimmung am Ende der Immersionszeit (t/t_{max} = 1) mit 98% auf. Die minimale Übereinstimmung mit lediglich 58% ist bei t/t_{max} = 0,2 zu beobachten. Entsprechend der guten Übereinstimmung bei der Wasserstoffentwicklung weist die Korrosionsmorphologie nach Anwendung der Kurzzeit-Prüfmethode eine vergleichbare Ausprägung zu den Proben nach Immersion am freien Korrosionspotential auf (Abbildung 6.47). Nach

einer simulierten Immersionszeit von einer Woche ergibt sich eine Korrosionsschicht mit einer uneinheitlichen Schichtdicke (Abbildung 6.50 a), die in einzelnen Bereichen jedoch bereits kompakt ist. Diese Kompaktheit nimmt mit fortschreitender Immersionszeit bis zu t_{Sim} = 14 Tage zu (b) und ist vergleichbar mit dem Zustand nach zwei Wochen Immersion am freien Korrosionspotential (Abbildung 6.47 c). Nach diesem Immersionszeitraum kommt es verstärkt zu lokalen Korrosionsphänomenen, sodass die Eindringtiefe und demzufolge die Dicke der Korrosionsschicht lokal zunimmt (c). Dieses Verhalten weicht geringfügig von den Versuchen am freien Korrosionspotential ab, da es hier vorerst zu einem Ablösen einzelner Bereiche der Korrosionsschicht (Abbildung 6.47 d) und nicht zur direkten Korrosionsnarbenbildung kam.

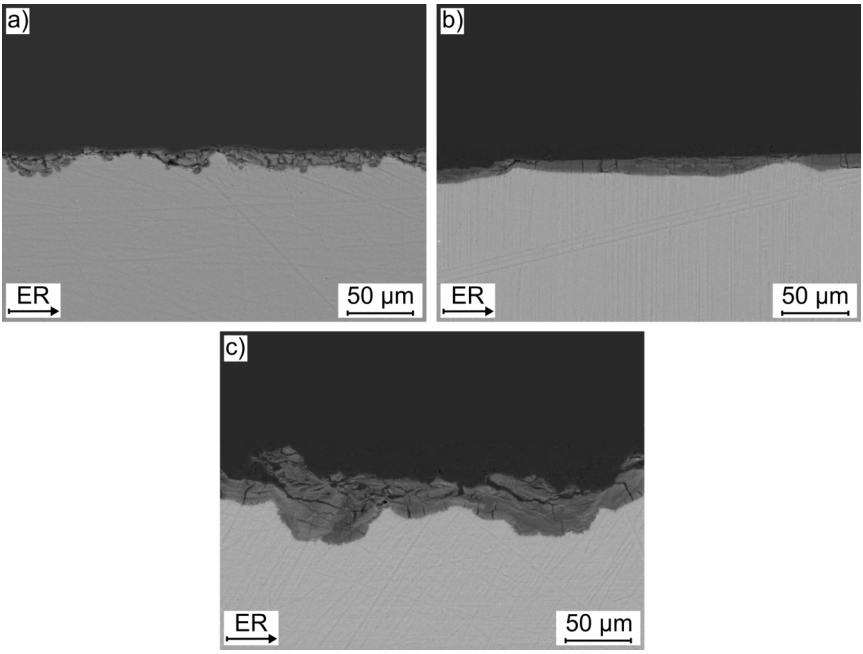

Abbildung 6.50: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Längsschliffen der zylindrischen Proben der Mg-Legierung ZX10 nach Immersionsversuchen in 0,9%iger NaCl-Lösung bei 36,5 °C unter galvanostatischer Polarisation für 1 (a), 2 (b) und 3 Tage (c).

Bei Durchführung der Kurzzeit-Immersion unter GSP sowie der nachträglichen mikrostrukturellen Analytik sind einzelne Proben mit einer ausgeprägten Spaltkorrosion umlaufend im Übergangsbereich von der Messlänge zum Acrylharzlack

zu beobachten (Abbildung 6.51). Dabei tritt die Korrosion fast ausschließlich in diesem Spalt auf, die restliche Messlänge bleibt weitgehend unkorrodiert. Weiterhin unterscheidet sich die Entwicklung des spezifischen Wasserstoffvolumens der Proben mit intensiver Spaltkorrosion nicht signifikant von denen mit einer homogenen Korrosionsmorphologie (Abbildung 6.52 a). Die Daten der Proben mit homogener Korrosion stammen aus Abbildung 6.48, wobei lediglich die ersten 24 Stunden berücksichtigt werden. Für die Proben mit Spaltkorrosion wird das absolut gemessene Wasserstoffvolumen auf die zuvor ausgemessene Oberfläche der Messlänge bezogen, da über diese Fläche die Stromdichte zur Regelung der GSP bestimmt wurde. Weiterhin ist die Ausmessung der initialen Oberfläche der Spaltkorrosion nicht möglich. Da diese Proben nicht für die Berechnung des mittleren spezifischen Wasserstoffvolumens aus Abbildung 6.48 berücksichtigt und dementsprechend nicht für die weiteren Versuchstage (48 und 72 Stunden) genutzt werden, existieren lediglich Daten für eine Immersionszeit von 24 Stunden. Qualitativ und quantitativ weisen beide Ausprägungen einen vergleichbaren Verlauf des spezifischen Wasserstoffvolumens auf. Jeweils liegt ein progressiver Verlauf vor, der aufeinanderfolgend in zwei lineare Bereiche übergeht. Der Zeitpunkt dieses Übergangs variiert geringfügig zwischen den beiden Ausprägungen mit t = 8,3 h (homogen) und 7,3 h (Spaltkorrosion). Die Standardabweichung der Proben mit Spaltkorrosion ist deutlich geringer, was sich auf die kaum vorhandene Korrosion außerhalb des Spalts zurückführen lässt, sodass es zu keinen weiteren lokalen Korrosionsphänomenen kommt.

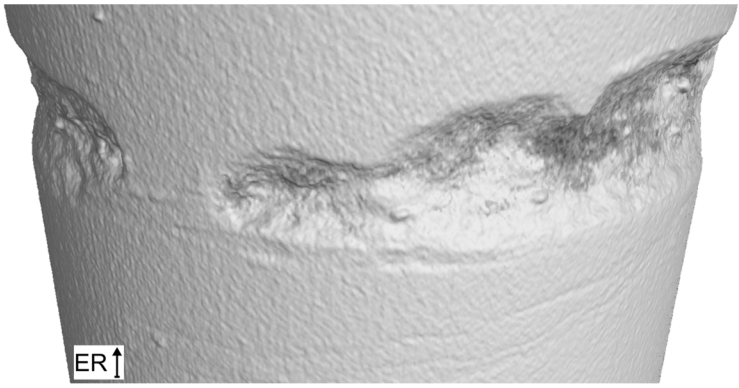

Abbildung 6.51: Spaltkorrosion an einem rekonstruierten computertomografischen Volumen einer zylindrischen Probe der Mg-Legierung ZX10 nach Immersionsversuch in 0,9%iger NaCl-Lösung bei 36,5 °C unter galvanostatischer Polarisation für einen Tag.

Allgemein wird das Auftreten einer Spaltkorrosion durch einen geometrisch engen und trotzdem für den Elektrolyten zugänglichen Spalt oder Überlappung hervorgerufen, der zu einer Veränderung der lokalen Konzentrationen führt [132] und für die vorliegenden Proben durch eine unzureichende Haftung des Acrylharzlacks begünstigt wird. Beim Beschichten der Proben in vier Schritten wird die Messlänge durch Polyimidfolie separiert, die nach Trocknung das Lacks entfernt wird. Durch das Abziehen der Polyimidfolie wird im Übergangsbereich die Beschichtung durch Haftung an der Folie beschädigt und ein Spalt hervorgerufen. Um dies zu verhindern wird das Vorgehen für die Mg-Legierung ZX10 angepasst. Hierbei wird der Lack ebenfalls in vier Schichten aufgetragen, die ersten drei Schichten werden getrocknet, sodass bereits eine definierte Messlänge entsteht. Unmittelbar nach Auftragen der vierten Schicht und somit im zähflüssigen Zustand wird die Folie entfernt. Durch die im Lack vorhandenen Lösungsmittel werden die darunterliegenden drei Schichten gelöst, jedoch nicht vollständig aufgelöst, sodass sich diese nach Entfernen der Folie im Übergangsbereich wieder auf der Probenoberfläche ablegen. Das jeweilige Vorgehen wird detailliert in Kapitel 4.1 beschrieben.

Für die beiden Materialvarianten der Mg-Legierung WE43 mit und ohne plasmaelektrolyte(r) Oxidation tritt bei Verwendung des ersten Beschichtungsvorgehens keine Spaltkorrosion auf. Es ist also davon auszugehen, dass infolge der GSP der Mechanismus mit dem mikro- oder makrostrukturell geringsten Korrosionswiderstand dominiert und als eine Art schwächstes Glied fungiert. Für WE43 ist dies die mikrogalvanische Korrosion im Interface der α-Mg-Matrix und den intermetallischen Ausscheidungen. Obwohl global der Korrosionswiderstand durch die PEO-Modifikation erhöht wird, besitzen die Ausscheidungen des darunterliegenden Substratmaterials lokal einen geringeren Korrosionswiderstand und fungieren damit ebenfalls als schwächstes Glied. Da die Mikrostruktur von ZX10 deutlich homogener in Bezug auf derartige Ausscheidungen und kathodische Bereiche ist, stellt der entstandene Spalt den geringsten Korrosionswiderstand und den dominierenden Korrosionsmechanismus dar. Dies geht mit der Theorie nach Song et al. [199] bzgl. des NDE einher, wonach dieser Effekt mit Lochfraß erst für Potentiale oberhalb des Pittingpotentials auftritt. Da das Korrosionsverhalten mikrostruktur-, elektrolyt- und geometrieabhängig ist, verringert der Spalt lokal das Pittingpotential, sodass es hier zu verstärkter Korrosion kommt. Somit eignet sich die Kurzzeit-Prüfmethode nicht nur für die Bewertung von Mg-Legierungen in Form von vereinfachten zylindrischen Proben, sondern auch für die Bestimmung von geometrischen Schwachstellen. Aufgrund des veränderten Korrosionsmechanismus der Spaltkorrosion, die keine Materialreaktion, sondern eine geometrische Reaktion infolge einer fehlerhaften Beschichtung darstellt, gehen in die Berechnung des Mittelwerts in Abbildung 6.48 lediglich Proben ohne derartige Korrosionsmorphologie ein.

Um neben der qualitativen eine quantitative Bewertung vornehmen und die Kurzzeit-Prüfmethode validieren zu können, werden aus den HER der vier Immersionszeiträume die Korrosionsraten berechnet und über der Stromdichte in Abbildung 6.52 b) aufgetragen. Die Darstellung erfolgt analog zu Abbildung 6.44 b), wobei die Skalierung der Abszisse aufgrund geringer Stromdichten (Tabelle 6.3) erweitert wird. Bis auf die Korrosionsrate für $i = 7 \cdot 10^{-5}$ mA cm^{-2} liegen die Datenpunkte in guter Übereinstimmung mit der Auslegungsfunktion bzw. deren Extrapolation. Samaniego et al. [204] konnten zeigen, dass für geringe Stromdichten im Bereich des Übergangspunkts zwischen anodischer und kathodischer Stromdichte (um das Ruhepotential, Kapitel 3.4.2) ein abweichendes Verhältnis zwischen Stromdichte und HER in Abhängigkeit der Legierung auftreten kann. So lagen für eine Magnesium-Lithium-Legierung und für reines Magnesium über den gesamten Bereich anodischer Stromdichten lineare Zusammenhänge vor, wohingegen es für Mg-28Ca und Mg-1,3Fe zu einem drastischen Anstieg der HER im Bereich des Übergangspunkts kam. Die Werte für $1{,}74 \cdot 10^{-2}$ und $9{,}75 \cdot 10^{-2}$ mA cm^{-2} weichen geringfügig zu niedrigeren Korrosionsraten ab, was mit den Abweichungen im Bereich $0{,}2 < t/t_{max} < 0{,}6$ aus Abbildung 6.49 übereinstimmt. Dennoch zeigen die Ergebnisse, dass in dem betrachteten Stromdichte-Bereich eine Extrapolation der Auslegungsfunktion in guter Näherung möglich ist.

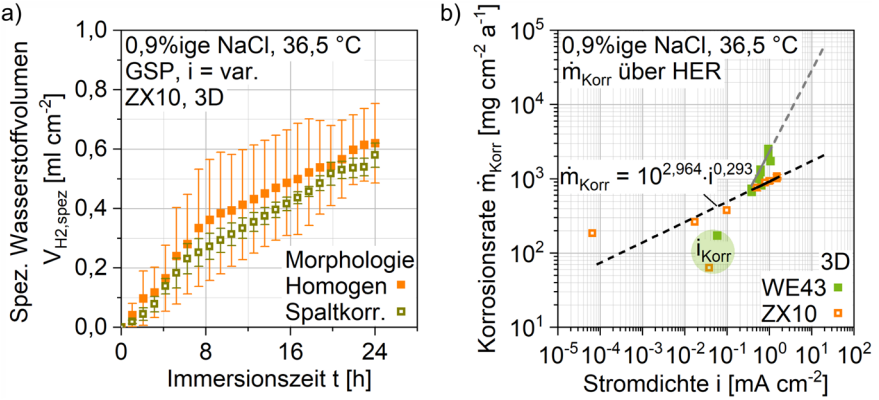

Abbildung 6.52: Kurzzeit-Korrosionsverhalten von zylindrischen Proben (Volumina, 3D) der Mg-Legierung ZX10 in 0,9%iger NaCl-Lösung bei 36,5 °C: Einfluss einer variierenden Korrosionsmorphologie auf die Entwicklung des spezifischen Wasserstoffvolumens in Immersionsversuchen unter galvanostatischer Polarisation (GSP) (a), Zusammenhang zwischen der Korrosionsrate, berechnet aus der Wasserstoffentwicklungsrate (HER), und der Stromdichte mit Vergleich zur Mg-Legierung WE43 (b), vgl. [283].

Aufgrund der hohen Übereinstimmung zwischen der Entwicklung des spezifischen Wasserstoffvolumens der Langzeit-Immersionsversuche am freien Korrosionspotential und der Kurzzeit-Immersionsversuche unter GSP, zwischen den entsprechenden Korrosionsraten mit der Auslegungsfunktion sowie der Korrosionsmorphologie wird die Kurzzeit-Prüfmethode mit einer Korrosionsermüdungsbelastung überlagert, sodass in Abhängigkeit der simulierten Langzeit-Immersion von mehreren Wochen die Korrosionsermüdungsfestigkeit bestimmt werden kann. Dieses Vorgehen gilt ebenfalls der weiteren Validierung der Kurzzeit-Prüfmethode.

6.4.4 (Korrosions-) Ermüdungsverhalten

Analog zur Mg-Legierung WE43 werden vor Betrachtung der Korrosionsermüdungsversuche die (Rest-) Ermüdungsfestigkeiten durch kontinuierliche LSV am Ausgangszustand bzw. nach Langzeit-Immersion abgeschätzt. Beispielhaft zeigt Abbildung 6.53 die Entwicklung der Spannungsamplitude als Regelgröße und der beiden Messgrößen der plastischen Dehnungsamplitude und der Verlustenergiedichte über der Lastspielzahl. Auf die Betrachtung der Temperaturänderung wird wegen des geringen Erkenntnisgewinns, vor allem bei vorkorrodierten Proben, verzichtet. Qualitativ liegen zu WE43 vergleichbare Verläufe der beiden Hysteresekennwerte vor, wobei zu beachten ist, dass aufgrund der geringeren Festigkeit von ZX10 eine Startspannungsamplitude von 10 MPa (WE43: 50 MPa) gewählt wird. Nach einem konstanten Bereich für $N < 1{,}5 \cdot 10^4$ gehen beide Kurven in einen Anstieg über, der für die plastische Dehnungsamplitude linear und für die Verlustenergiedichte exponentiell ausgeprägt ist. Zur Abschätzung der Ermüdungsfestigkeit im Ausgangszustand bzw. der Restermüdungsfestigkeit nach Langzeit-Immersion wird die Messgröße der Verlustenergiedichte analog zu Kapitel 6.2.3 in Anlehnung an Ebel-Wolf et al. [304] durch Regression mathematisch angenähert und abgeleitet. Die abgeschätzten (Rest-) Ermüdungsfestigkeiten werden in Abbildung 6.54 a) über der Immersionszeit aufgetragen. Die Ermüdungsfestigkeit des Ausgangszustands dient als Referenzpunkt für eine Immersionszeit von $t = 0$ Wochen. Dabei liegt die abgeschätzte Ermüdungsfestigkeit von ZX10 mit (83 ± 2) MPa deutlich unterhalb von WE43 mit (160 ± 5) MPa. Unabhängig davon nimmt die abgeschätzte Restermüdungsfestigkeit beider Legierungen mit steigender Immersionszeit annähernd linear ab. Analog zu WE43 initiieren die Risse, die im weiteren Verlauf des Versuchs zum Versagen führen, an lokal verstärkter Korrosion (Abbildung 6.55). Für WE43 fallen die abgeschätzten Restermüdungsfestigkeiten deutlich stärker ab als für ZX10 (Steigung $m = 15{,}8$ zu $3{,}7$), was sich durch die inhomogenere Korrosionsmorphologie mit ausgeprägteren Korrosionsnarben begründen lässt.

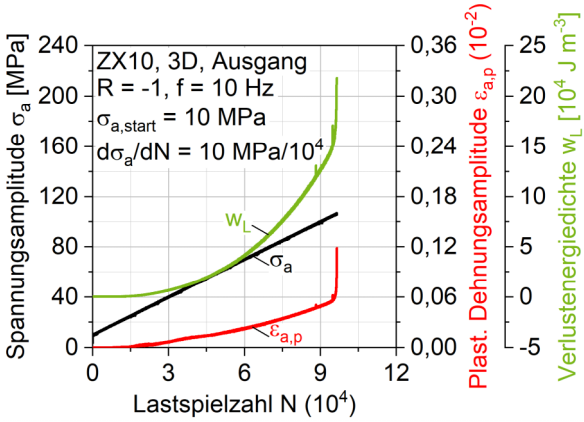

Abbildung 6.53: Entwicklung der Messgrößen der plastischen Dehnungsamplitude und der Verlustenergiedichte über der Lastspielzahl in einem kontinuierlichen Laststeigerungsversuch einer zylindrischen Probe (Volumina, 3D) der Mg-Legierung ZX10 im Ausgangszustand an Luft.

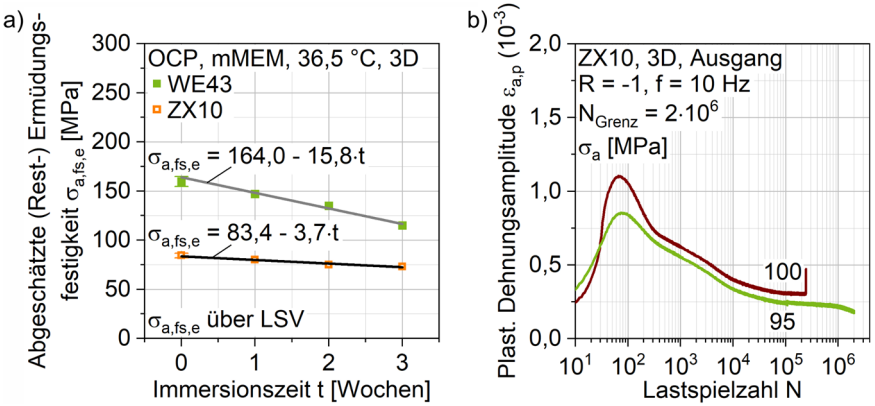

Abbildung 6.54: Ermüdungsverhalten von zylindrischen Proben (Volumina, 3D) der Mg-Legierung ZX10: Entwicklung der abgeschätzten (Rest-) Ermüdungsfestigkeit in Abhängigkeit der Immersionszeit am freien Korrosionspotential (OCP) in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) bei 36,5 °C im Vergleich zu WE43 (a), Wechselverformungskurven im Ausgangszustand an Luft für zwei Spannungsamplituden (b).

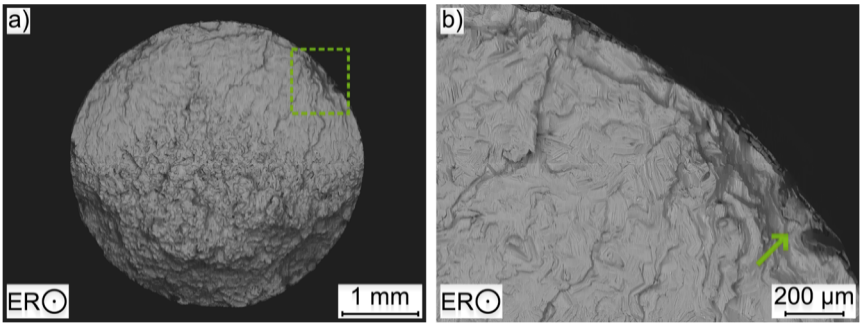

Abbildung 6.55: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Rissinitiierungsstelle im Laststeigerungsversuch einer zylindrischen Probe der Mg-Legierung ZX10 nach Immersionsversuch in modifiziertem Minimum Essential Medium bei 36,5 °C am freien Korrosionspotential für 2 Wochen: Übersichts- (a) und Detailaufnahme (b).

Auf Basis dieser Abschätzung werden die Einstufenversuche an Luft bei Spannungsamplituden von σ_a = 100 MPa und 95 MPa durchgeführt. Da bereits die Ermüdungsfestigkeiten von WE43 durch die LSV unterschätzt wurden (Kapitel 6.2.3 und 6.3.2), werden für diese ESV höhere Spannungsamplituden angewandt. Die Wechselverformungskurven (Abbildung 6.54 b) für die beiden Spannungsamplituden weisen im Vergleich zu WE43 (Kapitel 6.3.1) ein ausgeprägteres Ent- und Verfestigungsverhalten auf. Beide Kurven entfestigen kontinuierlich bis $N \approx 70$ (95 MPa: $\varepsilon_{a,p} = 0{,}85 \cdot 10^{-3}$, 100 MPa: $\varepsilon_{a,p} = 1{,}10 \cdot 10^{-3}$). Anschließend kommt es zu einer kontinuierlichen Verfestigung bis zum Probenversagen ($N_B = 2{,}4 \cdot 10^5$, σ_a = 100 MPa) bzw. bis zum Erreichen der Grenzlastspielzahl (σ_a = 95 MPa), sodass zu keinem Zeitpunkt ein Plateau mit einer konstanten plastischen Dehnungsamplitude erreicht wird. Der Durchläufer weist nach dem Plateau der maximalen Entfestigung durchgehend geringere Werte auf.

Im Vergleich zu WE43 liegen für ZX10 deutlich höhere Werte der plastischen Dehnungsamplitude vor. Da die beiden Legierungen bei unterschiedlichen Spannungsamplituden geprüft werden, dient beispielhaft die maximale plastische Dehnungsamplitude der Durchläufer als Vergleich. Hierbei liegt für ZX10 ein Wert von $\varepsilon_{a,p} = 0{,}85 \cdot 10^{-3}$ (σ_a = 95 MPa) im Vergleich zu WE43 mit $\varepsilon_{a,p} = 0{,}03 \cdot 10^{-3}$ (σ_a = 180 MPa) vor. Die hohe Duktilität von ZX10 lässt sich auf die geringen Legierungsanteile an Zink und Calcium zurückführen. Generell erhöht Zink mit steigendem Gewichtsanteil die Zugfestigkeit sowie Dehngrenze und verringert die Bruchdehnung hauptsächlich durch Kornfeinung und Mischkristall- sowie teilweise durch Ausscheidungsverfestigung im Bereich zwischen 0 und 4 Gew.-% [281]. Weiterhin wurde beobachtet, dass Gewichtsanteile > 1 Gew-.% Calcium

durch die Phase Mg_2Ca zur Versprödung führen [310]. Die vorliegende Legierung mit 0,94 Gew.-% Zink und 0,15 Gew.-% Calcium liegt am unteren Ende der jeweiligen Bereiche, weist eine verhältnismäßig große Korngröße und damit vergleichbar hohe plastische Dehnungen auf. Dies spiegelt sich ebenfalls in der Bruchfläche der bei $\sigma_a = 100$ MPa versagten Proben wider, die deutlich höhere duktile Anteile (Abbildung 6.56) aufweist als die versagten Proben bei WE43. Dabei unterteilt sich die Bruchfläche in die drei Bereiche der Rissinitiierung (b), der Rissausbreitung und des Restgewaltbruchs (c). Im Bereich der Rissinitiierung sind facettenartige Strukturen zu sehen, die mehrfach ihre Ausrichtung ändern. Die Größe dieser Facetten entspricht ungefähr der Korngröße mit 30 µm und wird laut Literatur einer Aktivierung der Basalebene entlang der Rissfront zugeschrieben, sodass sich der Riss transgranular ausbreitet [215, 311].

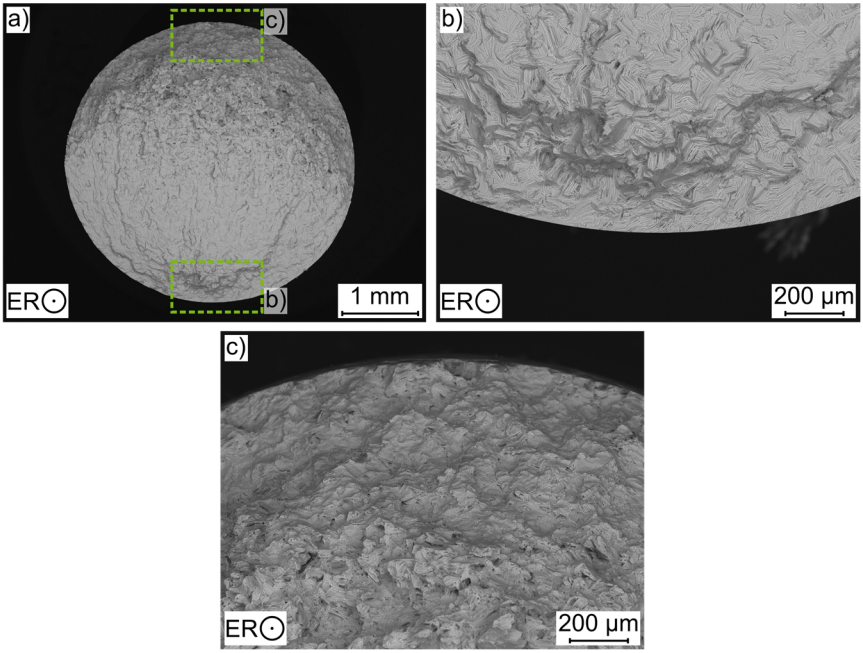

Abbildung 6.56: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer zylindrischen Probe der Mg-Legierung ZX10 nach Einstufenversuch an Luft bei einer Spannungsamplitude von $\sigma_a = 100$ MPa.

Nach Bestimmung der Ermüdungsfestigkeit als Referenzwert ist in Abbildung 6.57 die Entwicklung des elektrochemischen Potentials über der Lastspielzahl der

Korrosionsermüdungsversuche am freien Korrosionspotential mit einer maximalen Immersionszeit von 48 und 96 Stunden abgebildet. Betrachtet werden jeweils die beiden Spannungsamplituden σ_a = 40 MPa und 50 MPa. Für eine detailliertere Betrachtung der geringeren Lastspielzahlen wird für t_{max} = 48 h (a) eine logarithmische Auftragung und für t_{max} = 96 h (b) mit Fokus auf höhere Lastspielzahlen eine lineare Auftragung der Abszisse genutzt. Für t_{max} = 48 h verlaufen die Kurven der beiden Spannungsamplituden im Bereich $N < 10^2$ konstant, sodass die mechanische Beanspruchung zunächst keinen signifikanten Einfluss auf das elektrochemische Materialverhalten hat. Anschließend kommt es für beide Spannungsamplituden zu einer Aktivierung der Probenoberfläche, die mit einem sinkenden Potential bis $N \approx 9{,}7 \cdot 10^4$ (σ_a = 40 MPa) bzw. $\approx 4{,}3 \cdot 10^4$ (σ_a = 50 MPa) einhergeht. Nach den Minima repassivieren beide Kurven bis es zu einer Sättigung bei $N \approx 1{,}3 \cdot 10^6$ (σ_a = 40 MPa) bzw. $\approx 4{,}1 \cdot 10^5$ (σ_a = 50 MPa) kommt. Nach diesem Bereich fallen beide Kurven bis zum Probenversagen ($N_B = 1{,}0 \cdot 10^6$, σ_a = 50 MPa) bzw. bis zum Erreichen der Grenzlastspielzahl (σ_a = 40 MPa) ab. Dies wird durch lokale Minima und somit einer Aktivierung der Probenoberfläche begleitet, wobei es nach dem lokalen Minimum jeweils zu einer Repassivierung bis auf das ursprüngliche Potential kommt. Dieses Phänomen ist für die versagte Probe stärker ausgeprägt.

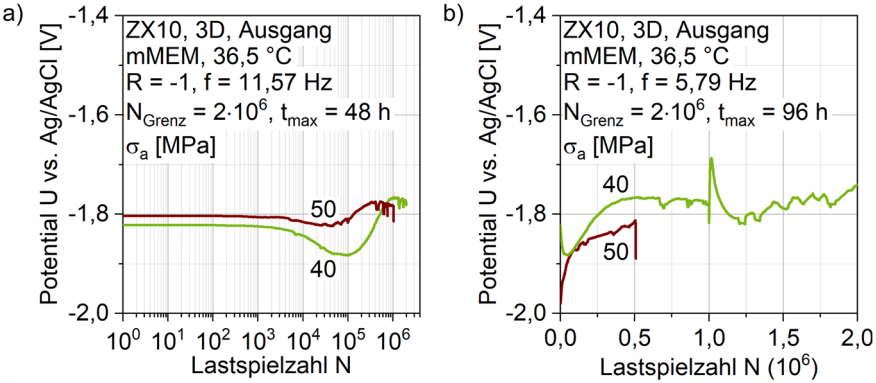

Abbildung 6.57: Entwicklung des elektrochemischen Potentials von zylindrischen Proben (Volumina, 3D) der Mg-Legierung ZX10 im Ausgangszustand in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) bei 36,5 °C für jeweils zwei Spannungsamplituden und eine maximale Immersionszeit (t_{max}) von 48 (a) und 96 Stunden(b).

Für t_{max} = 96 h entwickelt sich das Potential am ersten Versuchstag ($N < 10^6$, vgl. Kapitel 6.3.2) aufgrund der gleichen Immersionszeit analog zu t_{max} = 48 h. Der Bereich der Aktivierung mit einem abfallenden Potential ist infolge der linearen

Auftragung der Abszisse nicht im Detail zu erkennen. Das Potential der versagten Probe (σ_a = 50 MPa) sättigt sich nicht, dennoch sind geringe Ausschläge zu niedrigeren Potentialen, die anschließend wieder auf das ursprüngliche Potential repassivieren, zu erkennen. Für σ_a = 40 MPa kommt es am zweiten Versuchstag zu einer geringfügigen Aktivierung, die innerhalb von $1{,}6 \cdot 10^4$ Zyklen repassiviert. Nach diesem Maximum fällt das Potential aufgrund der überlagerten mechanischen Belastung, die zu einer Aktivierung der repassivierten Oberfläche führt, ab und sättigt sich bei $N \approx 1{,}2 \cdot 10^6$. Anschließend folgen mehrere der zuvor beschriebenen Ausschläge. Bei Betrachtung der Korrosionsmorphologie eines Durchläufers (Abbildung 6.58 a, b) ist die Bildung mehrerer Korrosionsnarben zu erkennen, wobei die meisten dieser Korrosionsnarben vollständig mit einer Korrosionsschicht bedeckt sind. Dieses Korrosionsverhalten unter überlagert mechanischer Belastung weicht vom Verhalten unter singulärer korrosiver Belastung am freien Korrosionspotential ab (Kapitel 6.4.2). Ohne mechanische Belastung kam es für längere Zeiträume zu keiner ausgeprägten Bildung von Korrosionsnarben. Im Vergleich zur Korrosionsermüdung am freien Korrosionspotential bei WE43 kommt es zu keiner nadelstichartigen Morphologie der Korrosionsschicht, obwohl für ZX10 deutlich höhere Dehnungen hervorgerufen werden. Dementsprechend besitzt die Korrosionsschicht bei ZX10 eine signifikant höhere Stabilität sowie Fähigkeit der Repassivierung nach lokaler Korrosion, was sich ebenfalls im Potentialverlauf zeigt. Nichtsdestotrotz versagen die Proben dieser Legierung ebenfalls infolge einer Rissinitiierung an ausgebildeten Korrosionsnarben (Abbildung 6.58 c, d), wobei die Bruchfläche im Vergleich zu den Referenzversuchen an Luft deutlich weniger duktile Anteile und somit die typische Versprödung unter Korrosionsermüdungsbelastung aufweist [219].

Im Vergleich zu ZX10 weist WE43 ein weniger ausgeprägtes Repassivierungsverhalten auf. Nach erfolgter Aktivierung erreichen die meisten Proben das ursprüngliche Potential nicht mehr. Weiterhin führen lokale Ausschläge zu geringeren Potentialen bei ZX10 nicht zu einem generellen Abfallen des Potentials, es kommt jeweils zu einer Repassivierung. Dieses Verhalten ist bei WE43 nicht zu beobachten. Dies geht einher mit einer höheren Anzahl kleinerer Korrosionsnarben bei ZX10, die aufgrund ihrer Größe nach Erreichen der geometrisch maximalen Ausprägung repassivieren können. Für WE43 entstehen wenige, große Korrosionsnarben, die diese Eigenschaften nicht aufweisen.

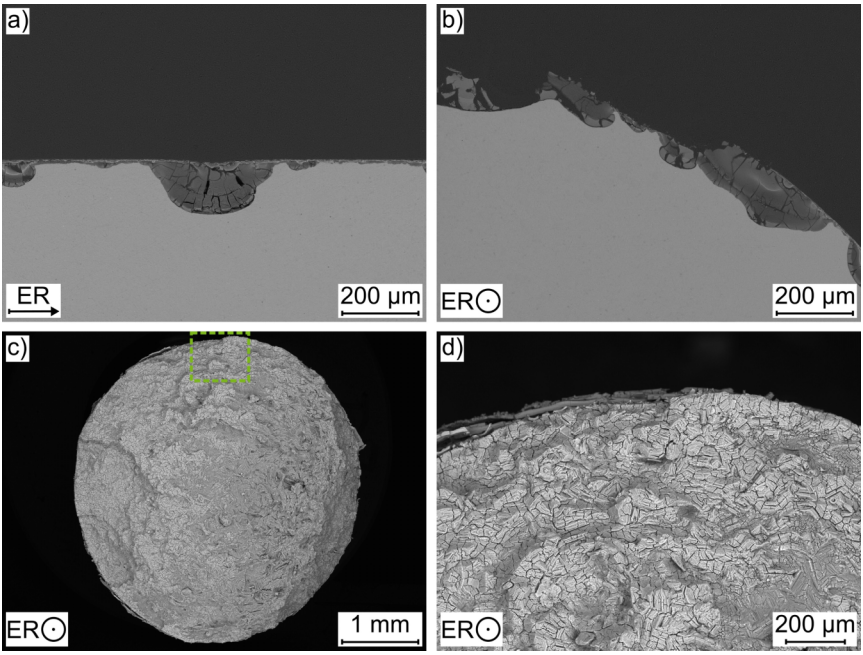

Abbildung 6.58: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der zylindrischen Proben der Mg-Legierung ZX10 nach Einstufenversuchen im modifizierten Minimum Essential Medium bei 36,5 °C am freien Korrosionspotential für eine maximale Immersionszeit von 4 Tagen bei einer Spannungsamplitude von σ_a = 40 MPa (a, b) und 50 MPa (c, d).

Die zusammengefassten Ergebnisse der Ermüdungsversuche an Luft und der Korrosionsermüdungsversuche im mMEM sind mit der Spannungsamplitude über der Bruchlastspielzahl in doppelt-logarithmischer Auftragung in Abbildung 6.59 dargestellt. Infolge der überlagert mechanisch-korrosiven Belastung kommt es für beide maximalen Immersionszeiten zu einer drastischen Abnahme der Ermüdungseigenschaften, dies trifft bereits im Übergang zwischen LCF- und HCF-Bereich (t_{max} = 48 h, σ_a = 80 MPa, $N_B = 4{,}5 \cdot 10^4$) zu. Dabei treten zwischen den beiden Versuchsreihen mit variierender Immersionszeit kaum Unterschiede auf. Trotz einer Verdopplung der maximalen Immersionszeit wird für t_{max} = 48 h und 96 h bei σ_a = 40 MPa ein Durchläufer erreicht. Für die höhere Spannungsamplitude von σ_a = 50 MPa liegt für die geringere Immersionszeit eine höhere Bruchlastspielzahl von $N_B = 1{,}0 \cdot 10^6$ im Vergleich zu $5{,}1 \cdot 10^5$ (t_{max} = 96 h) vor, wobei dies jeweils einer Immersionszeit von ungefähr einem Tag entspricht. Daher

dominiert für dieses Belastungskollektiv bereits die korrosive, in Form der Kontaktzeit zum Elektrolyten, und nicht die mechanische Belastung in Form der Lastspielzahl. Die Quantifizierung hierzu wird in Kapitel 6.5 vorgenommen.

Die Ermüdungsfestigkeit von ZX10 liegt mit $\sigma_{a,fs}$ = 95 MPa deutlich unterhalb von WE43 mit 180 MPa, was sich auf die hohe Löslichkeit von Yttrium, der weitaus feineren Mikrostruktur und der hohen Anzahl an Ausscheidungen infolge der geringen Löslichkeit von Neodym sowie die damit einhergehenden Mechanismen der Kornfeinung, Mischkristall- und Ausscheidungsverfestigung zurückführen lässt [145, 290]. Durch Auswertung der LSV wird die Ermüdungsfestigkeit beider Legierungen um 12,7% unterschätzt. Die Abschätzung der Restermüdungsfestigkeiten der vorkorrodierten Proben weicht jeweils signifikant von den Korrosionsermüdungsfestigkeiten ab. Dies lässt sich primär auf die überlagerten Schädigungsmechanismen unter Korrosionsermüdungsbelastung zurückführen (Kapitel 6.3.2).

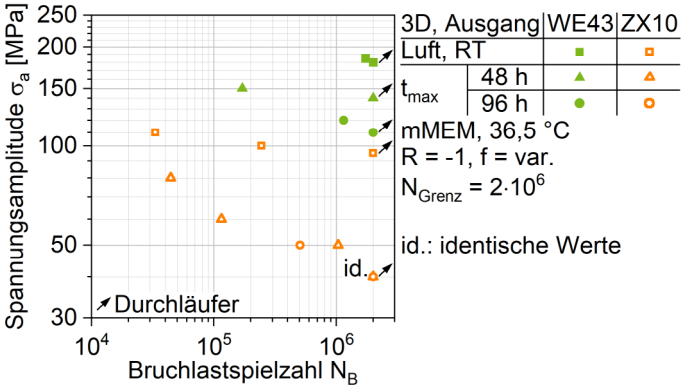

Abbildung 6.59: Wöhler-Diagramm der Mg-Legierungen ZX10 und WE43 von zylindrischen Proben (Volumina, 3D) im Ausgangszustand an Luft und in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) bei 36,5 °C für zwei maximale Immersionszeiten (t_{max}) von 48 und 96 Stunden, vgl. [284].

Die Ergebnisse der Korrosionsermüdungsversuche unter GSP in 0,9%iger NaCl-Lösung werden analog in Abbildung 6.60 dargestellt, die Skalierung der Ordinate wird entsprechend der geringeren Spannungsamplituden angepasst. Betrachtet werden die vier maximalen Immersionszeiten von 13,7, 24, 48 und 72 Stunden zur Simulation von vier, sieben, 14 und 21 Tagen Immersion am freien Korrosionspotential. Die Einstufenversuche werden in Abhängigkeit der maximalen Immersionszeit unter Anwendung der Stromdichten nach Tabelle 6.3 (Ansatz 2) bis zum Probenversagen oder zum Erreichen der Grenzlastspielzahl von $N_{Grenz} = 2 \cdot 10^6$

durchgeführt. Die Frequenz ergibt sich jeweils aus der maximalen Immersionszeit und der konstanten Grenzlastspielzahl. Mit steigender Immersionszeit nehmen die Korrosionsermüdungseigenschaften ab, wobei es für t_{max} = 24 h zu Schwankungen in der Bruchlastspielzahl kommt. Beispielhaft liegen für die beiden Spannungsamplituden von σ_a = 30 MPa und 40 MPa vergleichbare Bruchlastspielzahlen von $N_B \approx 1{,}6 \cdot 10^6$ vor. Der Einfluss der steigenden Immersionszeit äußert sich zum einen in einer Abnahme der Korrosionsermüdungsfestigkeit, aber auch in einer Abnahme der Bruchlastspielzahl für konstante Spannungsamplituden. So nimmt diese für σ_a = 25 MPa von einem Durchläufer (t_{max} = 24 h) zu $N_B = 1{,}3 \cdot 10^6$ (t_{max} = 48 h) sowie für σ_a = 20 MPa von einem Durchläufer (t_{max} = 48 h) zu $N_B = 1{,}2 \cdot 10^6$ (t_{max} = 72 h) ab. Wie bereits für die Kurzzeit-Immersion unter GSP ohne mechanische Belastung (Kapitel 6.4.3) beschrieben, führt die Polarisation vor allem für längere Immersionszeiten zur Ausbildung lokaler Korrosion. Dieses Verhalten tritt ebenfalls unter mechanischer Belastung auf (Abbildung 6.62 a, b) und gleicht somit den Korrosionsermüdungsversuchen am freien Korrosionspotential (Abbildung 6.58), sodass das Rissinitiierungsverhalten von derartigen korrosiven Angriffen (c) dominiert wird. Die Korrosionsermüdungseigenschaften von WE43 unter GSP liegen zwar in einem ähnlichen Bereich, sind jedoch aufgrund des verstärkten Korrosionsmechanismus nicht vergleichbar.

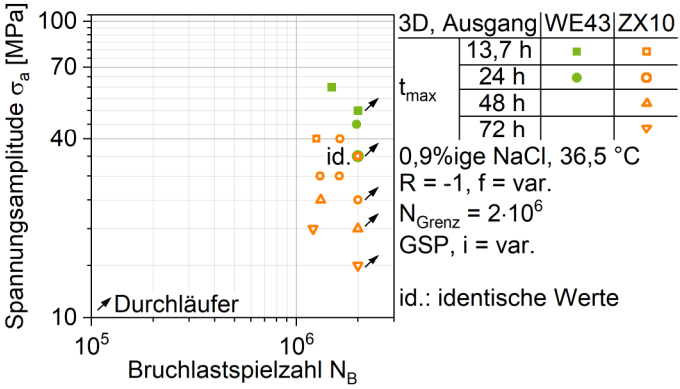

Abbildung 6.60: Wöhler-Diagramm der Mg-Legierungen ZX10 und WE43 von zylindrischen Proben (Volumina, 3D) im Ausgangszustand unter galvanostatischer Polarisation (GSP) in 0,9%iger NaCl-Lösung bei 36,5 °C für vier maximale Immersionszeiten (t_{max}) von 13,7, 24, 48 und 72 Stunden, vgl. [284].

Die plastische Dehnungsamplitude und das elektrochemische Potential dieser Versuche werden, wie in Kapitel 6.3.3 erläutert, nicht betrachtet. Zur Validierung der

Überlagerung der entwickelten Kurzzeit-Prüfmethode mit einer Ermüdungsbelastung zeigt Abbildung 6.61 das spezifische Wasserstoffvolumen über der normierten Immersionszeit eines Einstufenversuchs bei $\sigma_a = 15$ MPa (Durchläufer) im Vergleich zu den Soll- und Istwerten der Immersionsversuche unter GSP.

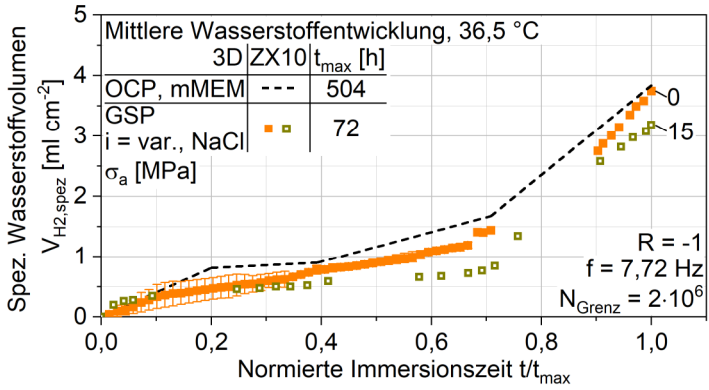

Abbildung 6.61: Mittlere Wasserstoffentwicklung der Immersionsversuche am freien Korrosionspotential (OCP) in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) für 504 Stunden und der Immersionsversuche sowie eines Einstufenversuchs bei einer Spannungsamplitude von $\sigma_a = 15$ MPa je unter galvanostatischer Polarisation (GSP) in 0,9%iger NaCl-Lösung für 72 Stunden bei 36,5 °C.

Die Wasserstoffentwicklung der Versuche mit und ohne mechanische(r) Überlagerung stimmt qualitativ überein. Quantitativ liegen für $i = 17{,}35$ µA cm^{-2} bei $0{,}4 < t/t_{max} < 0{,}7$ die größten Unterschiede zwischen den beiden Versuchsarten vor. Dieser Bereich wies bereits die höchsten Abweichungen zwischen den Soll- und Istwerten bei den Immersionsversuchen ohne mechanische Überlagerung auf. Die anderen drei Bereiche mit variierender Stromdichte stimmen für die beiden Versuchsarten überein, sodass die mechanische Belastung keinen signifikanten Einfluss auf die Wasserstoffentwicklung hat und die Kurzzeit-Prüfmethode in Korrosionsermüdungsversuchen angewandt werden kann. Einen Einfluss der mechanischen Belastung auf die Wasserstoffentwicklung unter Anwendung von GSP konnte Klein [312] für die Mg-Legierung AE42 in einem kurzen Immersionszeitraum von ca. zehn Stunden ebenfalls ausschließen. Dahingegen berichten die meisten Studien von einer Erhöhung der Wasserstoffentwicklung bei Überlagerung durch eine mechanische Belastung [223, 313] sowie mit steigender Frequenz [223]. Dies wird auf eine zusätzliche Aktivierung der Probenoberfläche und eine ausgeprägte Schädigung der Korrosionsschicht infolge der hohen Dehnraten zu-

rückgeführt. Es ist jedoch anzumerken, dass diese Versuche am freien Korrosionspotential durchgeführt wurden. Bei Berücksichtigung der intensiven Spaltkorrosion der fehlerhaft beschichteten Proben (Kapitel 6.4.3) bestätigt die Wasserstoffentwicklung der beiden Versuchsstrategien die These der gesteuerten Korrosion am schwächsten Glied. Bei Anwendung der GSP wird der dominierende Korrosionsmechanismus weiter verstärkt und korrodiert mit der vorgegebenen Korrosionsrate, sodass unter überlagerter Ermüdungsbelastung zwar die Korrosionsschicht beschädigt wird, aber aufgrund der aufgebrachten Stromdichte mit der simulierten Korrosionsrate korrodiert. Dies bestätigen ebenfalls die Korrosionsmorphologie nach Immersion bzw. Korrosionsermüdung unter Anwendung der GSP sowie die Entwicklung des Potentials (Abbildung 6.37) während dieser beiden Versuchsführungen.

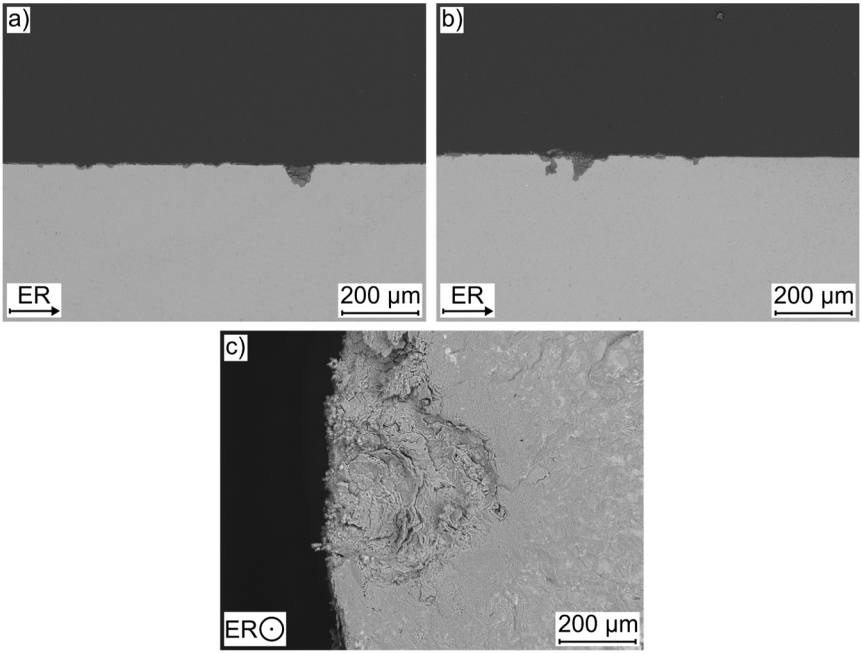

Abbildung 6.62: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der zylindrischen Proben der Mg-Legierung ZX10 nach Einstufenversuchen in 0,9%iger NaCl-Lösung bei 36,5 °C unter galvanostatischer Polarisation für eine maximale Immersionszeit von einem Tag bei einer Spannungsamplitude von σ_a = 25 MPa (a, b) und 40 MPa (c).

Zur Betrachtung der Entwicklung der (Korrosions-) Ermüdungsfestigkeit in Abhängigkeit der Immersionszeit zeigt Abbildung 6.63 die Ergebnisse der Ermüdungsversuche an Luft (t = 0 Tage) sowie der Korrosionsermüdungsversuche am freien Korrosionspotential (t = {2; 4} Tage) und unter GSP (t = t_{Sim} = {4; 7; 14; 21} Tage). Für die Versuche unter GSP wird die simulierte Immersionszeit aufgetragen, sodass ein unmittelbarer Vergleich zu den Versuchen am freien Korrosionspotential möglich ist. Für Letzteres nimmt die Korrosionsermüdungsfestigkeit in Relation zum Referenzwert an Luft für ZX10 (58% für 48 und 96 h) deutlich stärker ab als bei WE43 (22% für 48 h, 39% für 96 h).

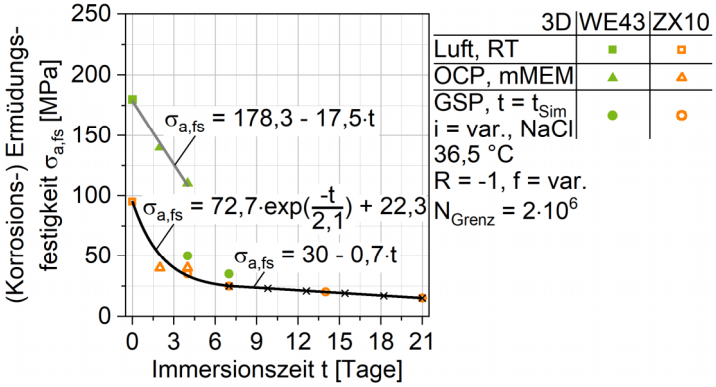

Abbildung 6.63: Entwicklung der (Korrosions-) Ermüdungsfestigkeit in Abhängigkeit der Immersionszeit am freien Korrosionspotential (OCP) in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) und 0,9%iger NaCl-Lösung bei 36,5 °C unter galvanostatischer Polarisation (GSP) von zylindrischen Proben (Volumina, 3D) der Mg-Legierungen ZX10 und WE43 im Ausgangszustand; die Korrosionsermüdungsfestigkeit unter GSP wird für die simulierte Immersionszeit t_{Sim} angegeben, vgl. [283, 284].

Eine Einordnung in die themenspezifische Literatur gestaltet sich wie bereits bei WE43 schwierig. Dem Autor sind derzeit lediglich zwei vergleichbare Studien zu Zn-Ca-haltigen Mg-Legierungen bzgl. des Korrosionsermüdungsverhaltens bekannt. Dabei berichten Jafari et al. [232] für ZX10 in zwei Zuständen von einer Abnahme zwischen 24 und 43% für eine Immersionszeit von t ≈ 5,8 Tagen. Die Absolutwerte der Korrosionsermüdungsfestigkeit lagen bei $\sigma_{a,fs} \approx 60$ MPa. Eine Abnahme im Vergleich zur Ermüdungsfestigkeit von 22% und eine absolute Korrosionsermüdungsfestigkeit von $\sigma_{a,fs} = 68$ MPa wurde durch Bian et al. [237] für die Legierung ZX20 bei einer Immersionszeit von 4,6 Tagen festgestellt.

Wie bereits in Kapitel 6.3.3 beschrieben, liegt für die Versuche am freien Korrosionspotential bei WE43 ein linearer Zusammenhang vor. Im Überschneidungspunkt zu den Versuchen unter GSP liegt dagegen keine Übereinstimmung vor, sodass eine Korrelation dieser Werte nicht zielführend ist. Für ZX10 stimmen die Korrosionsermüdungsfestigkeiten in diesem Punkt mit $\sigma_{a,fs}$ = 40 MPa (OCP) und 35 MPa (GSP) in guter Näherung überein. Unter Berücksichtigung der Wasserstoffentwicklung und der Korrosionsmorphologie kann damit die Anwendbarkeit der Kurzzeit-Prüfmethode in Korrosionsermüdungsversuchen validiert werden. Dabei weist ZX10 (Ausgangszustand Abbildung 6.64 a) unter Immersion am freien Korrosionspotential eine homogene Korrosionsmorphologie auf (b), die nach einer dünnen ungleichmäßigen Korrosionsschicht für kurze Immersionszeiten durch die Zunahme der Schichtdicke eine stabile Schicht mit einer passivierenden Neigung ausbildet.

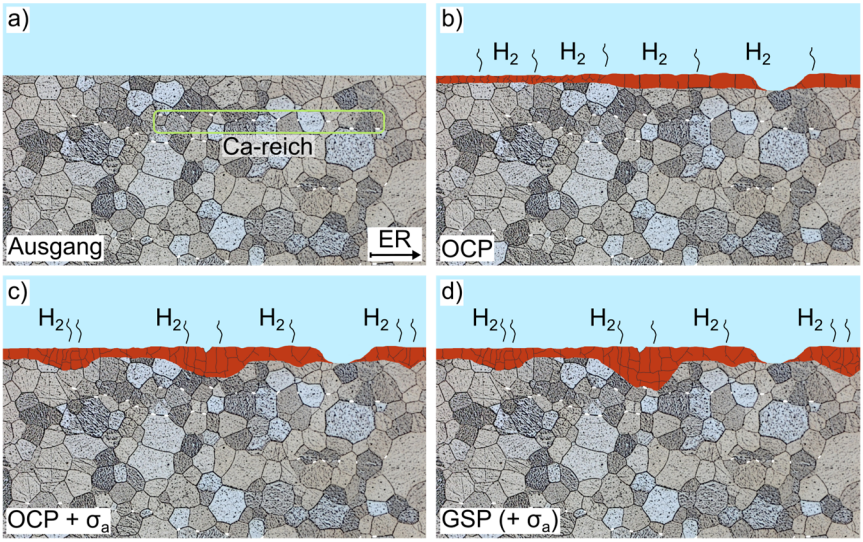

Abbildung 6.64: Schematische Darstellung der Korrosionsmechanismen der Mg-Legierung ZX10 in Extrusionsrichtung (ER) im Ausgangszustand (a), am freien Korrosionspotential (OCP) (b), unter Korrosionsermüdungsbelastung am OCP (c), unter galvanostatischer Polarisation (GSP) mit und ohne Korrosionsermüdungsbelastung (d); Darstellung qualitativ und nicht maßstabsgetreu.

Wenige Bereiche weisen ein Ablösen dieser Schicht auf, wobei es nicht zu lokalen Korrosionsphänomenen kommt. Unter überlagerter Ermüdungsbelastung (c) bil-

den sich dagegen Korrosionsnarben aus, die häufig vollständig von einer kompakten Korrosionsschicht bedeckt sind und somit die Fähigkeit zur Repassivierung innehaben. Dieser Mechanismus verändert sich unter GSP (d), unabhängig von der mechanischen Belastung, kaum. Lediglich die Ausprägung der lokalen Korrosion steigt geringfügig an. Aufgrund dieser Übereinstimmung erfolgt eine übergreifende Auswertung der drei Versuchsreihen an Luft sowie im Elektrolyten am freien Korrosionspotential und unter GSP. Für hohe Immersionszeiten $t \geq 7$ Tage kommt es zu einer geringfügigen Abnahme der Korrosionsermüdungsfestigkeit, sodass diese pro Woche um jeweils 5 MPa abnimmt. Der Zusammenhang zwischen den (Korrosions-) Ermüdungsfestigkeiten und der Immersionszeit lässt sich über Gleichung (6.9) beschreiben.

$$\sigma_{a,fs} = 72{,}7 \cdot \exp\left(\frac{-t}{2{,}1}\right) + 22{,}3 \text{ für } 0 \leq t < 7 \tag{6.9}$$

$$\sigma_{a,fs} = 30{,}0 - 0{,}7 \cdot t \text{ für } 7 \leq t \leq 21 \tag{6.10}$$

Hierbei ist anzumerken, dass diese Gleichung für hohe Immersionszeiten mathematisch gegen $\sigma_{a,fs} = 22{,}3$ MPa konvergiert, somit in diesem Bereich unabhängig von der Immersionszeit ist und daher außerhalb des betrachteten Immersionszeitraums nicht extrapoliert werden sollte. Auch für die vorliegenden Ergebnisse überschätzt die mathematische Funktion die Korrosionsermüdungsfestigkeiten im Bereich $t \geq 7$ Tage, sodass zusätzlich eine Definition durch Gleichung (6.10) vorgenommen wird, die die vorliegenden Werte deutlich besser abbildet.

Die allgemeine Einordnung der bestimmten Korrosionsermüdungsfestigkeiten in Bezug auf die Anwendung als biodegradierbares Implantat gestaltet sich schwierig. Dem Autor sind keine Studien zur Korrosionsermüdungsfestigkeit bekannt, die einen korrosiven Abtrag einer dreiwöchigen Immersion berücksichtigten. Weiterhin ist es fraglich, welcher *in vivo*-Implantationszeitraum mit diesem Abtrag abgebildet werden kann, da die Korrosionsraten *in vivo* deutlich geringer sind [314] und folglich ein längerer Zeitraum abbildbar wäre. Weiterhin ist die Korrosionsermüdungsfestigkeit sowie die Grenzlastspielzahl in Bezug auf den menschlichen Knochen einzuordnen. Viele Studien referenzieren auf Taylor [315], der eine Ermüdungsfestigkeit von 23 bis 30 MPa für $N_{Grenz} = 10^5$ für den menschlichen Knochen angibt. Dabei spezifiziert er für das Gehen eine Belastung von 20,4 bis 25,5 MPa sowie für andere dynamische Aktivitäten (z. B. Rennen) von 34 bis 51 MPa. Ein weiterer Faktor ist der Heilungsprozess des Knochens nach der Implantation, wobei in der Literatur für das Implantat von einer benötigten Langzeit-Stabilität von mindestens zwölf Wochen ausgegangen wird [9]. Folglich gilt es zukünftig, mit den *in vivo* auftretenden Korrosionsraten sowie der notwendigen

Funktionsphase die hier bestimmte Korrosionsermüdungsfestigkeit auf die vorliegende mechanische Belastung beim Gehen einzuordnen.

6.5 Defektbasierte Bewertung des (Korrosions-) Ermüdungsverhaltens[26]

Im bisherigen Verlauf der Arbeit wurden die hohen Streuungen in den über die Versuchsstrategien zusammengefassten Wöhler-Diagrammen der beiden Mg-Legierungen WE43 mit und ohne PEO-Modifikation (Abbildung 6.65) sowie ZX10 (Abbildung 6.66) auf den Einfluss der Korrosionsnarben zurückgeführt.

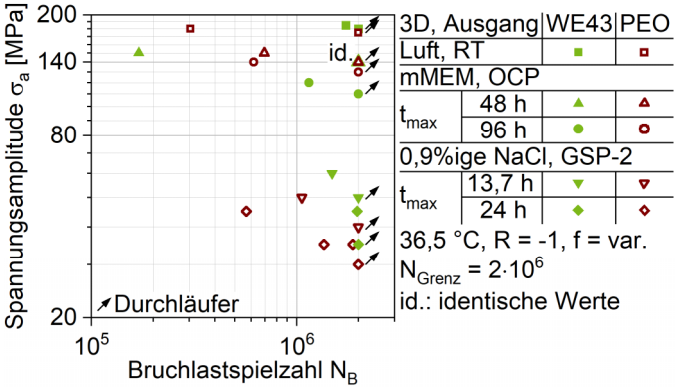

Abbildung 6.65: Wöhler-Diagramm der Mg-Legierung WE43 mit und ohne plasmaelektrolytische(r) Oxidation (PEO) von zylindrischen Proben (Volumina, 3D) im Ausgangszustand an Luft, in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) bei 36,5 °C für zwei maximale Immersionszeiten (t_{max}) von 48 und 96 Stunden und unter galvanostatischer Polarisation (GSP-2) in 0,9%iger NaCl-Lösung bei 36,5 °C für t_{max} von 13,7 und 24 Stunden, vgl. [284].

Um diesen Einfluss durch defektbasierte Kennzahlen der lokalen Bruchmechanik, anstatt durch globale Spannungskennwerte, zu quantifizieren, werden die versagten Proben mittels REM sowie die Durchläufer mittels µCT nach der entsprechenden Belastung untersucht. Hierbei erfolgt eine Ausmessung der Bruchflächen hinsichtlich des rissauslösenden Defekts sowie der nicht versagten Volumina hinsichtlich der im Querschnitt größten Korrosionsnarbe, die nicht zum Versagen

[26] Inhalte dieses Kapitels basieren zum Teil auf der Vorveröffentlichung [284].

der Probe führte. Es soll quantifiziert werden, ob die Schädigungswirkung durch Korrosion allein auf bruchmechanische Ursachen zurückgeführt werden kann oder ob weitere korrosionsbedingte Schädigungsmechanismen beteiligt sind. Somit kann ebenfalls validiert werden, ob die galvanostatische Polarisation im Rahmen der *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode neben der Erhöhung der Korrosionsrate das Schädigungsverhalten beeinflusst (Abbildung 6.67) und folglich nicht für die Simulation des Langzeit-Korrosionsermüdungsverhaltens anwendbar wäre.

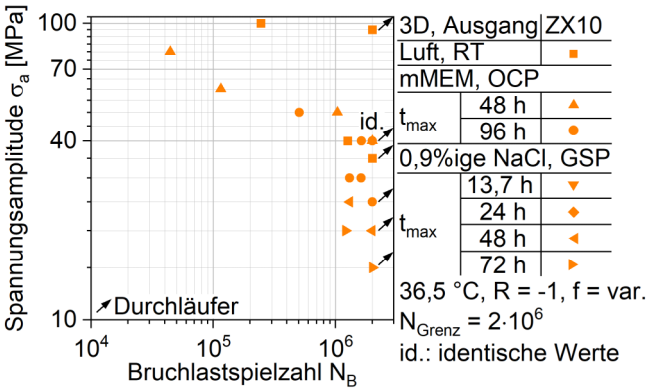

Abbildung 6.66: Wöhler-Diagramm der Mg-Legierung ZX10 von zylindrischen Proben (Volumina, 3D) im Ausgangszustand an Luft, in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) bei 36,5 °C für zwei maximale Immersionszeiten (t_{max}) von 48 und 96 Stunden und unter galvanostatischer Polarisation (GSP) in 0,9%iger NaCl-Lösung bei 36,5 °C für t_{max} von 13,7, 24, 48 und 72 Stunden.

Vorerst werden alle versagten Proben beider Legierungen aus den Einstufenversuchen an Luft und im Elektrolyten am freien Korrosionspotential sowie unter galvanostatischer Polarisation betrachtet. Die Ausmessung des rissauslösenden Defekts erfolgt nach Murakami und Endo [252, 253], wobei unabhängig von der Defektart die tatsächliche Kontur zur Definition der Defektfläche $\sqrt{area}$ genutzt wird, sodass Ansätze, die bei komplexen Defektstrukturen eine umhüllende Fläche entlang der äußersten Punkte nutzen [254], nicht verfolgt werden. Insgesamt liegen in dieser Arbeit drei unterschiedliche Defektarten vor, die exemplarisch in Abbildung 6.67 dargestellt und nachfolgend erläutert werden.

Bei den Referenzversuchen an Luft führen Defekte an oder in der Nähe der Oberfläche zum Versagen. Für die PEO-modifizierten Proben handelt es sich hierbei um prozessbedingte Fehlstellen wie Poren in der Schicht und im Interface oder um Beschädigungen, die infolge der zyklischen Belastung eingebracht werden. Beim

Substratmaterial WE43 wirken die großen intermetallischen Ausscheidungen als Kerbe (Abbildung 6.67 a) und werden entsprechend als rissauslösender Defekt ausgemessen. Bei der dargestellten Probe beträgt die projizierte Querschnittsfläche senkrecht zur Normalspannung $\sqrt{1021}$ µm = 31,95 µm. Der minimale Abstand zum Probenrand beträgt s_R = 139 µm, sodass das Kriterium $s_R > \sqrt{area}$ erfüllt ist und der Defekt nach Nadot [254] als interner und nicht als Oberflächendefekt betrachtet wird (Kapitel 3.6). Daraus folgt, dass die Fläche zwischen Defekt und Probenrand zur Bestimmung von $\sqrt{area}$ nicht berücksichtigt und der Geometriefaktor als Y = 0,5 angenommen wird.

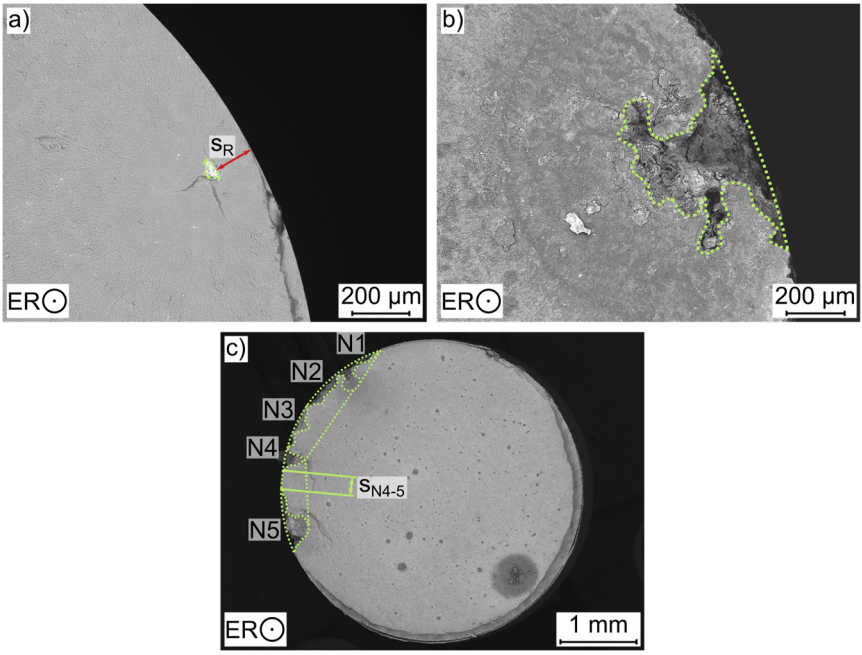

Abbildung 6.67: Beispielhafte rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Bruchflächen mit den drei in dieser Arbeit betrachteten Defektarten: interner Defekt durch prozessbedingte Ausscheidungen oder Poren mit Abstand s_R zur Probenoberfläche (a), versuchsbedingte einzelne Korrosionsnarbe (b), versuchsbedingte nebeneinanderliegende Korrosionsnarben mit Abstand s_N zwischen Narbe N4 und 5 (c).

Für Korrosionsnarben, die sich natürlicherweise am Rand (s_R = 0 µm) befinden, wird die Kontur wie in b) ausgemessen und Y = 0,65 angenommen. Die dritte Defektart beschreibt zwei oder mehr Korrosionsnarben (c), die in unmittelbarer Nähe

zueinander liegen. Zur Bestimmung der Querschnittfläche werden diese Korrosionsnarben sowie die Abstände untereinander ausgemessen und nach $s_N \leq \sqrt{area}$ bewertet. Dabei schließen die Korrosionsnarben N1 bis 4 unmittelbar aneinander an, sodass die Abstände $s_N \approx 0$ µm zu vernachlässigen sind. Der Abstand zwischen N4 und N5 ($\sqrt{110.955}$ µm = 333 µm) beträgt 234 µm und erfüllt ebenfalls das Kriterium. Die Querschnittsflächen der Korrosionsnarben N1 bis 5 sowie die verbindenden Flächen werden nach Nadot [254] addiert, da davon ausgegangen wird, dass diese Bereiche einen vernachlässigbaren Beitrag zur Festigkeit liefern und bei Rissinitiierung schnell durch den Riss verbunden werden.

Auf dieser Basis sowie der Schwingbreite $\Delta\sigma$ ($= 2 \cdot \sigma_a$) der einzelnen Einstufenversuche werden die zyklischen Spannungsintensitätsfaktoren ΔK_I der Mg-Legierung WE43 mit und ohne PEO-Modifikation nach Gleichung (3.19, Seite 56) berechnet und über der Bruchlastspielzahl in Abbildung 6.68 einfach logarithmisch aufgetragen. Für beide Materialvarianten sind alle Versuche unabhängig von den Prüfbedingungen aufgetragen, sodass bewertet werden kann, ob sich der Einfluss von ΔK_I auf die Bruchlastspielzahl durch die Kurzzeit-Prüfmethode oder die Oberflächenmodifikation verändert und ob das Modell nach Murakami und Endo auf Korrosionsnarben angewandt werden kann. Aufgrund der gewählten Versuchsstrategie mit anvisierten Bruchlastspielzahlen im HCF-Bereich liegen viele Datenpunkte im Bereich $N_B > 10^6$ vor. Es wird deutlich, dass durch Anwendung des Modells die Streuung im Vergleich zum Wöhler-Diagramm drastisch reduziert wird und sich in der einfach logarithmischen Darstellung alle Datenpunkte über eine lineare Regression (Gleichung (6.11), $b_{WE43} = 18{,}72$, $m_{WE43} = 2{,}69$, $r = -0{,}948$) abbilden lassen. Die Streuungen im Wöhler-Diagramm sind somit auf den mechanischen Einfluss der Korrosionsnarben und weniger auf den Korrosionsmechanismus selbst zurückzuführen. Hierbei sind keine Abhängigkeiten von der Oberflächenmodifikation, den Umgebungsbedingungen (Luft, Elektrolyt) oder der Versuchsstrategie (OCP, GSP) zu erkennen, sodass der Einfluss der Korrosionsnarben auf die Bruchlastspielzahl proportional ist. Dies geht ebenfalls mit der Erkenntnis einher, dass die PEO-Modifikation zwar die Korrosionsrate vermindert, die infolge der Korrosion eingebrachten Defekte dennoch den gleichen festigkeitsmindernden Einfluss haben und das Substratmaterial die globalen Materialeigenschaften dominiert. Gleiches lässt sich für die Referenzversuche an Luft beobachten, hierbei liegen prozessbedingt Defekte im Interface vor, die jedoch die gleiche globale Wirkung auf die bruchmechanischen Ermüdungsvorgänge haben. Weiterhin wird das Korrosionsermüdungsverhalten am freien Korrosionspotential und unter Anwendung der Kurzzeit-Prüfmethode durch die entstehenden Korrosionsnarben dominiert. Es gibt keinen weiteren signifikanten Einfluss der Kurzzeit-Prüfmethode, was sich ebenfalls auf die hohen Frequenzen bezieht. Auf dieser

Basis lässt sich für $N_B < 2 \cdot 10^6$ der Schwellenwert für den zyklischen Spannungsintensitätsfaktor mit $\Delta K_{I,SW} \approx 1{,}60$ abschätzen, unter dem kein Versagen zu verzeichnen war.

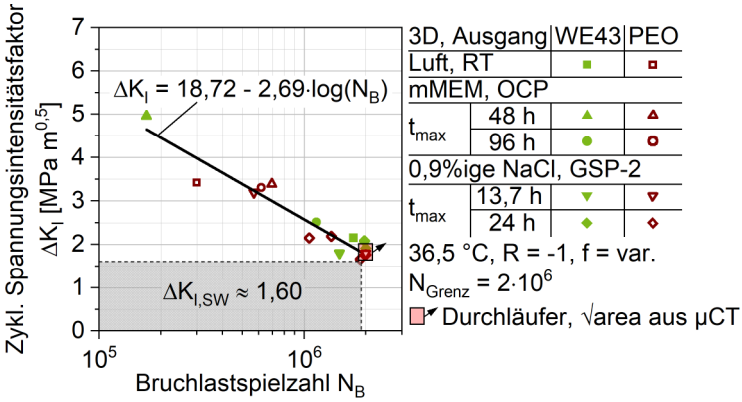

Abbildung 6.68: Korrelation der Bruchlastspielzahl in Abhängigkeit des zyklischen Spannungsintensitätsfaktors der Mg-Legierung WE43 mit und ohne plasma-elektrolytische(r) Oxidation (PEO) von zylindrischen Proben (Volumina, 3D) im Ausgangszustand an Luft, in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) bei 36,5 °C für zwei maximale Immersionszeiten (t_{max}) von 48 und 96 Stunden und unter galvanostatischer Polarisation (GSP-2) in 0,9%iger NaCl-Lösung bei 36,5 °C für t_{max} von 13,7 und 24 Stunden, vgl. [284].

$$\Delta K_I = b - m \cdot \log N_B \tag{6.11}$$

Neben der Auswertung der rissauslösenden Korrosionsnarbe(n) bei versagten Proben werden die Durchläufer betrachtet. Hierfür werden die Proben nach den Einstufenversuchen mittels µCT gescannt und durch das Python-Skript (Kapitel 4.5.4) hinsichtlich der Querschnittsfläche der einzelnen Korrosionsnarben ausgewertet. Pro Probe wird die Korrosionsnarbe mit der höchsten Querschnittsfläche berücksichtigt, da der zyklische Spannungsintensitätsfaktor bei gegebener Schwingbreite lediglich von diesem Wert abhängt. Wobei für alle Korrosionsnarben als Oberflächendefekt von einem Geometriefaktor Y = 0,65 ausgegangen wird. Aufgrund des ausbleibenden Versagens besteht die Einschränkung, dass die rissauslösende Korrosionsnarbe, der dreidimensionale Rissverlauf und nebeneinanderliegende Korrosionsnarben nicht berücksichtigt werden können. Da dieser Ansatz jedoch der Validierung des Schwellenwerts gelten soll, wird vom höchsten zyklischen Spannungsintensitätsfaktor und somit vom kritischsten Fall ausgegangen. Aufgetragen

ist die Korrosionsnarbe mit dem höchsten zyklischen Spannungsintensitätsfaktor für eine Lastspielzahl von $N = 2 \cdot 10^6$. Ein Vorgehen, bei dem durch einen weiteren Einstufenversuch die Probe bei einer höheren Spannungsamplitude zum Versagen gebracht wird, sodass der rissauslösende Defekte bestimmt werden kann [254], wird nicht gewählt. Da das Wachstumsverhalten der Korrosionsnarben von mehreren Faktoren sowie einer statischen Wahrscheinlichkeit abhängt [159], ist nicht gesichert gegeben, dass die Korrosionsnarbe, die bei nachträglicher Ermüdung an Luft zum Versagen führt, auch die kritischste Korrosionsnarbe unter erneuter Korrosionsermüdungsbelastung ist. Die eingetragenen Durchläufer liegen auf der Regressionsgerade, die über die versagten Proben bestimmt wurde, und überlappen sich auf dieser, sodass der abgeschätzte Schwellenwert $\Delta K_{I,SW} \approx 1{,}60$ in Bezug auf die Grenzlastspielzahl validiert wird.

Der aufgestellte Zusammenhang legt zwar nahe, dass der generelle Einfluss der Korrosionsnarben nicht durch die Kurzzeit-Prüfmethode verändert wird, sagt jedoch nichts über den Korrosionsmechanismus sowie die Neigung und Rate der Korrosionsnarbenbildung aus. Daher ist zur weiteren Bewertung in Abbildung 6.69 der spezifische zyklische Intensitätsfaktor ΔK_{Spez}, als Quotient des zyklischen Spannungsintensitätsfaktors und der Spannungsamplitude, über der Immersionszeit aufgetragen. Durch die Division mit der Spannungsamplitude handelt es sich hierbei nicht um einen klassischen Kennwert der Bruchmechanik, da er spannungsunabhängig ist. Vielmehr beschreibt dieser Kennwert eine Defektfläche und soll Aussagen über das Wachstum der Korrosionsnarben geben. Analog zu der Bruchlastspielzahl wird hierbei die beim Versagen erreichte Immersionszeit und nicht die maximale Immersionszeit aufgetragen. Für die Korrosionsermüdungsversuche unter Anwendung der Kurzzeit-Prüfmethode wird die simulierte Immersionszeit genutzt.

Die Referenzdaten an Luft bestätigen, dass infolge der PEO-Modifikation ein höherer spezifischer zyklischer Intensitätsfaktor vorliegt, der unter Ermüdungsbelastung im Vergleich zum Substratmaterial zu einem früheren Versagen führt. Für die Korrosionsermüdungsversuche ist es aufgrund der unterschiedlichen Immersionszeiten nicht möglich, Datenpunkte direkt miteinander zu vergleichen. Dennoch ist erkennbar, dass für die PEO-modifizierte Variante ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen den Ermüdungsversuchen an Luft und den Korrosionsermüdungsversuchen am freien Korrosionspotential besteht. Für das Substratmaterial WE43 weisen die Datenpunkte eine deutlich höhere Streuung auf, sodass nach $t = 0{,}17$ Tagen ein höherer spezifischer zyklischer Intensitätsfaktor vorliegt, als nach $t = 2{,}30$ Tagen, was wiederum das Auftreten von lokaler Korrosion nach einer statistischen Wahrscheinlichkeit bestätigt. In Bezug zum Referenzwert an Luft steigen die spezifischen zyklischen Intensitätsfaktoren für WE43 deutlich stärker

an. Dies begründet die im Vergleich zur PEO-modifizierten Variante stärkere Abnahme der Korrosionsermüdungsfestigkeit mit steigender Immersionszeit. Unabhängig davon ist für beide Materialvarianten im Überschneidungspunkt ($t = t_{Sim} = 4$ Tage bzw. $t_{max} = 96$ h und 13,7 h) zwischen den Versuchen am freien Korrosionspotential und unter galvanostatischer Polarisation ein sprunghafter Anstieg erkennbar. Für die PEO-modifizierte Variante steigt ΔK_{Spez} um 82% sowie für das Substratmaterial um 43%. Bei Betrachtung der sonstigen Datenpunkte am freien Korrosionspotential bestätigt dies die Verstärkung des ohnehin vorliegenden Korrosionsmechanismus bei WE43 sowie den veränderten Korrosionsmechanismus für die PEO-modifizierte Variante. Für längere Immersionszeiten unter galvanostatischer Polarisation verhalten sich beide Materialvarianten vergleichbar, was wiederum für einen dominierenden Einfluss des Substratmaterials spricht. Trotz der aufgeführten Einschränkungen ist ein genereller Anstieg des spezifischen zyklischen Intensitätsfaktors mit der Immersionszeit zu beobachten.

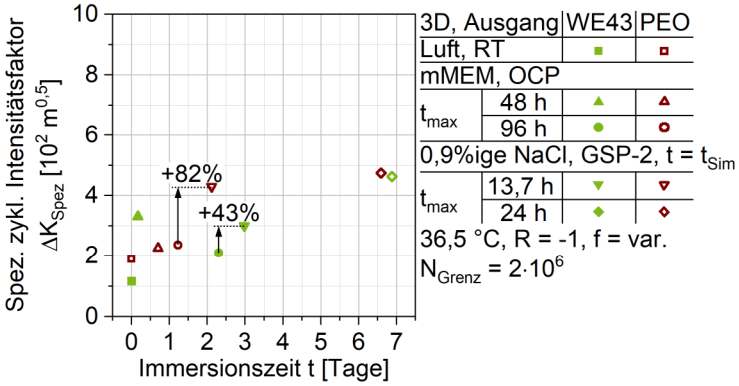

Abbildung 6.69: Korrelation des spezifischen zyklischen Intensitätsfaktors in Abhängigkeit der Immersionszeit der Mg-Legierung WE43 mit und ohne plasmaelektrolytische(r) Oxidation (PEO) von zylindrischen Proben (Volumina, 3D) im Ausgangszustand an Luft, in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) bei 36,5 °C für zwei maximale Immersionszeiten (t_{max}) von 48 und 96 Stunden und unter galvanostatischer Polarisation (GSP-2) in 0,9%iger NaCl-Lösung bei 36,5 °C für t_{max} von 13,7 und 24 Stunden, vgl. [284].

Mit diesen Erkenntnissen lassen sich ebenfalls die Ergebnisse von Klein et al. [205, 312] an der RE-haltigen Mg-Legierung AE42 einordnen, der die GSP sowie den NaCl-Gehalt des Elektrolyten genutzt hat, um unterschiedliche Korrosionsraten einzustellen und damit eine Korrelation mit der Korrosionsermüdungsfestig-

keit zu generieren. Als Referenz diente dabei die RE-freie Mg-Legierung DieMag422, deren Korrosionsrate ausschließlich über den NaCl-Gehalt reguliert wurde. Für DieMag422 wurde ein linearer Zusammenhang zwischen Korrosionsrate und Korrosionsermüdungsfestigkeit sowie für AE42 ein drastischer Abfall der Korrosionsermüdungsfestigkeit für Korrosionsraten $> 5 \cdot 10^2$ mg a^{-1} cm^{-2} festgestellt. Dieser wurde der verstärkten Lochfraßbildung an Schwachstellen der Korrosionsschicht und damit dem Korrosionsverhalten des Materials zugeschrieben. Zur Validierung dieser These sollte mit und ohne GSP die Ausbildung der zyklischen Spannungsintensitätsfaktoren, auch als spezifischer Intensitätsfaktor, für beide Legierungen betrachtet werden, sodass bewertet werden kann, ob die Ausprägung der Korrosionsnarben und das Korrosionsermüdungsverhalten von den Korrosionseigenschaften oder von der Polarisation und dessen Wirkung auf kathodische Ausscheidungen Seltener Erden beeinflusst wird.

Zur weiteren Validierung des Modells nach Murakami und Endo und damit der Kurzzeit-Prüfmethode stellt Abbildung 6.70 den zyklischen Spannungsintensitätsfaktor über der Bruchlastspielzahl der zusammengefassten Untersuchungen an der zweiten Mg-Legierung ZX10 dar. Es zeigt sich wiederum eine deutliche Reduktion der Streuung im Vergleich zum Wöhler-Diagramm und folglich die Abhängigkeit des Korrosionsermüdungsverhaltens von dem mechanischen Einfluss der Korrosionsnarben. Die Kennwerte korrelieren in der einfach logarithmischen Darstellung linear (Gleichung (6.11), $b_{ZX10} = 5{,}15$, $m_{ZX10} = 0{,}58$, $r = -0{,}904$), wobei keine Abhängigkeit von der Umgebungsbedingung oder der Versuchsstrategie erkennbar ist. Somit wird mit der zweiten Mg-Legierung die Anwendbarkeit des Modells nach Murakami und Endo auf Korrosionsnarben nachgewiesen. Eine derartige Betrachtung mit der vorliegenden Tiefe für biodegradierbare Mg-Legierungen unter Korrosionsermüdungsbelastung ist dem Autor derzeitig nicht bekannt. Lediglich Nan et al. [259] haben anhand des Modells Korrosionsnarben als halbe Ellipse angenommen. Über die idealisierte geometrische Form wurden die Defektfläche und der zyklische Spannungsintensitätsfaktor berechnet, der sich für drei betrachtete Spannungsamplituden nicht signifikant änderte und im Bereich des Schwellenwerts für Risswachstum des Materials lag. Eine weitere Betrachtung in Abhängigkeit der Bruchlastspielzahl oder der Immersionszeit wurde nicht vorgenommen. Weiterhin trifft die Annahme einer elliptischen Form nur für geringfügige korrosive Angriffe zu und lässt sich nicht auf verästelte oder nebeneinanderliegende Korrosionsnarben für hohe Immersionszeiten übertragen.

Im Vergleich zu WE43 liegt eine deutlich geringere Steigung des linearen Zusammenhangs vor, sodass vor allem im Bereich $N_B < 10^6$ geringere zyklische Spannungsintensitätsfaktoren zu einem Versagen führen. Dies begründet die drastische Abnahme der Korrosionsermüdungsfestigkeit für eine maximale Immersionszeit von zwei Tagen um 58% im Vergleich zur Ermüdungsfestigkeit an Luft (WE43:

22%). Dementsprechend lässt sich ebenfalls ein geringerer Schwellenwert des zyklischen Spannungsintensitätsfaktor von $\Delta K_{I,SW} \approx 1{,}4$ abschätzen. Für dessen Validierung werden wiederum die im Querschnitt größten Korrosionsnarben der Durchläufer bei $N = 2 \cdot 10^6$ eintragen. Hierbei zeigt sich ein anderer Zusammenhang als bei WE43, sodass ein Großteil der Datenpunkte unterhalb oder auf der Regressionsfunktion liegt. Lediglich für eine Immersionszeit von $t_{max} = 96$ h tritt ein Ausreißer zu einem höheren zyklischen Spannungsintensitätsfaktor auf. Dabei weist die ausgewertete Korrosionsnarbe (Abbildung 6.70 b) eine hohe Breite mit geringer Tiefe auf, sodass es sich ggf. nicht um die bruchmechanisch kritischste Korrosionsnarbe handelt. An dieser Stelle zeigt sich die Einschränkung des gewählten Vorgehens mit einer Auswertung der größten Fläche ohne Berücksichtigung des tatsächlich rissauslösenden Defekts. Dennoch validieren die übrigen Datenpunkte den abgeschätzten Schwellenwert.

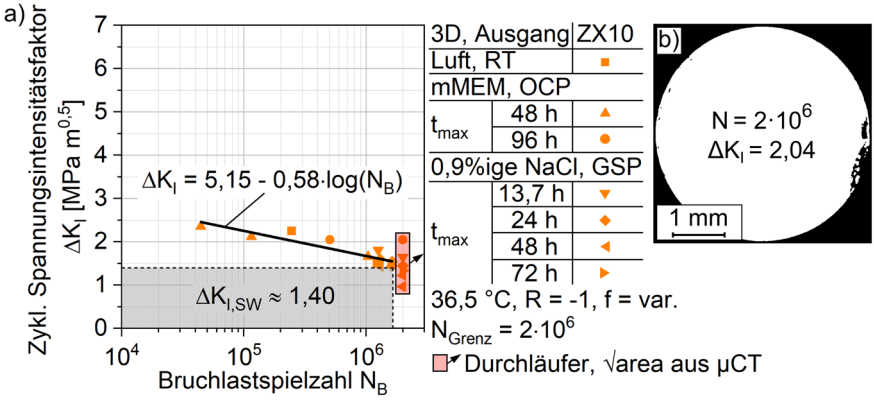

Abbildung 6.70: Korrelation der Bruchlastspielzahl in Abhängigkeit des zyklischen Spannungsintensitätsfaktors der Mg-Legierung ZX10 von zylindrischen Proben (Volumina, 3D) im Ausgangszustand an Luft, in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) bei 36,5 °C für zwei maximale Immersionszeiten (t_{max}) von 48 und 96 Stunden und unter galvanostatischer Polarisation (GSP) in 0,9%iger NaCl-Lösung bei 36,5 °C für t_{max} von 13,7, 24, 48 und 72 Stunden (a), computertomografische Aufnahme (b) des Querschnitts mit dem höchsten zyklischen Spannungsintensitätsfaktor des Ausreißers aus (a).

Die weitere Bewertung der Kurzzeit-Prüfmethode für ZX10 wird über den Verlauf des spezifischen zyklischen Intensitätsfaktors über der Immersionszeit vorgenommen. Aufgeführt sind neben den versagten Proben ebenfalls die Durchläufer mit dem zuvor beschriebenen Vorgehen. Im Gegensatz zu WE43 weisen diese Daten

eine deutlich geringere Streuung auf und lassen sich über Gleichung (6.12) abbilden ($R^2 = 0{,}947$, $y_0 = 0{,}023$, $A_1 = 0{,}361$, $t_1 = 116{,}732$, $A_2 = 0{,}012$, $t_2 = 0{,}045$). Für $t > 0{,}5$ Tage ist ebenfalls die Verwendung einer linearen Regression möglich, diese würde jedoch nicht den drastischen Anstieg von ΔK_{Spez} und damit den Abfall der Korrosionsermüdungseigenschaften (Abbildung 6.59, Abbildung 6.63) für geringere Immersionszeiten abbilden. Dementsprechend steigt der spezifische zyklische Intensitätsfaktor mit steigender Immersionszeit zuerst abrupt an und geht anschließend in einen annähernd linearen Zusammenhang über, ohne dass eine Abhängigkeit von der Kurzzeit-Prüfmethode erkennbar ist. Für eine Immersionszeit von 14 Tagen liegt ein Ausreißer zu einem geringeren spezifischen zyklischen Intensitätsfaktor vor, der bei der mathematischen Regression nicht berücksichtigt wird. Im Überschneidungspunkt ($t = t_{Sim} = 4$ Tage bzw. $t_{max} = 96$ h und 13,7 h) stimmen die Daten der Kurzzeit-Prüfmethode mit den Versuchen am freien Korrosionspotential überein und liegen in guter Näherung auf der Regressionsfunktion. In Bezug auf den vorliegenden Korrosionsmechanismus bedeutet dies weder eine Veränderung noch eine Verstärkung, sodass durch Anwendung der galvanostatischen Polarisation lediglich die Korrosionsrate erhöht wird, die Korrosionsmorphologie sich jedoch nicht überproportional ändert. Hierbei besitzt auch die variierende Frequenz keinen Einfluss auf die Bildung der Korrosionsnarben oder deren Einfluss auf die Bruchlastspielzahl. Dies geht einher mit den weiteren Beobachtungen bzgl. der Wasserstoffentwicklung (Abbildung 6.61) und Korrosionsmorphologie (Abbildung 6.62) unter GSP mit überlagerter mechanischer Belastung. Im Vergleich zu WE43 liegen für vergleichbare Immersionszeiten deutlich höhere spezifische zyklische Intensitätsfaktoren vor, die neben der niedrigeren Festigkeit die geringeren Ermüdungs- und Korrosionsermüdungsfestigkeiten der Legierung ZX10 begründen und allgemein auf eine geringere Defekttoleranz hinweisen.

Die zusammengefassten Ergebnisse zeigen die Anwendbarkeit des Modells nach Murakami und Endo auf Korrosionsnarben bei Mg-Legierungen mit und ohne Oberflächenmodifikation sowie unter Anwendung einer Kurzzeit-Prüfmethode. Dies bedeutet, dass in Bezug auf die Korrosionsrate weder eine Verringerung durch PEO noch eine Beschleunigung durch GSP einen Einfluss auf das Rissinitiierungsverhalten besitzen, sobald der Defekt einen kritischen zyklischen Spannungsintensitätsfaktor erreicht hat. Dabei lassen sich die zeitabhängigen Defekte, die erst während des Versuchs entstehen, genauso bewerten wie prozessbedingte Defekte, z. B. aus der additiven Fertigung [258]. Somit hat die Historie des Defekts bei Erreichen des kritischen zyklischen Spannungsintensitätsfaktors keinen Einfluss auf die Rissinitiierung. Das nachfolgende Rissausbreitungsverhalten wird in dieser Arbeit nicht untersucht, aufgrund des spröden Versagens ist der Anteil

der Rissausbreitung an der Lebensdauer jedoch gering. Es wird davon ausgegangen, dass die erhöhte Korrosionsrate zur Wasserstoffversprödung an der Rissspitze und damit zur Erhöhung der Rissausbreitungsrate führt, dies wegen des geringen Anteils an der Lebensdauer dennoch nicht signifikant ist.

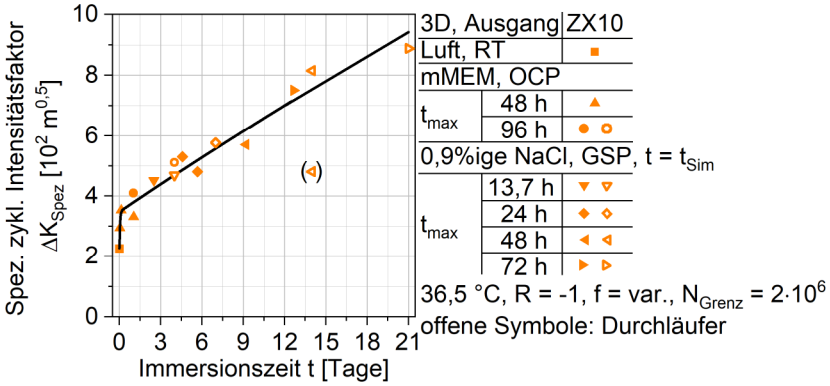

Abbildung 6.71: Korrelation des spezifischen zyklischen Intensitätsfaktors in Abhängigkeit der Immersionszeit der Mg-Legierung ZX10 von zylindrischen Proben (Volumina, 3D) im Ausgangszustand an Luft, in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) bei 36,5 °C für zwei maximale Immersionszeiten (t_{max}) von 48 und 96 Stunden und unter galvanostatischer Polarisation (GSP) in 0,9%iger NaCl-Lösung bei 36,5 °C für t_{max} von 13,7, 24, 48 und 72 Stunden.

$$\Delta K_{Spez}(x = t) = (y_0 + A_1 \cdot (1 - \exp(\frac{-t}{t_1})) + A_2 \cdot (1 - \exp(\frac{-t}{t_2}))) \cdot 10^{-2} \qquad (6.12)$$

$$N_B = 10^{(\frac{1}{m} \cdot (\Delta K_{Spez}(x = t) \cdot \sigma_a - b))} \qquad (6.13)$$

Weiterführend lässt sich für ZX10 der aufgestellte Zusammenhang zwischen dem spezifischen zyklischen Intensitätsfaktor und der Immersionszeit sowie zwischen dem zyklischen Spannungsintensitätsfaktor und der Bruchlastspielzahl in ein Lebensdauermodell implementieren. Hierfür wird Gleichung (6.12) über den Zusammenhang zwischen dem zyklischen Spannungsintensitätsfaktor und dem spezifischen zyklischen Intensitätsfaktor ($\Delta K_I = \Delta K_{Spez} \cdot \sigma_a$) in Gleichung (6.11) eingesetzt. Daraus ergibt sich eine Abhängigkeit zwischen der Immersionszeit, der Spannungsamplitude und der Bruchlastspielzahl, sodass bei Definition von zwei der Größen die dritte berechnet werden kann. Da sich die Gesamtstrategie maß-

geblich mit der Lebensdauer beschäftigt, gibt Gleichung (6.13) den Zusammenhang aufgelöst zur Bruchlastspielzahl an. Eine beispielhafte Anwendung ist in Abbildung 6.72 in Form von künstlichen Wöhler-Linien für konstante Immersionszeiten zwischen zwei und 21 Tagen bei Variation der Spannungsamplitude gegeben. Neben den berechneten Wöhler-Linien sind die tatsächlichen Ergebnisse der Einstufenversuche bei variierenden Immersionszeiten aufgeführt. Da für das Modell der Einfluss der Korrosionsnarben durch den spezifischen zyklischen Intensitätsfaktor verallgemeinert wurde, werden ebenfalls die Ergebnisse der Korrosionsermüdungsversuche am freien Korrosionspotential und unter GSP gemeinsam dargestellt. Die Datenpunkte liegen in guter Übereinstimmung mit den künstlichen Wöhler-Linien, die vorhandene Streuung bleibt analog zu den vorherigen Wöhler-Diagrammen vorhanden, lässt sich jedoch den unterschiedlichen Immersionszeiten zuordnen.

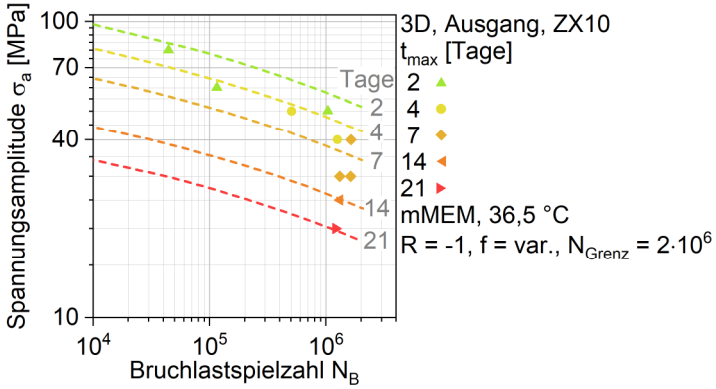

Abbildung 6.72: Künstliche Wöhler-Linien sowie tatsächliche Datenpunkte aus Einstufenversuchen der Mg-Legierung ZX10 von zylindrischen Proben (Volumina, 3D) im Ausgangszustand in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM) bei 36,5 °C für maximale Immersionszeiten (t_{max}) zwischen 2 und 21 Tagen; Berechnung auf Basis der *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode und dem Lebensdauermodell nach Gleichung (6.13).

Abschließend lässt sich Gleichung (6.13) ebenfalls für die Berechnung der Korrosionsermüdungsfestigkeit (bzw. der Spannungsamplitude) bei definierter Immersionszeit und Grenzlastspielzahl umformulieren. Unter der Annahme nach Taylor [315] von einer Grenzlastspielzahl von $N_{Grenz} = 10^5$ und der hier maximal genutzten Immersionszeit von t = 21 Tagen ergibt sich aus dem Lebensdauermodell eine Korrosionsermüdungsfestigkeit von $\sigma_{a,fs} \leq 27{,}4$ MPa, was wiederum oberhalb der durch Taylor angegebenen Belastung beim Gehen von 20,4 bis 25,5 MPa liegt. Dennoch ist anzumerken, dass es sich bei dem aufgestellten Modell vorerst um

eine vereinfachte Betrachtung handelt, die jedoch in Abhängigkeit des Einflusses der Korrosionsnarben, die wiederum von der *in vitro*-Immersionszeit abhängen, die Erstellung künstlicher Wöhler-Linien erlaubt. Zur weiteren Validierung und Anwendung des Modells gilt es, die *in vivo* auftretenden Korrosionsraten sowie die exakt benötigte Stabilität des Implantats in Abhängigkeit des Heilungsprozesses im Modell zu implementieren.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Bei Implantaten für den temporären Einsatz stellt die Auswahl geeigneter Werkstoffe mit bekannter Langzeit-Stabilität in Form der Korrosionsermüdungsfestigkeit einen Kernaspekt dar, der zuverlässig und durch patient*innenindividuelle Gestaltung effizient erfolgen muss. Hier setzt die vorliegende Arbeit an und stellt erstmals eine *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode vor, die zur Untersuchung des Korrosions- und (Korrosions-) Ermüdungsverhaltens am Beispiel biodegradierbarer Magnesium (Mg)-Legierungen entwickelt und validiert wurde. Zur Umsetzung der Kurzzeit-Prüfmethode wurde die galvanostatische Polarisation (GSP) zur Erhöhung der Korrosionsrate angewandt, sodass während einer Kurzzeit-Immersion der absolute Massenverlust der ursprünglichen Langzeit-Immersion am freien Korrosionspotential (OCP) simuliert und dessen Einfluss auf die Korrosionsermüdungseigenschaften bestimmt werden konnte. Die Quantifizierung des Einflusses und damit die Validierung der Prüfmethode wurde durch ein bruchmechanisches Modell vorgenommen.

Die Untersuchungen wurden an zwei etablierten Legierungsklassen der biodegradierbaren Implantate sowie an der Oberflächenmodifikation der plasma-elektrolytischen Oxidation (PEO) angewandt. Die extrudierten Legierungen unterteilen sich in RE (Rare Earth)- und ZX (Zink-Calcium)-haltig und unterscheiden sich im Legierungsanteil, Korngröße, Ausscheidungsmorphologie und Anisotropie bzgl. der Extrusionsrichtung. Die RE-haltige Legierung WE43 (3,70 Gew.-% Y, 2,83 Gew.-% Nd, 0,26 Gew.-% Zr) weist ein feines Gefüge mit einer hohen Anzahl an intermetallischen Ausscheidungen des Legierungselements Neodym mit einer moderaten kathodischen Wirkung sowie eine geringe Anzahl an Yttrium- und Zirkonium-reichen Ausscheidungen mit einer erhöhten kathodischen Wirkung auf, die parallel zur Extrusionsrichtung gelängt angeordnet sind. Die PEO-Modifikation als zweite Variante der Legierung besitzt eine Schichtdicke von $(24{,}9 \pm 4{,}1)$ µm und die für diese Oberflächenmodifikation typische hohe Porosität und Sprödheit. Dagegen weist die untersuchte Zn-Ca-haltige Legierung ZX10 (0,94 Gew.-% Zn, 0,15 Gew.-% Ca) quer und längs zur Extrusionsrichtung ein einheitliches Gefüge mit einer mittleren Korngröße von 30 bzw. 31 µm sowie eine geringe Anzahl an Calcium-reichen Ausscheidungen auf. Die Mikrostruktur ist von wenigen Bereichen kathodischer Aktivität geprägt. Das Ziel war es, die Kurzzeit-Prüfmethode anhand der drei Materialvarianten zu entwickeln, die dominierenden Korrosions- und (Korrosions-) Ermüdungsmechanismen anhand der genannten Legierungscharakteristika zu korrelieren und damit die Prüfmethode zu validieren. Aufgrund der nicht vorhandenen Studien zum Langzeit-Korrosionsermüdungsverhalten sollte dies eine zeiteffiziente Charakterisierung dieser Eigenschaften ermöglichen.

Die Charakterisierung des zeitabhängigen Korrosions- und Korrosionsermüdungsverhaltens, die Korrelation mit der initialen Mikrostruktur sowie mit der makro- und mikrostrukturellen Korrosionsmorphologie wurde durch ein gekoppeltes Vorgehen aus Wasserstoffmessung, die eine Berechnung der Korrosionsrate erlaubt, und Adaption analytischer Methoden ermöglicht. Im Rahmen der Methodenentwicklung wurden für die unterschiedlichen Belastungskollektive und die einhergehenden Anforderungen vier Prüfstände zur Wasserstoffmessung sowie zur Anwendung der GSP durch ein implementiertes 3-Elektroden-System entwickelt. Zur reproduzierbaren Wasserstoffmessung wurden äußere und innere Einflussgrößen bestimmt und Kalibrierfunktionen aufgestellt, sodass eine Separierung für die späteren Korrosions- und Korrosionsermüdungsversuche ermöglicht wurde. Diese Voraussetzung war für die Bestimmung der Korrosionsraten in Abhängigkeit der unterschiedlichen Belastungskollektive und damit für die Entwicklung und Validierung der Kurzzeit-Prüfmethode unabdingbar. Im Rahmen der gekoppelten analytischen Methoden galt es, die Ausgangsmikrostruktur hinsichtlich ihrer Heterogenität und elektrochemischen Stabilität zu charakterisieren. Beide Größen haben einen dominierenden Einfluss auf die Korrosionsrate und -morphologie, die wiederum die Langzeit-Stabilität des Implantats maßgeblich beeinflussen und durch die Kurzzeit-Prüfmethode nachgebildet werden sollen. Für die Quantifizierung der Korrosionsmorphologie wurde ein gekoppelter Ansatz aus Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Mikro-Computertomografie (µCT) angewandt.

Zur automatisierten Quantifizierung der mittels µCT gemessenen Korrosionsnarben hinsichtlich ihrer geometrischen Ausprägung nach Korrosion und Korrosionsermüdung wurde ein Skript verfasst. Auf dieser Basis gelang es zum einen, die Anisotropie der Korrosionseigenschaften in Abhängigkeit der Mikrostruktur und der Extrusionsrichtung nachzuweisen. Zum anderen konnten die kritischsten Korrosionsnarben als Oberflächendefekt mit dem Modell nach Murakami und Endo betrachtet und ausgewertet werden. Durch die Anwendung des Modells konnte der generelle Einfluss der Korrosionsnarben auf die Lebensdauer bestimmt sowie die Abhängigkeit von der Kurzzeit-Prüfmethode und der Immersionszeit quantifiziert werden. Auf dieser Basis wurde die Prüfmethode abschließend validiert sowie weiterführend ein Modell aufgestellt, das die Lebensdauer in Abhängigkeit der Immersionszeit und der vorliegenden Belastung bestimmt und somit die Anwendbarkeit des Modells nach Murakami und Endo auf Korrosionsnarben bei Mg-Legierungen zeigt.

Korrosionsverhalten an Flächen
Das Korrosionsverhalten wurde initial an flächigen, eingebetteten Proben (2D) in Kurzzeit-Immersionsversuchen am freien Korrosionspotential und unter GSP hinsichtlich der Wasserstoffentwicklung, der Korrosionsrate und der Korrosionsmorphologie charakterisiert. Die Untersuchungen wurden an der RE-haltigen Mg-Legierung WE43 durchgeführt und galten der Abschätzung des Korrosionsverhaltens bei variierender Stromdichte unter GSP. Die Wasserstoffentwicklung bei Immersion für zwei Tage in modifiziertem Minimum Essential Medium (mMEM, 36,5 °C) am freien Korrosionspotential zeigt einen degressiven Verlauf, der in Übereinstimmung mit der Korrosionsmorphologie und Zusammensetzung der Korrosionsschicht auf eine Neigung zur Passivierung zurückgeführt werden konnte. Dennoch trat aufgrund der inhomogenen Mikrostruktur mit kathodischen Ausscheidungen vereinzelter Lochfraß infolge mikrogalvanischer Korrosion auf. In den Immersionsversuchen unter GSP zeigt sich für jede der angewandten Stromdichten ein linearer Verlauf der Wasserstoffentwicklung über der Immersionszeit, dessen Steigung mit der Stromdichte zunimmt. Diese Steigung, die sog. Wasserstoffentwicklungsrate (HER, Hydrogen Evolution Rate), erlaubt die Berechnung der Korrosionsrate, die aufgetragen über der Stromdichte in doppelt-logarithmischer Darstellung einen linearen Zusammenhang ergibt. Dennoch kam es unter GSP zu verstärkter Korrosionsnarbenbildung, sodass die erhöhte HER maßgeblich aus diesen lokalen Bereichen hervorging. Die sonstige Korrosionsschicht weist eine abweichende elementare Zusammensetzung zu den Versuchen am freien Korrosionspotential auf, sodass geprüft wurde, inwiefern für die Versuche unter GSP als Elektrolyt die weniger komplexe 0,9%ige NaCl-Lösung genutzt werden kann. Dabei zeigt die Mg-Legierung in diesem Elektrolyten das gleiche Korrosionsverhalten hinsichtlich HER, Korrosionsrate und -morphologie, sodass für die nachfolgenden Versuche auf eine Nachbildung der elementaren Zusammensetzung verzichtet wurde. Daher wurde der Zusammenhang zwischen der Stromdichte und der Korrosionsrate genutzt, um für eine gegebene Korrosionsrate und Immersionszeit die zur Nachbildung notwendige Stromdichte zu berechnen. Dies stellte den Grundstein der *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode dar.

Korrosionsverhalten an Volumina
Das Korrosionsverhalten an zylindrischen Proben (Volumina, 3D) wurde analog zu den initial untersuchten vereinfachten, flächigen Proben in mMEM bei 36,5 °C am freien Korrosionspotential charakterisiert, dies jedoch für eine Langzeit-Immersion von 21 Tagen. Dabei wurde ebenfalls die zweite Materialvariante durch Anwendung der PEO-Modifikation berücksichtigt. Die Entwicklung des Wasserstoffvolumens lässt sich für beide Materialvarianten in drei Bereiche einteilen, wobei nach einem degressiven Verlauf ein Bereich erhöhter Wasserstoffentwick-

lung folgt. Anhand mikrostruktureller Untersuchungen konnte dies einer passivierenden Neigung und anschließend lokalen Korrosionsphänomenen zugeordnet werden. Da diese Phänomene in ihrer Ausprägung bei der PEO-modifizierten Variante deutlich geringer ausfallen und sich nur auf die Schicht und nicht auf das darunterliegende Substratmaterial beziehen, liegt über den gesamten Immersionszeitraum eine geringere Wasserstoffentwicklung vor. Für das Substratmaterial kam es an vereinzelten Proben außerdem zu ausgeprägtem Lochfraß. Durch die drei Bereiche unterschiedlicher HER sowie durch den mathematischen Zusammenhang der flächigen Proben wurden die im Rahmen der Kurzzeit-Prüfmethode zur Simulation notwendigen Stromdichten berechnet.

Unter Anwendung dieser zeigt sich vor allem für WE43 eine erhöhte Wasserstoffentwicklung (+49%) im Vergleich zu den Sollwerten aus der Langzeit-Immersion am freien Korrosionspotential. Für die PEO-modifizierte Variante stimmen die Ist- mit den Sollwerten in guter Näherung überein (+17%), wobei beide Materialvarianten durch ausgeprägte Korrosionsnarben entlang der in Extrusionsrichtung gelängten intermetallischen Ausscheidungen begleitet wurden. Bei weiterer Betrachtung der Wasserstoffentwicklung und des elektrochemischen Verhaltens konnten die Abweichungen für WE43 der Anisotropie der Mikrostruktur zugeordnet werden, sodass in Längsrichtung, die dem Zustand der zylindrischen Proben entspricht, andere Korrosionseigenschaften vorliegen als in Querrichtung, die den eingebetteten Proben entspricht. Folglich wurde der mathematische Zusammenhang zwischen Stromdichte und Korrosionsrate für diese Probengeometrie angepasst und durch eine erneute Anwendung in Kurzzeit-Immersionsversuchen validiert. Weiterhin zeigt sich durch Berücksichtigung elektrochemischer Charakteristika, dass das Korrosionsverhalten unter GSP bei der PEO-modifizierten Variante maßgeblich durch das Substratmaterial dominiert wird, sodass beide Materialvarianten die gleiche Korrosionsmorphologie mit intensiven Korrosionsnarben aufweisen. Somit konnte die Wasserstoffentwicklung durch die Kurzzeit-Prüfmethode erfolgreich nachgebildet werden, wohingegen der Korrosionsmechanismus mit lokalen Korrosionsphänomenen bei WE43 verstärkt und bei der PEO-Modifikation verändert wurde.

(Korrosions-) Ermüdungsverhalten an Volumina

Die (Korrosions-) Ermüdungsversuche galten in erster Linie der Bestimmung der Lebensdauer für eine Grenzlastspielzahl von $N_{Grenz} = 2 \cdot 10^6$ und wurden zudem für variierende Immersionszeiten am freien Korrosionspotential und unter Anwendung der Kurzzeit-Prüfmethode durchgeführt. Dadurch sollte zum einen die Anwendbarkeit der Prüfmethode in Korrosionsermüdungsversuchen validiert und der Einfluss der veränderten Korrosionsmorphologie auf die Lebensdauer bestimmt werden. Bei den Referenzversuchen an Luft zeigt sich für beide Materialvarianten

eine im Vergleich zu Literaturwerten hohe Ermüdungsfestigkeit von 180 MPa (WE43) bzw. 175 MPa (PEO), die infolge einer Rissinitiierung im Interface zur spröden PEO-Schicht für die modifizierte Variante 3% unter der des Substratmaterials liegt. Für die korrosive Überlagerung in Korrosionsermüdungsversuchen wurde dieser Effekt durch den erhöhten Korrosionswiderstand der PEO-Modifikation kompensiert. So erreichten die beiden Materialvarianten für eine Immersionszeit von zwei Tagen eine Korrosionsermüdungsfestigkeit von $\sigma_{a,fs}$ = 140 MPa, was einer Abnahme von 22% (WE43) bzw. 20% (PEO) in Bezug auf die Referenz an Luft entspricht, sowie von 130 MPa (PEO: 26%) und 110 MPa (WE43: 39%) für vier Tage Immersion. Im Vergleich zu den Langzeit-Immersionsversuchen zeigt sich infolge der mechanischen Belastung eine veränderte Korrosionsmorphologie, die durch nadelstichartige Korrosionsphänomene für beide Materialvarianten und durch lokale Delaminationen der PEO-Schicht charakterisiert wird. Der rissauslösende Defekt konnte jeweils lokalen Korrosionsphänomenen zugeordnet werden. Durch Berücksichtigung elektrochemischer Kenngrößen gelang es zudem, diese mikrostrukturellen Ereignisse mechanismenbasiert den Zeitpunkten im Korrosionsermüdungsversuch zuzuordnen.

Durch Anwendung der Kurzzeit-Prüfmethode kam es für beide Materialvarianten zu einer signifikanten Abnahme der Korrosionsermüdungsfestigkeit, die jeweils auf die verstärkte Bildung von Korrosionsnarben zurückgeführt wurde. Zur Validierung wurde bei vier Tagen Immersion ein Überschneidungspunkt zwischen den Versuchen am freien Korrosionspotential und unter Anwendung der Prüfmethode definiert. Dieser Punkt stellt einen Kompromiss aus einer möglichst langen Immersion am freien Korrosionspotential mit vertretbarem Versuchsaufwand und einer technisch umsetzbaren Frequenz unter GSP dar. Die hohen Frequenzen waren notwendig, da die Prüfmethode auf verkürzte Immersionszeiten abzielt und die Grenzlastspielzahl konstant bei $2 \cdot 10^6$ gehalten wurde. In diesem Überschneidungspunkt liegt die Korrosionsermüdungsfestigkeit um 55% (WE43) bzw. 69% (PEO) unterhalb der Versuche am freien Korrosionspotential, sodass die Kurzzeit-Prüfmethode nicht validiert werden konnte. Dennoch wurde gezeigt, dass diese in Korrosionsermüdungsversuchen anwendbar ist, indem sich die Korrosionsmorphologie und der elektrochemische Prozess währenddessen nicht verändert. Da die Wasserstoffentwicklung dennoch erfolgreich nachgebildet werden konnte, wurde eine zweite Mg-Legierung mit homogenerer Mikrostruktur zur weiterführenden Validierung genutzt.

Validierung der in vitro-Kurzzeit-Prüfmethode
Für die Validierung der entwickelten *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode wurde das Vorgehen erkenntnisbasiert auf die Mg-Legierung ZX10 angepasst. In einem ers-

ten Schritt wurde wiederum das Korrosionsverhalten bei variierenden Stromdichten unter GSP anhand der Wasserstoffentwicklung und der Korrosionsrate charakterisiert. Analog zu WE43 zeigt sich für konstante Stromdichten ein linearer Verlauf des Wasserstoffvolumens über der Immersionszeit, was wiederum zu einem linearen Zusammenhang zwischen der Stromdichte und der Korrosionsrate in doppelt-logarithmischer Darstellung führt. Im Vergleich zu WE43 weist der Zusammenhang eine deutlich geringere Steigung auf, was auf die homogenere Mikrostruktur mit weniger kathodischen Bereichen zurückgeführt wurde.

Das zu simulierende Korrosionsverhalten wurde vorab in Langzeit-Immersionsversuchen von 21 Tagen in mMEM (36,5 °C) am freien Korrosionspotential anhand der Wasserstoffentwicklung charakterisiert. Dabei liegt über den gesamten Zeitraum eine deutlich geringere Wasserstoffentwicklung als bei WE43 vor. ZX10 weist eine kompaktere Korrosionsschicht und damit eine höhere Neigung zur Passivierung auf, erst nach 14 Tagen kam es zu lokalen Beschädigungen in der Korrosionsschicht, wobei ausgeprägter Lochfraß nicht zu beobachten war. Die über die Kurzzeit-Prüfmethode berechneten Stromdichten führten in Kurzzeit-Immersionsversuchen zu einer maximalen Übereinstimmung zwischen den Ist- und Sollwerten bzgl. der Wasserstoffentwicklung von 98%. Bis auf ausgeprägtere lokale Korrosionsphänomene für höhere Immersionszeiten stimmt die Korrosionsmorphologie zwischen den Immersionsversuchen am freien Korrosionspotential und der Kurzzeit-Prüfmethode überein, sodass es zur Anwendung dieser in Korrosionsermüdungsversuchen kam.

Die an Luft bestimmte Ermüdungsfestigkeit von $\sigma_{a,fs}$ = 95 MPa liegt durch die weniger stark ausgeprägten Mechanismen der Kornfeinung, Mischkristall- und Ausscheidungsverfestigung deutlich unterhalb von WE43. Auch für die Korrosionsermüdungsversuche am freien Korrosionspotential kam es zu einer stärkeren Abnahme der Lebensdauer bei ZX10, sodass für Immersionszeiten von zwei und vier Tagen eine Reduktion von jeweils 58% (WE43: 22% bzw. 39%) vorliegt. Unabhängig davon konnte im Überschneidungspunkt zwischen den Versuchen am freien Korrosionspotential und unter Anwendung der Kurzzeit-Prüfmethode eine Übereinstimmung von 88% bzgl. der Korrosionsermüdungsfestigkeit bestimmt werden. Hierbei zeigt sich weiterhin, dass die Anwendung, im Gegensatz zu WE43, nicht zu einer Veränderung der Korrosionsmorphologie führt (Abbildung 7.1), sodass die Ergebnisse beider Versuchsstrategien gemeinsam betrachtet wurden. Dabei geht ein regressiver Abfall der Korrosionsermüdungsfestigkeit für geringere Immersionszeiten (< 7 Tage) in einen linearen Abfall für Immersionszeiten ≥ 7 Tage über. Somit wird die *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode für die Mg-Legierung ZX10 in Bezug auf die Wasserstoffentwicklung, Korrosionsmorphologie und Korrosionsermüdungsfestigkeit validiert. Zum weiteren mechanismenbasierten Verständnis des Einflusses lokaler Korrosion sowie der Abhängigkeit von

der GSP wurde für beide Mg-Legierungen ein bruchmechanischer Ansatz angewandt.

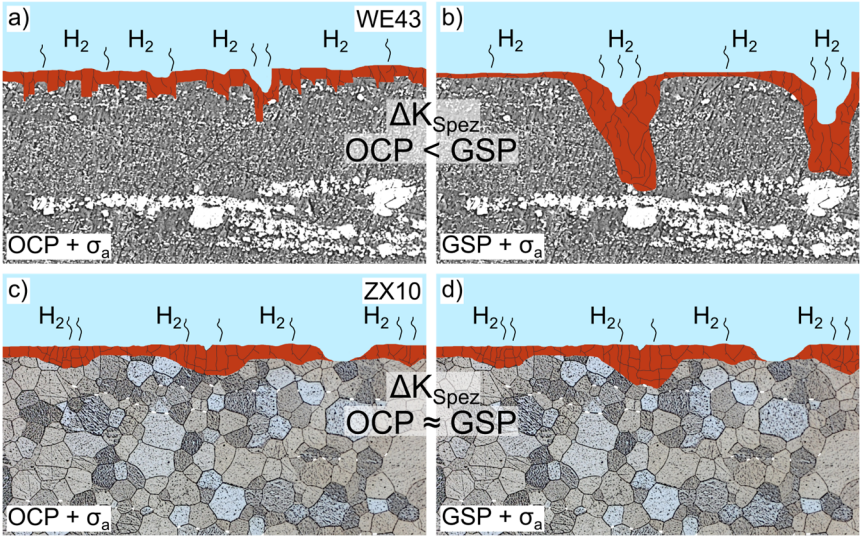

Abbildung 7.1: Schematische Darstellung und Vergleich der Korrosionsmechanismen sowie der spez. zykl. Intensitätsfaktoren ΔK_{Spez} der Mg-Legierungen WE43 und ZX10 in Extrusionsrichtung (ER) unter überlagerter Ermüdungsbelastung am freien Korrosionspotential (OCP) (a, c) und unter galvanostatischer Polarisation (GSP) (b, d); Darstellung qualitativ und nicht maßstabsgetreu.

Defektbasierte Bewertung des (Korrosions-) Ermüdungsverhaltens

Bei Betrachtung der zusammengefassten Ergebnisse der Ermüdungs- sowie Korrosionsermüdungsversuche am freien Korrosionspotential und unter Anwendung der Kurzzeit-Prüfmethode der Mg-Legierung WE43 mit und ohne PEO-Modifikation sowie der Mg-Legierung ZX10 fallen pro Materialvariante hohe Streuungen der Bruchlastspielzahlen auf. Um dies tiefergehend zu charakterisieren, wurden die rissauslösenden Defekte mittels REM und nachträglicher Bildverarbeitung in ihrer Fläche ausgemessen und mittels Modell nach Murakami und Endo in den jeweiligen zyklischen Spannungsintensitätsfaktor umgerechnet. Für die Ermüdungsversuche an Luft initiieren die Risse an prozessbedingten Defekten an der Oberfläche oder in Oberflächennähe sowie für alle Korrosionsermüdungsversuche an einer oder mehreren Korrosionsnarben. Für beide Legierungen zeigt sich ein linearer Zusammenhang mit geringer Streuung zwischen dem zyklischen Span-

nungsintensitätsfaktor und der Bruchlastspielzahl in einfach logarithmischer Darstellung. Dabei liegt für WE43 keine Abhängigkeit von der PEO-Modifikation sowie für beide Mg-Legierungen von den Umgebungsbedingungen (Luft, Elektrolyt) oder der Versuchsstrategie (OCP, GSP) vor. Somit dominiert der mechanische Einfluss der Defekte die Lebensdauer unter (Korrosions-) Ermüdungsbelastung, wohingegen der Korrosionsmechanismus, der zu diesen Korrosionsnarben führt, sowie dessen Geschwindigkeit keinen signifikanten Einfluss besitzen. Folglich können Defekte, die versuchsbedingt entstehen und sich zeitabhängig ausbreiten, genauso betrachtet werden wie Defekte, die prozessbedingt bereits vor dem Versuch vorliegen. Dies bedeutet weiterführend, dass die Korrosionsnarben erst bei Erreichen eines kritischen zyklischen Spannungsintensitätsfaktors einen Einfluss besitzen und eine Rissinitiierung bedingen. Weiterhin zeigen diese Ergebnisse, dass ZX10 deutlich empfindlicher auf eingebrachte Defekte reagiert und geringere zyklische Spannungsintensitätsfaktoren bereits zum Versagen führen.

Für die tiefergehende Betrachtung der zeitabhängigen und lastunabhängigen Entwicklung der Korrosionsnarben wurde der spezifische zyklische Intensitätsfaktor über der Immersionszeit aufgetragen. Für WE43 mit und ohne PEO-Modifikation begründet dies den drastischen Abfall der Korrosionsermüdungsfestigkeit im Überschneidungspunkt, da es hier zu einem überproportionalen Anstieg (WE43: 43%, PEO: 82%) des spezifischen zyklischen Intensitätsfaktors kam (Abbildung 7.1 a, b). Dagegen zeigt sich für ZX10 nach einem abrupten Anstieg für geringe Immersionszeiten (< 0,5 Tage) ein annähernd linearer Zusammenhang der beiden Größen, der unabhängig von der Kurzzeit-Prüfmethode gilt und im Überschneidungspunkt zu einer hohen Übereinstimmung führt (c, d). Somit kam es durch die Anwendung der GSP nicht zu einer Veränderung oder überproportionalen Verstärkung des wirkenden Korrosionsmechanismus, was wiederum die Anwendbarkeit der Prüfmethode validiert. Auf Basis der mathematischen Zusammenhänge wurde abschließend ein Modell etabliert, das bei definierter Immersionszeit und Belastung die Berechnung der Lebensdauer erlaubt.

Fazit

Im Rahmen dieser Arbeit wurde anhand von zwei Mg-Legierungen sowie einer Oberflächenmodifikation eine *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode zur Simulation der Korrosionsrate und der Lebensdauer unter Langzeit-Immersionsbedingungen entwickelt und validiert. Dabei wurde die galvanostatische Polarisation genutzt und deren Einfluss auf die Korrosionsmorphologie sowie deren Abhängigkeit von der Mikrostruktur bestimmt und damit die Grenzen der Kurzzeit-Prüfmethode in Bezug auf die Korrosionsermüdungsfestigkeit definiert. Für Mg-Legierungen, die intrinsisch zu ausgeprägtem Lochfraß neigen, stellt die Methode eine Art Worst-Case-Betrachtung dar, was in Bezug auf neu entwickelte Mg-Legierungen nicht

zu einem direkten Ausschluss führen muss, vielmehr wird diese Neigung durch Anwendung der Prüfmethode zeiteffizient offengelegt. Für Mg-Legierungen mit einer homogenen Mikrostruktur, die nicht zu ausgeprägtem Lochfraß neigen, ermöglicht die Methode, gekoppelt mit dem bruchmechanischen Ansatz nach Murakami und Endo, die defektbasierte Bewertung des Korrosionsermüdungsverhaltens unter Langzeit-Immersion mehrerer Wochen und führt zu einer signifikanten Zeit- und Kostenersparnis bei der Charakterisierung.

Für eine direkte Nutzung im Bereich der Grundlagenforschung neuer Mg-Legierungen sowie der weiterführenden Charakterisierung in präklinischen Studien bedarf es der Validierung anhand von *in vivo* auftretenden Korrosionsraten sowie der notwendigen Stabilität in Abhängigkeit der täglichen Belastung und unter Berücksichtigung des Heilungsprozesses des betroffenen Knochens. Damit kann über die *in vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode eine Prädiktion zur Einhaltung oder Verfehlung der Funktionsphase des Implantats getroffen werden.

Literaturverzeichnis

[1] Park, J. B.: Biomaterials. Principles and applications. CRC Press, Boca Raton, ISBN 9781420040036 (2003).

[2] Burkhard, M. D.; Loretz, R.; Uçkay, I. et al.: Occult infection in pseudarthrosis revision after spinal fusion. The Spine Journal: Official Journal of the North American Spine Society 3, 21 (2021) 370–376.

[3] Reith, G.; Schmitz-Greven, V.; Hensel, K. O. et al.: Metal implant removal: Benefits and drawbacks - A patient survey. BMC Surgery 15 (2015) 96.

[4] Acklin, Y. P.; Michelitsch, C.; Sommer, C.: Elective implant removal in symptomatic patients after internal fixation of proximal humerus fractures improves clinical outcome. BMC Musculoskeletal Disorders 17 (2016) 119.

[5] Tsakiris, V.; Tardei, C.; Clicinschi, F. M.: Biodegradable Mg alloys for orthopedic implants – A review. Journal of Magnesium and Alloys 6, 9 (2021) 1884–1905.

[6] Kamata, M.; Sakamoto, Y.; Kishi, K.: Foreign-body reaction to bioabsorbable plate and srew in craniofacial surgery. The Journal of Craniofacial Surgery 1, 30 (2019) 34-36.

[7] Rho, J. Y.; Kuhn-Spearing, L.; Zioupos, P.: Mechanical properties and the hierarchical structure of bone. Medical Engineering & Physics 2, 20 (1998) 92–102.

[8] Liu, X.; Sun, J.; Yang, Y. et al.: Microstructure, mechanical properties, in vitro degradation behavior and hemocompatibility of novel Zn–Mg–Sr alloys as biodegradable metals. Materials Letters 162 (2016) 242–245.

[9] Staiger, M. P.; Pietak, A. M.; Huadmai, J. et al.: Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. Biomaterials 9, 27 (2006) 1728–1734.

[10] Song, G.: Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys. Corrosion Science 4, 49 (2007) 1696–1701.

[11] Zheng, Y. F.; Gu, X. N.; Witte, F.: Biodegradable metals. Materials Science & Engineering R 77 (2014) 1–34.

[12] Venezuela, J.; Dargusch, M. S.: The influence of alloying and fabrication techniques on the mechanical properties, biodegradability and biocompatibility of zinc: A comprehensive review. Acta Biomaterialia 87 (2019) 1–40.

[13] Zartner, P.; Cesnjevar, R.; Singer, H. et al.: First successful implantation of a biodegradable metal stent into the left pulmonary artery of a preterm baby. Catheterization and Cardiovascular Interventions: Official Journal of the Society for Cardiac Angiography & Interventions 4, 66 (2005) 590–594.

[14] Bowen, P. K.; Drelich, J.; Goldman, J.: A new in vitro-in vivo correlation for bioabsorbable magnesium stents from mechanical behavior. Materials Science & Engineering C 8, 33 (2013) 5064–5070.

[15] Vormann, J.: Magnesium: Nutrition and metabolism. Molecular Aspects of Medicine1-3, 24 (2003) 27–37.

[16] Ulum, M. F.; Arafat, A.; Noviana, D. et al.: In vitro and in vivo degradation evaluation of novel iron-bioceramic composites for bone implant applications. Materials Science & Engineering C 36 (2014) 336–344.

[17] Murni, N. S.; Dambatta, M. S.; Yeap, S. K. et al.: Cytotoxicity evaluation of biodegradable Zn-3Mg alloy toward normal human osteoblast cells. Materials Science & Engineering C 49 (2015) 560–566.

[18] Cheng, J.; Huang, T.; Zheng, Y. F.: Microstructure, mechanical property, biodegradation behavior, and biocompatibility of biodegradable Fe-Fe2O3 composites. Journal of Biomedical Materials Research Part A 7, 102 (2014) 2277–2287.

[19] Drynda, A.; Hassel, T.; Bach, F. W. et al.: In vitro and in vivo corrosion properties of new iron-manganese alloys designed for cardiovascular applications. Journal of Biomedical Materials Research Part B 3, 103 (2015) 649–660.

[20] Peuster, M.; Hesse, C.; Schloo, T. et al.: Long-term biocompatibility of a corrodible peripheral iron stent in the porcine descending aorta. Biomaterials 28, 27 (2006) 4955–4962.

[21] Punzo, F.; Tortora, C.; Argenziano, M. et al.: Iron chelating properties of Eltrombopag: Investigating its role in thalassemia-induced osteoporosis. PloS one 12, 13 (2018) e0208102.

[22] Scarcello, E.; Lison, D.: Are Fe-based stenting materials biocompatible? A critical review of in vitro and in vivo studies. Journal of Functional Biomaterials 1, 11 (2019) 1–16.

[23] Lin, W.-J.; Zhang, D.-Y.; Zhang, G. et al.: Design and characterization of a novel biocorrodible iron-based drug-eluting coronary scaffold. Materials & Design 91 (2016) 72–79.

[24] Drelich, A. J.; Zhao, S.; Guillory, R. J. et al.: Long-term surveillance of zinc implant in murine artery: Surprisingly steady biocorrosion rate. Acta Biomaterialia 58 (2017) 539–549.

[25] Yang, H.; Wang, C.; Liu, C. et al.: Evolution of the degradation mechanism of pure zinc stent in the one-year study of rabbit abdominal aorta model. Biomaterials 145 (2017) 92–105.

[26] Livingstone, C.: Zinc: Physiology, deficiency, and parenteral nutrition. Nutrition in Clinical Practice: Official Publication of the American Society for Parenteral and Enteral Nutrition 3, 30 (2015) 371–382.

[27] Su, Y.; Yang, H.; Gao, J. et al.: Interfacial zinc phosphate is the key to controlling biocompatibility of metallic zinc implants. Advanced Science 14, 6 (2019) 1900112.

[28] Su, Y.; Wang, K.; Gao, J. et al.: Enhanced cytocompatibility and antibacterial property of zinc phosphate coating on biodegradable zinc materials. Acta Biomaterialia 98 (2019) 174–185.

[29] Kubásek, J.; Dvorský, D.; Šedý, J. et al.: The fundamental comparison of Zn-2Mg and Mg-4Y-3RE alloys as a perspective biodegradable materials. Materials 22, 12 (2019) 3745.

[30] Farraro, K. F.; Kim, K. E.; Woo, S. L.-Y. et al.: Revolutionizing orthopaedic biomaterials: The potential of biodegradable and bioresorbable magnesium-based materials for functional tissue engineering. Journal of Biomechanics 9, 47 (2014) 1979–1986.

[31] Hoffmann-La Roche Aktiengesellschaft: Roche-Lexikon Medizin. Das große deutschsprachige Lexikon der Medizin; der laufende Begleiter für Klinik und Praxis. Urban und Fischer, München, ISBN 3437150723 (2003).

[32] Ducheyne, P.; Healy, K. E. (Hrsg.): Comprehensive biomaterials. Elsevier, Amsterdam, Boston, ISBN 9780080552941 (2011).

[33] Haferkamp, H.; Kaese, V.; Niemeyer, M. et al.: Untersuchungen an magnesiumbasierten Legierungen als neue Materialien in der Implantologie. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 2, 32 (2001) 116–120.

[34] Saris, N. E.; Mervaala, E.; Karppanen, H. et al.: Magnesium. An update on physiological, clinical and analytical aspects. Clinica Chimica Acta: International Journal of Clinical Chemistry1-2, 294 (2000) 1–26.

[35] Gröber, U.; Schmidt, J.; Kisters, K.: Magnesium in prevention and therapy. Nutrients 9, 7 (2015) 8199–8226.

[36] Liu, C.; Ren, Z.; Xu, Y. et al.: Biodegradable magnesium alloys developed as bone repair materials: A review. Scanning 2018 (2018) 9216314.

[37] Feyerabend, F.; Wendel, H.-P.; Mihailova, B. et al.: Blood compatibility of magnesium and its alloys. Acta Biomaterialia 25 (2015) 384–394.

[38] Lai, Y.; Li, Y.; Cao, H. et al.: Osteogenic magnesium incorporated into PLGA/TCP porous scaffold by 3D printing for repairing challenging bone defect. Biomaterials 197 (2019) 207–219.

[39] Zheng, L.-Z.; Wang, J.-L.; Xu, J.-K. et al.: Magnesium and vitamin C supplementation attenuates steroid-associated osteonecrosis in a rat model. Biomaterials 238 (2020) 119828.

[40] Park, J.-W.; Ko, H.-J.; Jang, J.-H. et al.: Increased new bone formation with a surface magnesium-incorporated deproteinized porcine bone substitute in rabbit calvarial defects. Journal of Biomedical Materials Research Part A 4, 100 (2012) 834–840.

[41] Kolk, A.; Handschel, J.; Drescher, W. et al.: Current trends and future perspectives of bone substitute materials - from space holders to innovative biomaterials. Journal of Cranio-Maxillo-Facial Surgery: Official Publication of the European Association for Cranio-Maxillo-Facial Surgery 8, 40 (2012) 706–718.

[42] Chaya, A.; Yoshizawa, S.; Verdelis, K. et al.: In vivo study of magnesium plate and screw degradation and bone fracture healing. Acta Biomaterialia 18 (2015) 262–269.

[43] Chaya, A.; Yoshizawa, S.; Verdelis, K. et al.: Fracture healing using degradable magnesium fixation plates and screws. Journal of Oral and Maxillofacial Surgery: Official Journal of the American Association of Oral and Maxillofacial Surgeons 2, 73 (2015) 295–305.

[44] Lock, J. Y.; Wyatt, E.; Upadhyayula, S. et al.: Degradation and antibacterial properties of magnesium alloys in artificial urine for potential resorbable ureteral stent applications. Journal of Biomedical Materials Research Part A 3, 102 (2014) 781–792.

[45] Tie, D.; Feyerabend, F.; Müller, W. D. et al.: Antibacterial biodegradable Mg-Ag alloys. European Cells & Materials 25 (2013) 284-298.

[46] Zhang, J.; Hiromoto, S.; Yamazaki, T. et al.: Macrophage phagocytosis of biomedical Mg alloy degradation products prepared by electrochemical method. Materials Science & Engineering C 75 (2017) 1178–1183.

[47] Draxler, J.; Martinelli, E.; Weinberg, A. M. et al.: The potential of isotopically enriched magnesium to study bone implant degradation in vivo. Acta Biomaterialia 51 (2017) 526–536.

[48] Yang, C.; Yuan, G.; Zhang, J. et al.: Effects of magnesium alloys extracts on adult human bone marrow-derived stromal cell viability and osteogenic differentiation. Biomedical Materials 4, 5 (2010) 45005.

[49] Gu, X.; Zheng, Y.; Cheng, Y. et al.: In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys. Biomaterials 4, 30 (2009) 484–498.

[50] Li, L.-Y.; Cui, L.-Y.; Zeng, R.-C. et al.: Advances in functionalized polymer coatings on biodegradable magnesium alloys - A review. Acta Biomaterialia 79 (2018) 23–36.

[51] Kraus, T.; Fischerauer, S. F.; Hänzi, A. C. et al.: Magnesium alloys for temporary implants in osteosynthesis: in vivo studies of their degradation and interaction with bone. Acta Biomaterialia 3, 8 (2012) 1230–1238.

[52] Joner, M.; Ruppelt, P.; Zumstein, P. et al.: Preclinical evaluation of degradation kinetics and elemental mapping of first- and second-generation bioresorbable magnesium scaffolds. EuroIntervention: Journal of EuroPCR in Collaboration with the Working Group on Interventional Cardiology of the European Society of Cardiology 9, 14 (2018) 1040-1048.

[53] Seitz, J.-M.; Lucas, A.; Kirschner, M.: Magnesium-based compression screws: A novelty in the clinical use of implants. JOM 4, 68 (2016) 1177–1182.

[54] Sun, J.; Li, Z.; Liu, S. et al.: Biodegradable magnesium screw, titanium screw and direct embedding fixation in pedicled vascularized iliac bone graft transfer for osteonecrosis of the femoral head: a randomized controlled study. Journal of Orthopaedic Surgery and Research 1, 18 (2023) 523.

[55] Blašković, M.; Blašković, D.; Hangyasi, D. B. et al.: Evaluation between biodegradable magnesium metal GBR membrane and bovine graft with or without hyaluronate. Membranes 8, 13 (2023) 691.

[56] Liu, D.; Yang, D.; Li, X. et al.: Mechanical properties, corrosion resistance and biocompatibilities of degradable Mg-RE alloys: A review. Journal of Materials Research and Technology 1, 8 (2019) 1538–1549.

[57] Biotronik SE & Co. KG: Magmaris - Der erste selbstauflösende Stent aus Magnesium [Broschüre]. Zuletzt geprüft am 07.02.2024.

[58] Krämer, M.; Schilling, M.; Eifler, R. et al.: Corrosion behavior, biocompatibility and biomechanical stability of a prototype magnesium-based biodegradable intramedullary nailing system. Materials Science & Engineering C 59 (2016) 129–135.

[59] Han, G.; Lee, J.-Y.; Kim, Y.-C. et al.: Preferred crystallographic pitting corrosion of pure magnesium in Hanks' solution. Corrosion Science 63 (2012) 316–322.

[60] Chen, Y.; Xu, Z.; Smith, C. et al.: Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants. Acta Biomaterialia 11, 10 (2014) 4561–4573.

[61] Persaud-Sharma, D.; McGoron, A.: Biodegradable magnesium alloys: A review of material development and applications. Journal of Biomimetics, Biomaterials, and Tissue Engineering 12 (2012) 25–39.

[62] Singh Raman, R. K.; Jafari, S.; Harandi, S. E.: Corrosion fatigue fracture of magnesium alloys in bioimplant applications: A review. Engineering Fracture Mechanics 137 (2015) 97–108.

[63] El-Rahman, S. S. A.: Neuropathology of aluminum toxicity in rats (glutamate and GABA impairment). Pharmacological Research 3, 47 (2003) 189–194.

[64] Angrisani, N.; Reifenrath, J.; Zimmermann, F. et al.: Biocompatibility and degradation of LAE442-based magnesium alloys after implantation of up to 3.5years in a rabbit model. Acta Biomaterialia 44 (2016) 355–365.

[65] Willbold, E.; Gu, X.; Albert, D. et al.: Effect of the addition of low rare earth elements (lanthanum, neodymium, cerium) on the biodegradation and biocompatibility of magnesium. Acta Biomaterialia 11 (2015) 554–562.

[66] Gao, J.; Feng, L.; Chen, B. et al.: The role of rare earth elements in bone tissue engineering scaffolds - A review. Composites Part B: Engineering 235 (2022) 109758.

[67] Rim, K. T.; Koo, K. H.; Park, J. S.: Toxicological evaluations of rare earths and their health impacts to workers: A literature review. Safety and Health at Work 1, 4 (2013) 12–26.

[68] Blaschke, C.; Volz, U.: Soft and hard tissue response to zirconium dioxide dental implants - A clinical study in man. Neuro Endocrinology Letters 27 (2006) 69–72.

[69] Levorova, J.; Duskova, J.; Drahos, M. et al.: In vivo study on biodegradable magnesium alloys: Bone healing around WE43 screws. Journal of Biomaterials Applications 7, 32 (2018) 886–895.

[70] Dai, L.; Ge, J.; Wang, L. et al.: Hair-biomonitoring assessment of rare-earth-element exposure in residents of the largest rare-earth mining and smelting area of China. Environment International 179 (2023) 108177.

[71] Zhang, R.; Zhang, C.; Jiang, J.: A new approach to design a control system for a FGR furnace using the combination of the CFD and linear system identification techniques. Combustion Theory and Modelling 2, 15 (2011) 183–204.

[72] Yin, P.; Li, N. F.; Lei, T. et al.: Effects of Ca on microstructure, mechanical and corrosion properties and biocompatibility of Mg-Zn-Ca alloys. Journal of Materials Science - Materials in Medicine 6, 24 (2013) 1365–1373.

[73] Villegas-Armenta, L. A.; Drew, R. A. L.; Pekguleryuz, M. O.: The ignition behavior of Mg–Ca binary alloys: The role of heating rate. Oxidation of Metals 5, 93 (2020) 545–558.

[74] Li, Z.; Gu, X.; Lou, S. et al.: The development of binary Mg-Ca alloys for use as biodegradable materials within bone. Biomaterials 10, 29 (2008) 1329–1344.

[75] Merson, D.; Brilevsky, A.; Myagkikh, P. et al.: The functional properties of Mg-Zn-X biodegradable magnesium alloys. Materials 3, 13 (2020) 544.

[76] Hou, R.; Victoria-Hernandez, J.; Jiang, P. et al.: In vitro evaluation of the ZX11 magnesium alloy as potential bone plate: Degradability and mechanical integrity. Acta Biomaterialia 97 (2019) 608–622.

[77] Bai, H.; He, X.; Ding, P. et al.: Fabrication, microstructure, and properties of a biodegradable Mg-Zn-Ca clip. Journal of Biomedical Materials Research Part B 5, 107 (2019) 1741–1749.

[78] Erdmann, N.; Angrisani, N.; Reifenrath, J. et al.: Biomechanical testing and degradation analysis of MgCa0.8 alloy screws: A comparative in vivo study in rabbits. Acta Biomaterialia 3, 7 (2011) 1421–1428.

[79] Kopp, A.; Fischer, H.; Soares, A. P. et al.: Long-term in vivo observations show biocompatibility and performance of ZX00 magnesium screws surface-modified by plasma-electrolytic oxidation in Göttingen miniature pigs. Acta Biomaterialia 157 (2023) 720–733.

[80] Liao, S.; Yu, B.; Zhang, X. et al.: New design principles for the bath towards chromate- and crack-free conversion coatings on magnesium alloys. Journal of Magnesium and Alloys 2, 9 (2021) 505–519.

[81] Xu, F.; Luo, L.; Xiong, L. et al.: Microstructure and corrosion behavior of ALD Al2O3 film on AZ31 magnesium alloy with different surface roughness. Journal of Magnesium and Alloys 2, 8 (2020) 480–492.

[82] Hussein, R. O.; Nie, X.; Northwood, D. O.: An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing. Electrochimica Acta 112 (2013) 111–119.

[83] Dehnavi, V.; Binns, W. J.; Noël, J. J. et al.: Growth behaviour of low-energy plasma electrolytic oxidation coatings on a magnesium alloy. Journal of Magnesium and Alloys 3, 6 (2018) 229–237.

[84] Rakoch, A. G.; Monakhova, E. P.; Khabibullina, Z. V. et al.: Plasma electrolytic oxidation of AZ31 and AZ91 magnesium alloys: Comparison of coatings formation mechanism. Journal of Magnesium and Alloys 3, 8 (2020) 587–600.

[85] Chaharmahali, R.; Fattah-alhosseini, A.; Babaei, K.: Surface characterization and corrosion behavior of calcium phosphate (Ca-P) base composite layer on Mg and its alloys using plasma electrolytic oxidation (PEO): A review. Journal of Magnesium and Alloys 1, 9 (2021) 21–40.

[86] Jangde, A.; Kumar, S.; Blawert, C.: Evolution of PEO coatings on AM50 magnesium alloy using phosphate-based electrolyte with and without glycerol and its electrochemical characterization. Journal of Magnesium and Alloys 3, 8 (2020) 692–715.

[87] Echeverry-Rendon, M.; Duque, V.; Quintero, D. et al.: Novel coatings obtained by plasma electrolytic oxidation to improve the corrosion resistance of magnesium-based biodegradable implants. Surface and Coatings Technology 354 (2018) 28–37.

[88] Yao, W.; Wu, L.; Wang, J. et al.: Micro-arc oxidation of magnesium alloys: A review. Journal of Materials Science & Technology 118 (2022) 158–180.

[89] Yao, W.; Liang, W.; Huang, G. et al.: Superhydrophobic coatings for corrosion protection of magnesium alloys. Journal of Materials Science & Technology 52 (2020) 100–118.

[90] Guo, J.; Wang, L.; Wang, S. C. et al.: Preparation and performance of a novel multifunctional plasma electrolytic oxidation composite coating formed on magnesium alloy. Journal of Materials Science 8, 44 (2009) 1998–2006.

[91] Wang, L.; Fu, W.; Chen, L.: Evolution of active species and discharge sparks in Na2SiO3 electrolyte during PEO process. Journal of Alloys and Compounds 28, 509 (2011) 7652–7656.

[92] Duan, H.; Du, K.; Yan, C. et al.: Electrochemical corrosion behavior of composite coatings of sealed MAO film on magnesium alloy AZ91D. Electrochimica Acta 14, 51 (2006) 2898–2908.

[93] Sankara Narayanan, T.; Park, I. S.; Lee, M. H.: Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges. Progress in Materials Science 60 (2014) 1–71.

[94] Durdu, S.; Aytaç, A.; Usta, M.: Characterization and corrosion behavior of ceramic coating on magnesium by micro-arc oxidation. Journal of Alloys and Compounds 34, 509 (2011) 8601–8606.

[95] Han, X. G.; Zhu, X. P.; Lei, M. K.: Electrochemical properties of microarc oxidation films on a magnesium alloy modified by high-intensity pulsed ion beam. Surface and Coatings Technology 5, 206 (2011) 874–878.

[96] Mashtalyar, D.; Imshinetsky, I.; Sinebryukhov, S. et al.: Characterization of PEO-coatings on the MA8 magnesium alloy formed in electrolyte containing ZrO2/SiO2 Nanoparticles. Materials Today - Proceedings 11 (2019) 134–138.

[97] Ghasemi, A.; Raja, V. S.; Blawert, C. et al.: Study of the structure and corrosion behavior of PEO coatings on AM50 magnesium alloy by electrochemical impedance spectroscopy. Surface and Coatings Technology 15, 202 (2008) 3513–3518.

[98] Guo, H. F.; An, M. Z.; Huo, H. B. et al.: Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation in alkaline silicate solutions. Applied Surface Science 22, 252 (2006) 7911–7916.

[99] Kennedy, E.; Shivappa; Sriraman et al.: Influence of PEO coatings on mechanical and corrosion properties of Mg-7Y-1Zn alloy. Materials Today - Proceedings 27 (2020) 2236–2238.

[100] Peitao, G.; Mingyang, T.; Chaoyang, Z.: Tribological and corrosion resistance properties of graphite composite coating on AZ31 Mg alloy surface produced by plasma electrolytic oxidation. Surface and Coatings Technology 359 (2019) 197–205.

[101] An, L.; Ma, Y.; Liu, Y. et al.: Effects of additives, voltage and their interactions on PEO coatings formed on magnesium alloys. Surface and Coatings Technology 354 (2018) 226–235.

[102] Hussein, R. O.; Northwood, D. O.; Nie, X.: The effect of processing parameters and substrate composition on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloys. Surface and Coatings Technology 237 (2013) 357–368.

[103] Jiang, J.; Zhou, Q.; Yu, J. et al.: Comparative analysis for corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings on coarse-grained and ultra-fine grained AZ91D Mg alloy. Surface and Coatings Technology 216 (2013) 259–266.

[104] Azarian, N.; Mousavi Khoei, S. M.: Characteristics of a multi-component MgO-based bioceramic coating synthesized in-situ by plasma electrolytic oxidation. Journal of Magnesium and Alloys 5, 9 (2021) 1595–1608.

[105] Yang, X.; Li, M.; Lin, X. et al.: Enhanced in vitro biocompatibility/bioactivity of biodegradable Mg–Zn–Zr alloy by micro-arc oxidation coating contained Mg2SiO4. Surface and Coatings Technology 233 (2013) 65–73.

[106] Echeverry-Rendón, M.; Berrio, L. F.; Robledo, S. M. et al.: Corrosion resistance and biological properties of pure magnesium modified by PEO in alkaline phosphate solutions. Corrosion and Materials Degradation 2, 4 (2023) 196–211.

[107] Hartjen, P.; Wegner, N.; Ahmadi, P. et al.: Toward tailoring the degradation rate of magnesium-based biomaterials for various medical applications: assessing corrosion, cytocompatibility and immunological effects. International Journal of Molecular Sciences 2, 22 (2021) 1–13.

[108] Liang, J.; Srinivasan, P. B.; Blawert, C. et al.: Influence of chloride ion concentration on the electrochemical corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation coated AM50 magnesium alloy. Electrochimica Acta 22, 55 (2010) 6802–6811.

[109] Song, G.; Atrens, A.: Understanding magnesium corrosion -A framework for improved alloy performance. Advanced Engineering Materials 12, 5 (2003) 837–858.

[110] Castellani, C.; Lindtner, R. A.; Hausbrandt, P. et al.: Bone-implant interface strength and osseointegration: Biodegradable magnesium alloy versus standard titanium control. Acta Biomaterialia 1, 7 (2011) 432–440.

[111] Jiang, Q.; Lu, D.; Liu, C. et al.: The Pilling-Bedworth ratio of oxides formed from the precipitated phases in magnesium alloys. Frontiers in Materials 8 (2021) 761052.

[112] Nasr Azadani, M.; Zahedi, A.; Bowoto, O. K. et al.: A review of current challenges and prospects of magnesium and its alloy for bone implant applications. Progress in Biomaterials 1, 11 (2022) 1–26.

[113] Pourbaix, M.: Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. NACE International, Houston, ISBN 0915567989 (1974).

[114] Witte, F.; Kaese, V.; Haferkamp, H. et al.: In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. Biomaterials 17, 26 (2005) 3557–3563.

[115] Makar, G. L.; Kruger, J.: Corrosion of magnesium. International Materials Reviews 3, 38 (1993) 138–153.

[116] Cao, F.; Song, G.-L.; Atrens, A.: Corrosion and passivation of magnesium alloys. Corrosion Science 111 (2016) 835–845.

[117] Jiang, P.; Blawert, C.; Hou, R. et al.: A comprehensive comparison of the corrosion performance, fatigue behavior and mechanical properties of micro-alloyed MgZnCa and MgZnGe alloys. Materials & Design 185 (2020) 108285.

[118] Wei, L.; Gao, Z.: Recent research advances on corrosion mechanism and protection, and novel coating materials of magnesium alloys: A review. RSC Advances 12, 13 (2023) 8427–8463.

[119] Dong, J.; Lin, T.; Shao, H. et al.: Advances in degradation behavior of biomedical magnesium alloys: A review. Journal of Alloys and Compounds 908 (2022) 164600.

[120] Chen, H.; Yuan, B.; Zhao, R. et al.: Evaluation on the corrosion resistance, antibacterial property and osteogenic activity of biodegradable Mg-Ca and Mg-Ca-Zn-Ag alloys. Journal of Magnesium and Alloys 12, 10 (2022) 3380–3396.

[121] Walter, R.; Kannan, M. B.: A mechanistic in vitro study of the microgalvanic degradation of secondary phase particles in magnesium alloys. Journal of Biomedical Materials Research Part A 3, 103 (2015) 990–1000.

[122] Bahmani, A.; Arthanari, S.; Shin, K. S.: Formulation of corrosion rate of magnesium alloys using microstructural parameters. Journal of Magnesium and Alloys 1, 8 (2020) 134–149.

[123] Hagihara, K.; Okubo, M.; Yamasaki, M. et al.: Crystal-orientation-dependent corrosion behaviour of single crystals of a pure Mg and Mg-Al and Mg-Cu solid solutions. Corrosion Science 109 (2016) 68–85.

[124] Pulido-González, N.; Hidalgo-Manrique, P.; García-Rodríguez, S. et al.: Effect of heat treatment on the mechanical and biocorrosion behaviour of two Mg-Zn-Ca alloys. Journal of Magnesium and Alloys 2, 10 (2022) 540–554.

[125] Orlov, D.; Ralston, K. D.; Birbilis, N. et al.: Enhanced corrosion resistance of Mg alloy ZK60 after processing by integrated extrusion and equal channel angular pressing. Acta Materialia 15, 59 (2011) 6176–6186.

[126] Shih, C.-H.; Huang, C.-Y.; Hsiao, T.-H. et al.: The effect of the secondary phases on the corrosion of AZ31B and WE43-T5 Mg alloys. Corrosion Science 211 (2023) 110920.

[127] Bütev Öcal, E.; Esen, Z.; Aydınol, K. et al.: Comparison of the short and long-term degradation behaviors of as-cast pure Mg, AZ91 and WE43 alloys. Materials Chemistry and Physics 241 (2020) 122350.

[128] Jeong, Y. S.; Kim, W. J.: Enhancement of mechanical properties and corrosion resistance of Mg–Ca alloys through microstructural refinement by indirect extrusion. Corrosion Science 82 (2014) 392–403.

[129] Zhao, M.-C.; Liu, M.; Song, G. et al.: Influence of the β-phase morphology on the corrosion of the Mg alloy AZ91. Corrosion Science 7, 50 (2008) 1939–1953.

[130] Lamaka, S. V.; Karavai, O. V.; Bastos, A. C. et al.: Monitoring local spatial distribution of Mg2+, pH and ionic currents. Electrochemistry Communications 2, 10 (2008) 259–262.

[131] Williams, G.; Neil McMurray, H.: Localized corrosion of magnesium in chloride-containing electrolyte studied by a scanning vibrating electrode technique. Journal of the Electrochemical Society 7, 155 (2008) C340.

[132] Ghali, E.; Dietzel, W.; Kainer, K.-U.: General and localized corrosion of magnesium alloys: A critical review. Journal of Materials Engineering and Performance 1, 13 (2004) 7–23.

[133] Song, Y.; Shan, D.; Chen, R. et al.: Corrosion characterization of Mg–8Li alloy in NaCl solution. Corrosion Science 5, 51 (2009) 1087–1094.

[134] Zeng, R.-C.; Yin, Z.-Z.; Chen, X.-B. et al.: Corrosion types of magnesium alloys. In: Borek, W.; Król, M.; Tański, T. (Hrsg.): Magnesium Alloys - Selected Issue. IntechOpen (2018) 29–52.

[135] Feliu, S.; Veleva, L.; García-Galvan, F.: Effect of temperature on the corrosion behavior of biodegradable AZ31B magnesium alloy in ringer's physiological solution. Metals 5, 9 (2019) 591.

[136] Inoue, H.; Sugahara, K.; Yamamoto, A. et al.: Corrosion rate of magnesium and its alloys in buffered chloride solutions. Corrosion Science 3, 44 (2002) 603–610.

[137] Dong, L.; Shen, Z.; Zhang, H. et al.: Effect of unsoluble corrosion products of WE43 alloys in vitro on macrophages. Journal of Biomedical Materials Research Part A 1, 112 (2024) 6–19.

[138] Gonzalez, J.; Hou, R. Q.; Nidadavolu, E. P. S. et al.: Magnesium degradation under physiological conditions - Best practice. Bioactive Materials 2, 3 (2018) 174–185.

[139] Di Mei; Lamaka, S. V.; Lu, X. et al.: Selecting medium for corrosion testing of bioabsorbable magnesium and other metals – A critical review. Corrosion Science 171 (2020) 108722.

[140] Zheng, Y.: Magnesium alloys as degradable biomaterials. CRC Press, Boca Ratón, ISBN 9781466598041 (2016).

[141] Cihova, M.; Schmutz, P.; Schäublin, R. et al.: Biocorrosion zoomed in: Evidence for dealloying of nanometric intermetallic particles in magnesium alloys. Advanced Mmaterials 42, 31 (2019) e1903080.

[142] Esmaily, M.; Svensson, J. E.; Fajardo, S. et al.: Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. Progress in Materials Science 89 (2017) 92–193.

[143] StJohn, D. H.; Qian, M.; Easton, M. A. et al.: Grain refinement of magnesium alloys. Metallurgical and Materials Transactions A 7, 36 (2005) 1669–1679.

[144] Ding, Y.; Wen, C.; Hodgson, P. et al.: Effects of alloying elements on the corrosion behavior and biocompatibility of biodegradable magnesium alloys: A review. Journal of Materials Chemistry B 14, 2 (2014) 1912–1933.

[145] Birbilis, N.; Easton, M. A.; Sudholz, A. D. et al.: On the corrosion of binary magnesium-rare earth alloys. Corrosion Science 3, 51 (2009) 683–689.

[146] Coy, A. E.; Viejo, F.; Skeldon, P. et al.: Susceptibility of rare-earth-magnesium alloys to micro-galvanic corrosion. Corrosion Science 12, 52 (2010) 3896–3906.

[147] Liu, M.; Schmutz, P.; Uggowitzer, P. J. et al.: The influence of yttrium (Y) on the corrosion of Mg–Y binary alloys. Corrosion Science 11, 52 (2010) 3687–3701.

[148] Martin, H. J.; Horstemeyer, M. F.; Wang, P. T.: Comparison of corrosion pitting under immersion and salt-spray environments on an as-cast AE44 magnesium alloy. Corrosion Science 11, 52 (2010) 3624–3638.

[149] Amira, S.; Dubé, D.; Tremblay, R. et al.: Influence of the microstructure on the corrosion behavior of AXJ530 magnesium alloy in 3.5% NaCl solution. Materials Characterization 10, 59 (2008) 1508–1517.

[150] Davenport, A. J.; Padovani, C.; Connolly, B. J. et al.: Synchrotron X-ray microtomography study of the role of Y in corrosion of magnesium alloy WE43. Electrochemical and Solid-State Letters 2, 10 (2007) C5.

[151] Liao, J.; Hotta, M.; Yamamoto, N.: Corrosion behavior of fine-grained AZ31B magnesium alloy. Corrosion Science 61 (2012) 208–214.

[152] Zhang, X.; Zhang, K.; Deng, X. et al.: Corrosion behavior of Mg–Y alloy in NaCl aqueous solution. Progress in Natural Science: Materials International 2, 22 (2012) 169–174.

[153] Leleu, S.; Rives, B.; Causse, N. et al.: Corrosion rate determination of rare-earth Mg alloys in a Na2SO4 solution by electrochemical measurements and inductive coupled plasma-optical emission spectroscopy. Journal of Magnesium and Alloys 1, 7 (2019) 47–57.

[154] Heakal, F. E.-T.; Shehata, O. S.; Tantawy, N. S.: Enhanced corrosion resistance of magnesium alloy AM60 by cerium(III) in chloride solution. Corrosion Science 56 (2012) 86–95.

[155] Leleu, S.; Rives, B.; Bour, J. et al.: On the stability of the oxides film formed on a magnesium alloy containing rare-earth elements. Electrochimica Acta 290 (2018) 586–594.

[156] Song, G.; StJohn, D.: The effect of zirconium grain refinement on the corrosion behaviour of magnesium-rare earth alloy MEZ. Journal of Light Metals 1, 2 (2002) 1–16.

[157] Esmaily, M.; Zeng, Z.; Mortazavi, A. N. et al.: A detailed microstructural and corrosion analysis of magnesium alloy WE43 manufactured by selective laser melting. Additive Manufacturing 35 (2020) 101321.

[158] Feng, B.; Liu, G.; Yang, P. et al.: Different role of second phase in the micro-galvanic corrosion of WE43 Mg alloy in NaCl and Na2SO4 solution. Journal of Magnesium and Alloys 6, 10 (2022) 1598–1608.

[159] Ascencio, M.; Pekguleryuz, M.; Omanovic, S.: An investigation of the corrosion mechanisms of WE43 Mg alloy in a modified simulated body fluid solution: The influence of immersion time. Corrosion Science 87 (2014) 489–503.

[160] Rad, H. R. B.; Idris, M. H.; Kadir, M. R. A. et al.: Microstructure analysis and corrosion behavior of biodegradable Mg–Ca implant alloys. Materials & Design 33 (2012) 88–97.

[161] Mohedano, M.; Luthringer, B.; Mingo, B. et al.: Bioactive plasma electrolytic oxidation coatings on Mg-Ca alloy to control degradation behaviour. Surface and Coatings Technology 315 (2017) 454–467.

[162] Kondoh, K.; Takei, R.; Kariya, S. et al.: Local galvanic corrosion analysis on cast Mg-Ca binary alloy using scanning Kelvin probe force microscopy. Materials Letters 319 (2022) 132266.

[163] Makkar, P.; Sarkar, S. K.; Padalhin, A. R. et al.: In vitro and in vivo assessment of biomedical Mg-Ca alloys for bone implant applications. Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials 3, 16 (2018) 126–136.

[164] Wan, Y.; Xiong, G.; Luo, H. et al.: Preparation and characterization of a new biomedical magnesium–calcium alloy. Materials & Design 10, 29 (2008) 2034–2037.

[165] Kirkland, N. T.; Birbilis, N.; Walker, J. et al.: In-vitro dissolution of magnesium-calcium binary alloys: clarifying the unique role of calcium additions in bioresorbable magnesium implant alloys. Journal of Biomedical Materials Research Part B 1, 95 (2010) 91–100.

[166] Seong, J. W.; Kim, W. J.: Mg-Ca binary alloy sheets with Ca contents of ≤1 wt.% with high corrosion resistance and high toughness. Corrosion Science 98 (2015) 372–381.

[167] Xie, Z.-R.; Zhang, C.; Pan, H.-C. et al.: Microstructures and bio-corrosion resistances of as-extruded Mg–Ca alloys with ultra-fine grain size. Rare Metals 2, 42 (2023) 680–687.

[168] Okamoto, H.: Comment on Mg-Zn (magnesium-zinc). Journal of Phase Equilibria 1, 15 (1994) 129–130.

[169] Song, Y.; Han, E.-H.; Shan, D. et al.: The effect of Zn concentration on the corrosion behavior of Mg–xZn alloys. Corrosion Science 65 (2012) 322–330.

[170] Lu, Y.; Bradshaw, A. R.; Chiu, Y. L. et al.: The role of β1′ precipitates in the biocorrosion performance of Mg–3Zn in simulated body fluid. Journal of Alloys and Compounds 614 (2014) 345–352.

[171] Larionova, T. V.; Park, W.-W.; You, B.-S.: A ternary phase observed in rapidly solidified Mg–Ca–Zn alloys. Scripta Materialia 1, 45 (2001) 7–12.

[172] Istrate, B.; Munteanu, C.; Bălțatu, M.-S. et al.: Microstructural and electrochemical influence of Zn in MgCaZn biodegradable alloys. Materials 6, 16 (2023) 2487.

[173] Cihova, M.; Martinelli, E.; Schmutz, P. et al.: The role of zinc in the biocorrosion behavior of resorbable Mg–Zn–Ca alloys. Acta Biomaterialia 100 (2019) 398–414.

[174] Xu, C.; Wang, J.; Chen, C. et al.: Initial micro-galvanic corrosion behavior between Mg2Ca and α-Mg via quasi-in situ SEM approach and first-principles calculation. Journal of Magnesium and Alloys 3, 11 (2023) 958–965.

[175] Moreno, L.; Matykina, E.; Yasakau, K. A. et al.: As-cast and extruded Mg Zn Ca systems for biodegradable implants: Characterization and corrosion behavior. Journal of Magnesium and Alloys 3, 11 (2023) 1102–1120.

[176] Zander, D.; Zumdick, N. A.: Influence of Ca and Zn on the microstructure and corrosion of biodegradable Mg–Ca–Zn alloys. Corrosion Science 93 (2015) 222–233.

[177] Vinogradov, A.; Merson, E.; Myagkikh, P. et al.: Attaining high functional performance in biodegradable Mg-alloys: An overview of challenges and prospects for the Mg-Zn-Ca system. Materials 3, 16 (2023) 1324.

[178] Fischerauer, S. F.; Kraus, T.; Wu, X. et al.: In vivo degradation performance of micro-arc-oxidized magnesium implants: A micro-CT study in rats. Acta Biomaterialia 2, 9 (2013) 5411–5420.

[179] Moreno, L.; Mohedano, M.; Arrabal, R. et al.: Development and screening of (Ca-P-Si-F)-PEO coatings for biodegradability control of Mg-Zn-Ca alloys. Journal of Magnesium and Alloys 8, 10 (2022) 2220–2237.

[180] Farshid, S.; Kharaziha, M.; Atapour, M.: A self-healing and bioactive coating based on duplex plasma electrolytic oxidation/polydopamine on AZ91 alloy for bone implants. Journal of Magnesium and Alloys 2, 11 (2023) 592–606.

[181] Espiritu, J.; Sefa, S.; Ćwieka, H. et al.: Detailing the influence of PEO-coated biodegradable Mg-based implants on the lacuno-canalicular network in sheep bone: A pilot study. Bioactive Materials 26 (2023) 14–23.

[182] Zhang, J.; Jiang, Y.; Shang, Z. et al.: Biodegradable metals for bone defect repair: A systematic review and meta-analysis based on animal studies. Bioactive Materials 11, 6 (2021) 4027–4052.

[183] Di Mei; Lamaka, S. V.; Feiler, C. et al.: The effect of small-molecule bio-relevant organic components at low concentration on the corrosion of commercially pure Mg and Mg-0.8Ca alloy: An overall perspective. Corrosion Science 153 (2019) 258–271.

[184] Xue, D.; Yun, Y.; Tan, Z. et al.: In vivo and in vitro degradation behavior of magnesium alloys as biomaterials. Journal of Materials Science & Technology 3, 28 (2012) 261–267.

[185] Johnston, S.; Shi, Z.; Venezuela, J. et al.: Investigating Mg biocorrosion in vitro: Lessons learned and recommendations. JOM 4, 71 (2019) 1406–1413.

[186] Agha, N. A.; Liu, Z.; Feyerabend, F. et al.: The effect of osteoblasts on the surface oxidation processes of biodegradable Mg and Mg-Ag alloys studied by synchrotron IR microspectroscopy. Materials Science & Engineering C 91 (2018) 659–668.

[187] Jia, G.; Zhou, M.; Huang, Y. et al.: Effects of dynamic flow rates on degradation deposition behavior of Mg scaffold. Journal of Magnesium and Alloys 6, 11 (2023) 2054–2060.

[188] Jung, O.; Porchetta, D.; Schroeder, M.-L. et al.: In vivo simulation of magnesium degradability using a new fluid dynamic bench testing approach. International Journal of Molecular Sciences 19, 20 (2019) 4859.

[189] Zeller-Plumhoff, B.; Helmholz, H.; Feyerabend, F. et al.: Quantitative characterization of degradation processes in situ by means of a bioreactor coupled flow chamber under physiological conditions using time-lapse SRμCT. Materials and Corrosion 3, 69 (2018) 298–306.

[190] Hou, R.; Feyerabend, F.; Helmholz, H. et al.: Effects of proteins on magnesium degradation - static vs. dynamic conditions. Journal of Magnesium and Alloys 4, 11 (2023) 1332–1342.

[191] Kirkland, N. T.; Birbilis, N.; Staiger, M. P.: Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: a critical review of current methodologies and their limitations. Acta Biomaterialia 3, 8 (2012) 925–936.

[192] Klein, M.; Buhr, P.; Walther, F.: Microstructure-based assessment of the corrosion fatigue behavior of the creep-resistant DieMag422 and AE42 magnesium alloys. Solid State Phenomena 258 (2016) 530–533.

[193] Curioni, M.: The behaviour of magnesium during free corrosion and potentiodynamic polarization investigated by real-time hydrogen measurement and optical imaging. Electrochimica Acta 120 (2014) 284–292.

[194] Yamamoto, A.; Hiromoto, S.: Effect of inorganic salts, amino acids and proteins on the degradation of pure magnesium in vitro. Materials Science & Engineering C 5, 29 (2009) 1559–1568.

[195] Tostmann, K.-H.: Korrosion. Ursachen und Vermeidung. Wiley-VCH, Weinheim, ISBN 9783527603312 (2001).

[196] Birbilis, N.; King, A. D.; Thomas, S. et al.: Evidence for enhanced catalytic activity of magnesium arising from anodic dissolution. Electrochimica Acta 132 (2014) 277–283.

[197] Frankel, G. S.; Fajardo, S.; Lynch, B. M.: Introductory lecture on corrosion chemistry: a focus on anodic hydrogen evolution on Al and Mg. Faraday Discussions 180 (2015) 11–33.

[198] Cain, T. W.; Gonzalez-Afanador, I.; Birbilis, N. et al.: The role of surface films and dissolution products on the negative difference effect for magnesium: Comparison of Cl − versus Cl − free solutions. Journal of the Electrochemical Society 6, 164 (2017) C300-C311.

[199] Song, G.; Atrens, A.: Understanding magnesium corrosion - A framework for improved alloy performance. Advanced Engineering Materials 12, 5 (2003) 837–858.

[200] Fajardo, S.; Frankel, G. S.: Effect of impurities on the enhanced catalytic activity for hydrogen evolution in high purity magnesium. Electrochimica Acta 165 (2015) 255–267.

[201] Huang, J.; Song, G.-L.; Zhu, Y. et al.: The anodically polarized Mg surface products and accelerated hydrogen evolution. Journal of Magnesium and Alloys 1, 11 (2023) 230–248.

[202] Shi, Z.; Jia, J. X.; Atrens, A.: Galvanostatic anodic polarisation curves and galvanic corrosion of high purity Mg in 3.5% NaCl saturated with Mg(OH)2. Corrosion Science 60 (2012) 296–308.

[203] Shi, Z.; Jia, J. X.; Atrens, A.: Galvanostatic anodic polarisation of WE43. Journal of Magnesium and Alloys 3, 2 (2014) 197–202.

[204] Samaniego, A.; Birbilis, N.; Xia, X. et al.: Hydrogen evolution during anodic polarization of Mg alloyed with Li, Ca, or Fe. Corrosion 2, 71 (2015) 224–233.

[205] Klein, M.; Frieling, G.; Walther, F.: Corrosion fatigue assessment of creep-resistant magnesium alloys DieMag422 and AE42. Engineering Fracture Mechanics 185 (2017) 33–45.

[206] Klein, M.; Walther, F.: Electrochemical-controlled characterization of the corrosion fatigue behavior of creep-resistant magnesium alloys DieMag422 and AE42. Procedia Engineering 160 (2016) 158–166.

[207] Norm DIN 50100: Schwingfestigkeitsversuch – Durchführung und Auswertung von zyklischen Versuchen mit konstanter Lastamplitude für metallische Werkstoffproben und Bauteile. Beuth Verlag GmbH, Berlin (2016).

[208] Christ, H.-J. (Hrsg.): Ermüdungsverhalten metallischer Werkstoffe. Wiley-VCH, Weinheim, ISBN 3527313400 (2009).

[209] Bergmann, W.: Werkstofftechnik. Grundlagen und Anwendung. Hanser, München, ISBN 9783446435360 (2013).

[210] Friedrich, H. E.; Mordike, B. L.: Magnesium technology. Metallurgy, design data, applications. Springer, Berlin, New York, ISBN 9783540205999 (2006).

[211] Bargel, H.-J.: Werkstoffkunde. Springer Vieweg, Berlin, ISBN 978-3-642-17716-3 (2012).

[212] Jiang, J.; Geng, X.; Zhang, X.: Stress corrosion cracking of magnesium alloys: A review. Journal of Magnesium and Alloys 6, 11 (2023) 1906–1930.

[213] Jafari, S.; Singh Raman, R. K.; Davies, C. H.: Corrosion fatigue of a magnesium alloy in modified simulated body fluid. Engineering Fracture Mechanics 137 (2015) 2–11.

[214] Bhuiyan, M.; Mutoh, Y.; Murai, T. et al.: Corrosion fatigue behavior of extruded magnesium alloy AZ61 under three different corrosive environments. International Journal of Fatigue10-11, 30 (2008) 1756–1765.

[215] Yang, F.; Lv, F.; Yang, X. M. et al.: Enhanced very high cycle fatigue performance of extruded Mg–12Gd–3Y–0.5Zr magnesium alloy. Materials Science & Engineering A 6, 528 (2011) 2231–2238.

[216] Zhao, J.; Gao, L.-L.; Gao, H. et al.: Biodegradable behaviour and fatigue life of ZEK100 magnesium alloy in simulated physiological environment. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures 8, 38 (2015) 904–913.

[217] Ding, R.; Sun, K.; Hu, J. et al.: Effects of orientation on fatigue behaviors of ZK60 magnesium alloy pre-corroded in PBS. Journal of Materials Research and Technology 28 (2024) 4815–4829.

[218] Li, X.; Chu, C.; Chu, P. K.: Effects of external stress on biodegradable orthopedic materials: A review. Bioactive Materials 1, 1 (2016) 77–84.

[219] Hu, W.; Huang, W.; Sun, Y. et al.: Influence of load frequency and corrosive environments on fatigue behavior of as-extruded Mg–Zn–Zr–Nd alloy. Journal of Materials Research and Technology 22 (2023) 2627–2640.

[220] Liu, G.; Han, J.; Li, Y. et al.: Effects of inorganic ions, organic particles, blood cells, and cyclic loading on in vitro corrosion of Mg Al alloys. Journal of Magnesium and Alloys 7, 11 (2023) 2429–2441.

[221] Song, R. G.; Blawert, C.; Dietzel, W. et al.: A study on stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of AZ31 magnesium alloy. Materials Science & Engineering A1-2, 399 (2005) 308–317.

[222] Baláž, P.: Mechanical activation in hydrometallurgy. International Journal of Mineral Processing 1, 72 (2003) 341–354.

[223] Han, L.; Zhang, Z.; Dai, J. et al.: The influence of alternating cyclic dynamic loads with different low frequencies on the bio-corrosion behaviors of AZ31B magnesium alloy in vitro. Bioactive Materials 7 (2022) 263–274.

[224] Linderov, M.; Brilevsky, A.; Merson, D. et al.: On the corrosion fatigue of magnesium alloys aimed at biomedical applications: New insights from the influence of testing frequency and surface modification of the alloy ZK60. Materials 2, 15 (2022) 567.

[225] Woodtli, J.; Kieselbach, R.: Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking. Engineering Failure Analysis 6, 7 (2000) 427–450.

[226] Zhou, L. F.; Liu, Z. Y.; Wu, W. et al.: Stress corrosion cracking behavior of ZK60 magnesium alloy under different conditions. International Journal of Hydrogen Energy 41, 42 (2017) 26162–26174.

[227] Tuchscheerer, F.; Krüger, L.: Hydrogen-induced embrittlement of fine-grained twin-roll cast AZ31 in distilled water and NaCl solutions. Journal of Materials Science 14, 50 (2015) 5104–5113.

[228] Merson, E.; Poluyanov, V.; Myagkikh, P. et al.: On the role of pre-exposure time and corrosion products in stress-corrosion cracking of ZK60 and AZ31 magnesium alloys. Materials Science & Engineering A 806 (2021) 140876.

[229] Lynch, S. P.: Hydrogen embrittlement (HE) phenomena and mechanisms. In: Raja, V. S.; Shoji, T. (Hrsg.): Stress corrosion cracking. Philadelphia, PA, Woodhead Pub (2011) 90–130.

[230] Hu, J.; Liu, Z.; Ning, Z. et al.: Effects of orientation on the fatigue crack growth behaviors of the ZK60 magnesium alloy in air and PBS. Journal of Magnesium and Alloys (2022) 1–14.

[231] Liu, M.; Wang, J.; Zhu, S. et al.: Corrosion fatigue of the extruded Mg–Zn–Y–Nd alloy in simulated body fluid. Journal of Magnesium and Alloys 1, 8 (2020) 231–240.

[232] Jafari, S.; Raman, R. K. S.; Davies, C. H. J. et al.: Stress corrosion cracking and corrosion fatigue characterisation of MgZn1Ca0.3 (ZX10) in a simulated physiological environment. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials 65 (2017) 634–643.

[233] Gu, X. N.; Zhou, W. R.; Zheng, Y. F. et al.: Corrosion fatigue behaviors of two biomedical Mg alloys - AZ91D and WE43 - In simulated body fluid. Acta Biomaterialia 12, 6 (2010) 4605–4613.

[234] Linderov, M.; Vasilev, E.; Merson, D. et al.: Corrosion fatigue of fine grain Mg-Zn-Zr and Mg-Y-Zn alloys. Metals 1, 8 (2018) 20.

[235] Yin, S. M.; Yang, F.; Yang, X. M. et al.: The role of twinning–detwinning on fatigue fracture morphology of Mg–3%Al–1%Zn alloy. Materials Science & Engineering A1-2, 494 (2008) 397–400.

[236] Agarwal, S.; Curtin, J.; Duffy, B. et al.: Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications. Materials Science & Engineering C 68 (2016) 948–963.

[237] Bian, D.; Zhou, W.; Liu, Y. et al.: Fatigue behaviors of HP-Mg, Mg-Ca and Mg-Zn-Ca biodegradable metals in air and simulated body fluid. Acta Biomaterialia 41 (2016) 351–360.

[238] Gao, Y.; Yerokhin, A.; Matthews, A.: Mechanical behaviour of cp-magnesium with duplex hydroxyapatite and PEO coatings. Materials Science & Engineering C 49 (2015) 190–200.

[239] Di Egidio, G.; Tonelli, L.; Morri, A. et al.: Influence of anodizing by electro-chemical oxidation on fatigue and wear resistance of the EV31A-T6 cast magnesium alloy. Coatings 1, 13 (2023) 62.

[240] Choi, K.; Kang, S.; Kang, H.: Fatigue behavior of an AM50 die-casting alloy anodized by plasma electrolytic oxidation. Materials 24, 14 (2021) 7795.

[241] Ceschini, L.; Morri, A.; Angelini, V. et al.: Fatigue behavior of the rare earth rich EV31A Mg alloy: Influence of plasma electrolytic oxidation. Metals 6, 7 (2017) 212.

[242] Morri, A.; Ceschini, L.; Martini, C. et al.: Influence of plasma electrolytic oxidation on fatigue behaviour of ZK60A-T5 magnesium alloy. Coatings 12, 10 (2020) 1180.

[243] Němcová, A.; Skeldon, P.; Thompson, G. E. et al.: Influence of plasma electrolytic oxidation on fatigue performance of AZ61 magnesium alloy. Corrosion Science 82 (2014) 58–66.

[244] He, X.; Liang, H.; Yan, Z. et al.: Stress corrosion cracking behavior of micro-arc oxidized AZ31 alloy. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science 8, 234 (2020) 1640–1652.

[245] Bala Srinivasan, P.; Blawert, C.; Dietzel, W.: Effect of plasma electrolytic oxidation coating on the stress corrosion cracking behaviour of wrought AZ61 magnesium alloy. Corrosion Science 8, 50 (2008) 2415–2418.

[246] van Gaalen, K.; Gremse, F.; Benn, F. et al.: Automated ex-situ detection of pitting corrosion and its effect on the mechanical integrity of rare earth magnesium alloy - WE43. Bioactive Materials 8 (2022) 545–558.

[247] Martin, H. J.; Horstemeyer, M. F.; Wang, P. T.: Structure–property quantification of corrosion pitting under immersion and salt-spray environments on an extruded AZ61 magnesium alloy. Corrosion Science 4, 53 (2011) 1348–1361.

[248] Norm ASTM G46-21: Guide for examination and evaluation of pitting corrosion. ASTM International, West Conshohocken, PA, ISBN (2021).

[249] Maier, P.; Bechly, M.; Mendis, C. et al.: Precipitation hardening on mechanical and corrosion properties of extruded Mg10Gd modified with Nd and La. Metals 8, 8 (2018) 640.

[250] Clausius, B.; Wegner, N.; Jeyavalan, S. et al.: Influence of corrosion extent on residual tensile strength and corrosion fatigue properties of an Mg−Y−Nd alloy characterized by μCT. In: Barela, S.; Leonard, A.; Maier, P. et al. (Hrsg.): Magnesium Technology 2023. Cham, Springer Nature Switzerland (2023) 95–98.

[251] Abd El-Rehim, S. S.; Hamed, E.; Shaltot, A. M. et al.: Pitting corrosion of zinc in Na 2 S 2 O 3 solutions. Part I - Polarization studies and morphology of pitting. Zeitschrift für Physikalische Chemie 1, 226 (2012) 59–83.

[252] Murakami, Y.; Endo, M.: Effects of hardness and crack geometries on Kth of small crack emanting from small defects. Mechanical Engineering Publications (1986) 275–293.

[253] Murakami, Y.: Material defects as the basis of fatigue design. International Journal of Fatigue 41 (2012) 2–10.

[254] Nadot, Y.: Fatigue from defect: Influence of size, type, position, morphology and loading. International Journal of Fatigue 154 (2022) 106531.

[255] Åman, M.; Wada, K.; Matsunaga, H. et al.: The influence of interacting small defects on the fatigue limits of a pure iron and a bearing steel. International Journal of Fatigue 135 (2020) 105560.

[256] Santus, C.; Romanelli, L.; Bertini, L. et al.: Resonant Fatigue Tests on Polished Drill Pipe Specimens. Machines 5, 12 (2024) 314.

[257] Morgado, T.; Paulo, D.; Velhinho, A. et al.: Fatigue limit prediction models of 6060 aluminium extruded alloy. Procedia Structural Integrity 42 (2022) 1545–1551.

[258] Dang, L.; He, X.; Tang, D. et al.: A fatigue life prediction approach for laser-directed energy deposition titanium alloys by using support vector regression based on pore-induced failures. International Journal of Fatigue 159 (2022) 106748.

[259] Nan, Z.; Ishihara, S.; Goshima, T.: Corrosion fatigue behavior of extruded magnesium alloy AZ31 in sodium chloride solution. International Journal of Fatigue 7, 30 (2008) 1181–1188.

[260] Norm DIN EN ISO 17475: Korrosion von Metallen und Legierungen - Elektrochemische Prüfverfahren - Leitfaden für die Durchführung potentiostatischer und potentiodynamischer Polarisationsmessungen. Beuth Verlag GmbH, Berlin (2008).

[261] Vergin, J.: Etablierung eines Prüfstands zur Validierung einer In-vitro-Kurzzeit-Prüfmethode zur Bewertung des Degradationsverhaltens von bioresorbierbaren Magnesiumsystemen. Fachwissenschaftliche Projektarbeit, Lehrstuhl für Werkstoffprüftechnik, Technische Universität Dortmund, 2022.

[262] Holland, C. K.; Brown, J. M.; Scoutt, L. M. et al.: Lower extremity volumetric arterial blood flow in normal subjects. Ultrasound in Medicine & Biology 8, 24 (1998) 1079–1086.

[263] Wegner, N.; Walther, F.: Assessment of galvanostatic anodic polarization to accelerate the corrosion of the bioresorbable magnesium alloy WE43. Applied Sciences 5, 11 (2021) 2128.

[264] Bazhenov, V. E.; Li, A. V.; Komissarov, A. A. et al.: Microstructure and mechanical and corrosion properties of hot-extruded Mg–Zn–Ca–(Mn) biodegradable alloys. Journal of Magnesium and Alloys 4, 9 (2021) 1428–1442.

[265] Zhao, M.-C.; Liu, M.; Song, G.-L. et al.: Influence of pH and chloride ion concentration on the corrosion of Mg alloy ZE41. Corrosion Science 11, 50 (2008) 3168–3178.

[266] Hampp, C.; Angrisani, N.; Reifenrath, J. et al.: Evaluation of the biocompatibility of two magnesium alloys as degradable implant materials in comparison to titanium as non-resorbable material in the rabbit. Materials Science & Engineering C 1, 33 (2013) 317–326.

[267] Wegner, N.; Vergin, J.; Walther, F.: Electrochemical short-time testing method for simulating the degradation behavior of magnesium-based biomaterials. Metals 4, 12 (2022) 591.

[268] Norm DIN EN ISO 7500-1: Metallische Werkstoffe - Kalibrierung und Überprüfung von statischen einachsigen Prüfmaschinen - Teil 1: Zug- und Druckprüfmaschinen - Kalibrierung und Überprüfung der Kraftmesseinrichtung. Beuth Verlag GmbH, Berlin (2018).

[269] Norm DIN EN ISO 9513: Metallische Werkstoffe - Kalibrierung von Längenänderungs-Messeinrichtungen für die Prüfung mit einachsiger Beanspruchung. Beuth Verlag GmbH, Berlin (2013).

[270] Ebel-Wolf, B.; Walther, F.; Eifler, D.: Microstructure and cyclic deformation behaviour of the magnesium die-cast alloy AZ91D hp. Materials Testing 7, 47 (2005) 462–467.

[271] Böswirth, L.; Bschorer, S.: Strömung kompressibler Fluide. In: Böswirth (Hrsg.): Technische Strömungslehre. Wiesbaden, Vieweg+Teubner Verlag (2012) 266–292.

[272] Norm DIN EN ISO 643: Stahl - Mikrophotographische Bestimmung der erkennbaren Korngröße. Beuth Verlag GmbH, Berlin (2020).

[273] Melitz, W.; Shen, J.; Kummel, A. C. et al.: Kelvin probe force microscopy and its application. Surface Science Reports 1, 66 (2011) 1–27.

[274] Ardebili, H.; Zhang, J.; Pecht, M.: Encapsulation technologies for electronic applications. William Andrew, Oxford, United Kingdom, ISBN 9780128119792 (2019).

[275] Kohl, D.; Mesquida, P.; Schitter, G.: Quantitative AC - Kelvin Probe Force Microscopy. Microelectronic Engineering 176 (2017) 28–32.

[276] Sugawara, Y.; Miyazaki, M.; Li, Y. J.: Surface potential measurement by heterodyne frequency modulation Kelvin probe force microscopy in MHz range. Journal of Physics Communications 7, 4 (2020) 75015.

[277] Robinson, J. W.; Frame, E. M. S.; Frame, G. M.: Undergraduate instrumental analysis. M. Dekker, New York, ISBN 9780849306501 (2005).

[278] Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. et al.: Spectrometric identification of organic compounds. John Wiley & Sons, Hoboken, N.J., ISBN 0471429139 (2005).

[279] Griffiths, P.; Haseth, J. A. de: Fourier transform infrared spectrometry. John Wiley & Sons, New York, NY, ISBN 9780470106297 (2007).

[280] Barati Darband, G.; Aliofkhazraei, M.; Hamghalam, P. et al.: Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications. Journal of Magnesium and Alloys 1, 5 (2017) 74–132.

[281] Jiang, P.; Blawert, C.; Zheludkevich, M. L.: The corrosion performance and mechanical properties of Mg-Zn based alloys - A review. Corrosion and Materials Degradation 2, 1 (2020) 7.

[282] Ding, P.; Liu, Y.; He, X. et al.: In vitro and in vivo biocompatibility of Mg-Zn-Ca alloy operative clip. Bioactive Materials 4 (2019) 236–244.

[283] Wegner, N.; Donnerbauer, K.; Hempel, L. et al.: In vitro short-time testing method for evaluating the long-time corrosion fatigue strength of biomedical magnesium alloys. Fatigue 2024, Proceedings of the 9th Engineering Integrity Society International Conference on Durability and Fatigue (2024) 461–472.

[284] Wegner, N.; Koch, A.; Walther, F.: Defect-based assessment of mechanical and corrosive loads on the capability of light metal structures. Fatigue 2024, Proceedings of the 9th Engineering Integrity Society International Conference on Durability and Fatigue (2024) 539–550.

[285] Wegner, N.; Vergin, J.; Walther, F.: Effect of galvanostatic anodic polarization on hydrogen evolution rate and residual fatigue strength of Mg alloys for implant use. Procedia Structural Integrity 51 (2023) 122–128.

[286] Kree, V.; Bohlen, J.; Letzig, D. et al.: Metallographische Gefügeuntersuchungen von Magnesiumlegierungen / The metallographical examination of magnesium alloys. Practical Metallography 5, 41 (2004) 233–246.

[287] Bürgel, R.; Maier, H. J.; Niendorf, T.: Gefügestabilität. In: Maier, H. J.; Niendorf, T.; Bürgel, R. (Hrsg.): Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik. Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen. Wiesbaden, Springer Fachmedien Wiesbaden (2015) 37–81.

[288] Zumdick, N. A.; Jauer, L.; Kersting, L. C. et al.: Additive manufactured WE43 magnesium: A comparative study of the microstructure and mechanical properties with those of powder extruded and as-cast WE43. Materials Characterization 147 (2019) 384–397.

[289] Nachtsheim, J.; Ma, S.; Burja, J. et al.: In vitro evaluation of stress corrosion cracking susceptibility of PEO-coated rare-earth magnesium alloy WE43. Surface and Coatings Technology 477 (2024) 130391.

[290] Bian, D.; Chu, X.; Xiao, J. et al.: Design of single-phased magnesium alloys with typically high solubility rare earth elements for biomedical applications: Concept and proof. Bioactive Materials 22 (2023) 180–200.

[291] Rokhlin, L. L.: Dependence of the rare earth metal solubility in solid magnesium on its atomic number. Journal of Phase Equilibria 2, 19 (1998) 142–145.

[292] Cano-Castillo, G.; Victoria-Hernández, J.; Bohlen, J. et al.: Effect of Ca and Nd on the microstructural development during dynamic and static recrystallization of indirectly extruded Mg–Zn based alloys. Materials Science & Engineering A 793 (2020) 139527.

[293] Schäublin, R. E.; Becker, M.; Cihova, M. et al.: Precipitation in lean Mg–Zn–Ca alloys. Acta Materialia 239 (2022) 118223.

[294] Zhang, Y.; Feng, X.; Huang, Q. et al.: Effect of the microstructure parameters on the corrosion characteristics of Mg-Zn-Ca alloy with columnar structure. Journal of Magnesium and Alloys 5, 11 (2023) 1709–1720.

[295] Zhang, S.; Tang, C.; Feng, J. et al.: The in vivo and in vitro corrosion behavior of MgO/Mg-Zn-Ca composite with different Zn/Ca ratio. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology 11 (2023) 1222722.

[296] Mraied, H.; Wang, W.; Cai, W.: Influence of chemical heterogeneity and microstructure on the corrosion resistance of biodegradable WE43 magnesium alloys. Journal of Materials Chemistry B 41, 7 (2019) 6399–6411.

[297] Arrabal, R.; Matykina, E.; Viejo, F. et al.: Corrosion resistance of WE43 and AZ91D magnesium alloys with phosphate PEO coatings. Corrosion Science 6, 50 (2008) 1744–1752.

[298] Lin-Vien, D.: The handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules. Academic Press, San Diego, ISBN 0124511600 (2006).

[299] Pokharel, D. B.; Liping, W.; Dong, J. et al.: Effect of D-fructose on the in-vitro corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid. Journal of Materials Science & Technology 66 (2021) 202–212.

[300] Ascencio, M.; Pekguleryuz, M.; Omanovic, S.: Corrosion behaviour of polypyrrole-coated WE43 Mg alloy in a modified simulated body fluid solution. Corrosion Science 133 (2018) 261–275.

[301] Nachtsheim, J.; Ma, S.; Burja, J. et al.: Tuning the long-term corrosion behaviour of biodegradable WE43 magnesium alloy by PEO coating. Surface and Coatings Technology 474 (2023) 130115.

[302] Daavari, M.; Atapour, M.; Mohedano, M. et al.: Quasi-in vivo corrosion behavior of AZ31B Mg alloy with hybrid MWCNTs-PEO/PCL based coatings. Journal of Magnesium and Alloys 11, 10 (2022) 3217–3233.

[303] Cura, F.; Curti, G.; Sesana, R.: A new iteration method for the thermographic determination of fatigue limit in steels. International Journal of Fatigue 4, 27 (2005) 453–459.

[304] Ebel-Wolf, B.; Walther, F.; Eifler, D.: Influence of elevated temperatures on the cyclic deformation behaviour of the magnesium die-cast alloys AZ91D and MRI 230D. Materials Science & Engineering A1-2, 486 (2008) 634–640.

[305] Němcová, A.; Skeldon, P.; Thompson, G. E. et al.: Influence of plasma electrolytic oxidation on fatigue performance of AZ61 magnesium alloy. Corrosion Science 82 (2014) 58–66.

[306] Aghion, E.; Gueta, Y.; Moscovitch, N. et al.: Effect of yttrium additions on the properties of grain-refined Mg–3%Nd alloy. Journal of Materials Science 14, 43 (2008) 4870–4875.

[307] Kulyasova, O. B.; Khudododova, G. D.; Dyakonov, G. S. et al.: Effect of microstructure refinement on the corrosion behavior of the bioresorbable Mg-1Zn-0.2Ca and Mg-1Ca alloys. Materials 19, 15 (2022) 6749.

[308] Hofstetter, J.: Development of high-strength low-alloy (HSLA) magnesium alloys for biomedical application. Dissertation, ETH Zurich, 2015.

[309] Millán-Ramos, B.; Morquecho-Marín, D.; Silva-Bermudez, P. et al.: Degradation behavior and mechanical integrity of a Mg-0.7Zn-0.6Ca (wt.%) alloy: Effect of grain sizes and crystallographic texture. Materials 9, 15 (2022) 3142.

[310] Hassan, S. F.; Islam, M. T.; Saheb, N. et al.: Magnesium for implants: A review on the effect of alloying elements on biocompatibility and properties. Materials 16, 15 (2022) 1–44.

[311] Tsushida, M.; Toda, K.; Kitahara, H. et al.: Fatigue fracture behavior of Mg-Zn-Y alloys. Materials Science Forum 561-565 (2007) 267–270.

[312] Klein, M.: Mikrostrukturbasierte Bewertung des Korrosionsermüdungsverhaltens der Magnesiumlegierungen DieMag422 und AE42. Springer Vieweg Wiesbaden, Wiesbaden, ISBN 978-3-658-25309-7 (2019).

[313] Han, L.; Zhang, Z.; Dai, J. et al.: In vitro bio-corrosion behaviors of biodegradable AZ31B magnesium alloy under static stresses of different forms and magnitudes. Journal of Magnesium and Alloys 3, 11 (2023) 1043–1056.

[314] Martinez Sanchez, A. H.; Luthringer, B. J. C.; Feyerabend, F. et al.: Mg and Mg alloys: how comparable are in vitro and in vivo corrosion rates? A review. Acta Biomaterialia 13 (2015) 16–31.

[315] Taylor, D.: Fatigue of bone and bones: An analysis based on stressed volume. Journal of Orthopaedic Research: Official Publication of the Orthopaedic Research Society 2, 16 (1998) 163–169.

Publikationen und Präsentationen

Im Themenbereich dieser Dissertation wurden vom Autor folgende Publikationen vorveröffentlicht:

- Wegner, N.; Koch, A.; Walther, F.: Defect-based assessment of mechanical and corrosive loads on the capability of light metal structures. Fatigue 2024, Proceedings of the 9th Engineering Integrity Society International Conference on Durability and Fatigue (2024) 539-550.
- Wegner, N.; Donnerbauer, K.; Hempel, L.; Walther, F.: *In vitro* short-time testing method for evaluating the long-time corrosion fatigue strength of biomedical magnesium alloys. Fatigue 2024, Proceedings of the 9th Engineering Integrity Society International Conference on Durability and Fatigue (2024) 461-472.
- Wegner, N.; Vergin, J.; Walther, F.: Effect of galvanostatic anodic polarization on hydrogen evolution rate and residual fatigue strength of Mg alloys for implant use. Procedia Structural Integrity 51 (2023) 122-128.
- Wegner, N.; Vergin, J.; Walther, F.: Electrochemical short-time testing method for simulating the degradation behavior of magnesium-based biomaterials. Metals 12 (4), (2022) 591, 1-16.
- Wegner, N.; Walther, F.: Assessment of galvanostatic anodic polarization to accelerate the corrosion of the bioresorbable magnesium alloy WE43. Applied Sciences 11 (2021) 2128, 1-15.
- Hartjen, P.; Wegner, N.; Ahmadi, P.; Matthies, L.; Nada, O.; Fuest, S.; Yan, M.; Knipfer, C.; Gosau, M.; Walther, F.; Smeets, R.: Toward tailoring the degradation rate of magnesium-based biomaterials for various medical applications: Assessing corrosion, cytocompatibility and immunological effects. International Journal of Molecular Sciences 22 (2), (2021) 971, 1-13.

Im Themenbereich dieser Dissertation wurden vom Autor folgende Fachvorträge präsentiert:

- Wegner, N. (Sp.); Stammkoetter, S.; Tenkamp, J.; Koch, A.; Walther, F.: Defect-based assessment of mechanical and corrosive loads on the capability of light metal structures. Fatigue 2024, 9th Engineering Integrity Society International Conference on Durability & Fatigue, Cambridge, UK, 19.-21. Jun. (2024).
- Wegner, N. (Sp.); Donnerbauer, K.; Hempel, L.; Walther, F.: *In vitro* short-time testing method for evaluating the long-time corrosion fatigue strength of biomedical magnesium alloys. Fatigue 2024, 9th Engineering Integrity Society International Conference on Durability & Fatigue, Cambridge, UK, 19.-21. Jun. (2024).

- Wegner, N. (Sp.); Vergin, J.; Walther, F.: Validierung einer *In-vitro*-Kurzzeitprüfmethode durch Bewertung der Wasserstoffentwicklungsrate und Restermüdungsfestigkeit von Magnesium-Implantaten. DVM-AK „Zuverlässigkeit von Implantaten und Biostrukturen“, Rostock, 29.-30. Sept. (2022).
- Wegner, N. (Sp.); Vergin, J.; Walther, F.: Effect of galvanostatic anodic polarization on hydrogen evolution rate and residual fatigue strength of magnesium implants. ICSID 2022, 6th International Conference on Structural Integrity and Durability, Web Conference, 20.-23. Sept. (2022).
- Wegner, N. (Sp.); Walther, F.: Development and validation of an *in vitro* short-time testing method for the evaluation of the degradation behavior of absorbable magnesium systems. 6th Euro BioMAT - European Symposium & Exhibition on Biomaterials and Related Areas, Web Conference, 05.-06. May (2021).
- Wegner, N. (Sp.); Knyazeva, M.; Walther, F.: Elektrochemisch-basierte Kurzzeitprüfmethode zur Bewertung des Korrosionsverhaltens der biomedizinischen Magnesium-Legierung WE43MEO. DVM-AK „Zuverlässigkeit von Implantaten und Biostrukturen“, Web-Konferenz, 26. Nov. (2020).

Studentische Arbeiten

Im Themenbereich dieser Dissertation wurde vom Autor folgende studentische Arbeit betreut:

Vergin, J.: Etablierung eines Prüfstands zur Validierung einer *In-vitro*-Kurzzeit-Prüfmethode zur Bewertung des Degradationsverhaltens von bioresorbierbaren Magnesiumsystemen. Fachwissenschaftliche Projektarbeit, Technische Universität Dortmund (2022).

Curriculum Vitae

Persönliche Angaben

Name:	Nils Wegner
Geburtsdatum/-ort:	10.09.1993 in Nordhorn
Familienstand:	ledig

Akademische Ausbildung

2016-2018	M.Sc. Maschinenbau, Technische Universität Dortmund
2012-2016	B.Sc. Maschinenbau, Technische Universität Dortmund

Beruflicher Werdegang

2022-2023	Gruppenleiter „Leichtmetalle“, Lehrstuhl für Werkstoffprüftechnik (WPT), Technische Universität Dortmund
2018-2024	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Lehrstuhl für Werkstoffprüftechnik (WPT), Technische Universität Dortmund
2016-2018	Studentische/Wissenschaftliche Hilfskraft, Lehrstuhl für Werkstoffprüftechnik (WPT), Technische Universität Dortmund