

# **Untersuchung von biodegradierbaren Dünnschicht-Magnesiumlegierungen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Ingenieurwissenschaften  
(Dr.-Ing.)



an der Technischen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Kristina Schlüter

Kiel

November 2012

1. Gutachter

Prof. Dr. Eckhard Quandt

2. Gutachter

Prof. Dr. Franz Faupel

Datum der mündlichen Prüfung:

20.12.2012

# Kurzfassung

Seit einigen Jahren wird vermehrt an bioresorbierbaren Magnesiumlegierungen für den Einsatz in der Medizintechnik geforscht. Diese Legierungen können überall dort eingesetzt werden, wo ein permanenter Verbleib des Implantats aus medizinischen Gründen nicht nötig ist, wie z.B. bei der Fixation von Knochenbrüchen oder zur Behandlung von koronaren Herzkrankheiten, da sie im menschlichen Körper abgebaut werden. Bisher lag der Fokus der weltweiten Forschungen auf der Entwicklung von Gussmaterialien. Ansätze zur Herstellung von Implantaten mit Hilfe der Dünnschichttechnik wurden hingegen bisher kaum erforscht und stellen das Thema dieser Arbeit dar. Sie umfasst das Finden geeigneter Legierungen und Abscheideparameter um freitragende Dünnschichten herzustellen, die gleichzeitig sowohl eine für die spätere Anwendung ausreichende plastische Verformbarkeit, als auch eine ausreichend niedrige Korrosionsrate aufweisen. Hierbei wird die Wahl der Legierungselemente zusätzlich durch die Vorgabe eingeschränkt, dass keine der beteiligten Komponenten eine schädliche Wirkung auf den menschlichen Metabolismus haben darf. In dieser Arbeit wird die Charakterisierung von vier ternären und zehn binären Legierungen hinsichtlich ihrer Mikrostruktur, ihres Korrosionsverhalten und ihrer mechanischen Eigenschaften vorgenommen. Zusätzlich wird der Ansatz untersucht, das Korrosionsverhalten der Dünnschichten über Multilagen aus unterschiedlichen Materialien zu beeinflussen.

Es konnte gezeigt werden, dass gesputterte Dünnschichten aus den meisten Magnesiumlegierungen unabhängig von den gewählten Abscheideparametern ein kolumnares Gefüge zeigen, das auch mit Hilfe von Wärmebehandlungen nicht in einen globularen Zustand überführt werden kann. Trotzdem konnte an ternären Legierungen aus Magnesium, Seltenen Erden und Yttrium beobachtet werden, dass für bestimmte Abscheideparameter Bruchdehnungen von über 20 % erreicht werden können. Eine signifikante Beeinflussung der Mikrostruktur über die Abscheideparameter war nur für diejenigen ternären Legierungen möglich, deren Zinkanteil bei über 30 wt. % lag. Weiterhin konnte für Dünnschichten aus binären Magnesiumlegierungen, die ein einphasiges Gefüge aufweisen, festgestellt werden, dass die Bruchdehnung mit steigendem Anteil des jeweiligen Legierungselements geringer wird, während sich das Korrosionsverhalten verbessert. Es existiert jedoch für die Systeme Mg-Gd und Mg-Y ein Fenster, in dem sowohl die mechanischen Eigenschaften, als auch die Korrosionsrate den Anforderungen für den Einsatz als bioresorbierbares Implantat genügen. Der Multilagenansatz erwies sich als nicht praktikabel, da die Korrosionsrate dieser Systeme, bedingt durch die Bildung von galvanischen Elementen zwischen den einzelnen Schichten, für den Einsatz als temporäres Implantat zu hoch war.

# Abstract

The scientific work on biodegradable magnesium alloys for applications in the field of medical implant materials has increased significantly the recent years. These alloys can be applied whenever it is not necessary for the implant to remain permanently in the body, as it is the case for the anchorage of fractured bones or for the treatment of coronary heart diseases, because they are decomposed by the human body. Up to now the focus of the worldwide research was concentrated on the development of casting alloys. Approaches to fabricate implants by means of thin film technology have barely been explored and are thus the topic of this work. It includes the development of suitable alloys and the determination of deposition parameters in order to fabricate free-standing thin films, which exhibit at the same time a plastic deformation behaviour sufficient for the application and an adequately low corrosion rate. The range of possible alloying elements is in this case further limited due to the condition that none of the involved components must have a harmful effect on the human metabolism. In this work the characterization of four ternary and ten binary alloys regarding their microstructure, their corrosion behaviour and their mechanical properties is conducted. Additionally the approach to influence the corrosion performance of the thin films by means of multilayers made of different materials is investigated.

It could be shown that sputter deposited thin films made of most of the investigated alloys show regardless of the deposition parameters a columnar microstructure and which also could not be converted to a globular microstructure with the help of heat treatments. Nevertheless it could be observed for ternary alloys of magnesium, rare earths and yttrium that elongations at fracture of up to 20 % can be obtained under certain deposition conditions. A significant influence on the microstructure by the deposition parameters was only possible for those ternary alloys, which had a zinc content of more than 30 wt. %. Furthermore it could be found for thin films consisting of binary magnesium alloys, which exhibit a microstructure composed of a supersaturated solid solution, that the elongation at fracture decreases with increasing amount of the corresponding alloying element, whereas the corrosion rate is at the same time improved. Nevertheless there exists a window for the systems Mg-Gd and Mg-Y in which both the mechanical properties as well as the corrosion rate meet the requirements for the application as biodegradable implant material. The multilayer approach was proven to be unsuitable, as the corrosion rates of the investigated systems were too high for the application as implant material due to the formation of galvanic elements between the single layers.

# **Inhaltsverzeichnis**

Inhaltsverzeichnis .....	1
1 Einleitung .....	1
2 Grundlagen .....	3
2.1 Einsatzgebiete biodegradierbarer Implantate .....	3
2.2 Eigenschaften des hochreinen Magnesiums .....	5
2.3 Magnesiumlegierungen .....	6
2.3.1 Nomenklatur der Magnesiumlegierungen .....	7
2.3.2 Eigenschaften ausgesuchter Legierungselemente .....	7
2.4 Allgemeine mikrostrukturelle Aspekte .....	12
2.4.1 Kristalliner, teilkristalliner und amorpher Zustand .....	12
2.4.2 Legierungen und intermetallische Phasen .....	13
2.4.3 Matrix und Ausscheidungen .....	15
2.5 Spezielle mikrostrukturelle Aspekte – Strukturzonenmodelle .....	16
2.6 Mechanische Verformung von Materialien mit hexagonaler Kristallstruktur .....	18
2.7 Allgemeine Korrosionsmechanismen .....	22
2.8 Magnesiumkorrosion in wässrigen Medien .....	25
2.8.1 Einfluss des umgebenden Mediums .....	28
2.8.2 Einfluss der chemischen Zusammensetzung und des Gefüges .....	29
2.9 Dünnschichten aus Magnesium und Magnesiumlegierungen .....	31
3 Experimentelles .....	33
3.1 Kathodenzerstäubung .....	33
3.2 Strukturelle Charakterisierung .....	35
3.2.1 Röntgenbeugung (XRD) .....	35
3.2.2 Ionenfeinstrahl (FIB) .....	37
3.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) .....	38
3.2.4 Energiedispersiv Röntgenspektroskopie (EDX) .....	40
3.3 Untersuchung des Korrosionsverhaltens .....	42
3.3.1 Messung des Ruhepotentials .....	42
3.3.2 Potentiodynamische Polarisationsmessungen .....	43
3.3.3 Berechnung der Korrosionsrate .....	46
3.3.4 Bestimmung des Durchbruchspotenzials .....	49
3.4 Mechanische Charakterisierung – Zugtests .....	51
4 Ergebnisse und Diskussion .....	52

## Inhaltsverzeichnis

---

4.1	Reines Magnesium.....	52
4.2	Multilagensysteme .....	55
4.3	Ternäre Magnesiumlegierungen .....	59
4.3.1	Mg4Y3Nd und Mg4Y3Gd.....	59
4.3.2	Mg-xZn-5Ca .....	70
4.4	Binäre Magnesiumlegierungen .....	79
4.4.1	Mg-Ca.....	79
4.4.2	Mg-Gd .....	85
4.4.3	Mg-Y .....	89
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	100
6	Literatur.....	103
7	Eigene Publikationen.....	113
8	Symbolverzeichnis .....	115
	Danksagung.....	117
	Eidesstattliche Erklärung.....	119
	Anhang .....	120

# 1 Einleitung

Magnesium und seine Legierungen werden seit den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts als Konstruktionswerkstoff verwendet. Sie kamen und kommen größtenteils im Automobilbau und in der Luftfahrt zum Einsatz, wo aus Kostengründen eine Gewichtsersparnis von Vorteil ist [kain00 (a)]. Neben ihrem geringen spezifischen Gewicht und ihrem hohen Festigkeits-zu-Gewichts-Verhältnis weisen Magnesium und seine Legierungen jedoch das negativste elektrochemische Potential in der Gruppe der Konstruktionswerkstoffe auf. Sie sind somit sehr reaktiv und korrodieren stark in wässrigen Medien mit mittleren pH-Werten. Diese für die Automobil- und Luftfahrtindustrie sehr nachteilige Eigenschaft, macht man sich seit einigen Jahren im Bereich der Medizintechnik zu Nutze, um temporäre, sich im menschlichen Körper abbauende Implantate herzustellen, wie sie zur Fixation von Knochenbrüchen oder zur Behandlung von koronaren Herzkrankheiten verwendet werden können [witt05, dima04], bei denen ein permanentes Implantat nicht erforderlich oder sogar von Nachteil ist.

Magnesium bietet hier zudem die Vorteile, dass es zum einen gute physiologische Eigenschaften und zum anderen ähnliche mechanische Kennwerte wie der menschliche Knochen sowie eine gute Biokompatibilität aufweist. Problematisch für einen Einsatz als Implantatmaterial ist jedoch die Tatsache, dass die Korrosion von magnesiumbasierten Legierungen unweigerlich mit der Produktion von Wasserstoff und einer Alkalisierung des umgebenden Mediums einhergehen. Ersteres kann bei hohen Korrosionsraten unter Umständen zu einer Bildung von subkutanen Gasansammlungen führen [witt05], während letzteres eine verzögerte Heilung oder im ungünstigsten Fall eine Gewebsnekrose zur Folge haben kann [song07]. Aus diesem Grund ist es heutzutage ein vorrangiges Ziel, die Korrosionsgeschwindigkeit so weit zu reduzieren, dass keine nachteiligen Effekte für den Patienten entstehen. Des Weiteren muss, um die strukturelle Integrität des Implantats so lange wie möglich aufrecht zu erhalten, bei der Materialentwicklung ebenfalls darauf geachtet werden, dass die Korrosion so definiert wie möglich verläuft.

Für die Anwendung als Stentmaterial müssen an den Implantatwerkstoff noch weitere Anforderungen bezüglich seiner mechanischen Eigenschaften gestellt werden, da Stents aus Magnesiumlegierungen nicht wie NiTi-Stents selbstaufweitend sind, sondern über einen Ballonkatheter implantiert werden müssen [erbe07], was eine massive plastische Verformung des Implantats zur Folge hat. Es ist daher bei der Entwicklung der Legierung unbedingt notwendig, dass das Material eine solche Verformung unbeschadet übersteht und nicht unkontrolliert Teile des Stents während des Aufweitens abbrechen, in die Blutbahn geraten

## Einleitung

---

und dort eine Thrombose verursachen. Eine weitere Beschränkung beim Einsatz magnesiumbasierter Legierungen als Implantatmaterialien betrifft die Legierungselemente, die zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und des Korrosionsverhaltens eingesetzt werden können. Hierbei ist darauf zu achten, dass die verwendeten Elemente für den menschlichen Metabolismus toxikologisch unbedenklich sind und auch keine ungewollten Spätfolgen hervorrufen.

Das Ziel dieser Arbeit ist es biodegradierbare Dünnschichten aus Magnesium für den Einsatz als Stentmaterial mittels Magnetron-Sputtern herzustellen, was für Magnesiumstents einen neuartigen Ansatz darstellt. Es gilt, Legierungen und Herstellungsparameter zu finden, die es erlauben, freitragende Dünnschichten zu erzeugen, die ein für den Einsatz als biodegradierbare Gefäßstütze geeignetes Korrosionsverhalten, d.h. eine möglichst gleichmäßige Korrosion und eine Korrosionsrate zwischen 10 und 15  $\mu\text{m/Monat}$ , aufweisen, damit sich der Stent nach ca. drei Monaten abgebaut hat. Gleichzeitig muss die Dünnschicht eine ausreichende Duktilität besitzen um mit Hilfe eines Ballonkatheters implantiert werden zu können. Die erforderliche Bruchdehnung ist hierbei stark vom Design des Stents abhängig, sollte jedoch mindestens bei 5, besser jedoch bei Werten um 20 % und mehr liegen. Da Legierungen aus Magnesium und Seltenen Erden bekannt für ihre guten mechanischen Eigenschaften sind [gao09\_2] und viele Seltene Erden ein ähnliches elektrochemisches Potential wie Magnesium aufweisen [hama07], was theoretisch günstige Korrosionseigenschaften zur Folge hat, lag ein Fokus in dieser Arbeit auf binären und ternären Legierungen aus diesen Elementen. Des Weiteren wurden binäre Magnesium-Calcium Legierungen gewählt, da Calcium zweifelsfrei biokompatibel und zudem ein wichtiges Element im menschlichen Metabolismus ist [li08]. Außerdem wurden im Rahmen dieser Arbeit ternäre Legierungen aus Magnesium, Zink und Calcium untersucht, die dafür bekannt sind im amorphen Zustand keine messbare Wasserstoffentwicklung aufzuweisen [zber09]. Ansätze, das mechanische Verhalten der Dünnschichten zu beeinflussen, wurden durch eine Variation der Abscheideparameter und unterschiedliche Wärmebehandlungen realisiert.

Zusätzlich zu den Untersuchungen an Schichten aus einer Legierung (Monolagen) wurden auch Multilagensysteme aus Mg/Mg1Ca und MgO/AZ31 charakterisiert, um zu erforschen, ob durch eine geeignete Kombination aus magnesiumbasierten Legierungen ein positiver Einfluss auf das Korrosionsverhalten ausgeübt werden kann.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Einsatzgebiete biodegradierbarer Implantate

Das Wort „Biodegradation“ ist aus dem altgriechischen Wort  $\beta\text{ιο}\zeta$  (bíos) für „Leben“ und dem lateinischen Wort degradare für „herabstufen, herabsetzen“ zusammengesetzt. Im technisch-medizinischen Sinn beschreibt es die Eigenschaft eines Materials, sich über chemische und biochemische Prozesse im menschlichen Körper abzubauen und aufzulösen. Dies hat gegenüber herkömmlichen, nicht-degradierbaren Implantaten den entscheidenden Vorteil, dass Folgeoperationen zur Entfernung eines nicht länger benötigten Implantats entfallen und auf diese Weise sowohl Kosten eingespart werden können, als auch der Patient nicht unnötig den Belastungen einer weiteren Operation ausgesetzt wird. Biodegradierbare Implantate können demnach überall dort Anwendung finden, wo die volle Funktion eines Implantats nur für eine gewisse Zeitspanne benötigt wird.

So werden biodegradierbare Polymere wie beispielsweise Polylactide oder Polyglycolide seit den 1970er Jahren unter anderem als resorbierbares chirurgisches Nahtmaterial oder als Wundabdeckung verwendet [wint08, grim04]. Weitere Einsatzgebiete für biodegradierbare Polymere ist die Geweberekonstruktion (engl. *tissue engineering*) mit Hilfe von polymerischen Schwämmen [nair06] oder die Beschichtung von metallischen Implantaten zur kontrollierten Freisetzung von Wirkstoffen und Medikamenten [serr05].

Die Fixation von Knochenbrüchen ist hingegen ein großes Anwendungsgebiet von biodegradierbaren Metallen. Magnesium bietet hier vom technischen Standpunkt aus den Vorteil, dass seine mechanischen Eigenschaften, und hier insbesondere das E-Modul, denen des menschlichen Knochens sehr ähnlich sind [stai06]. Somit können bei einem Einsatz als Knochenersatzmaterial negative Effekte wie z.B. das *stress shielding*, bei dem es durch zu große Unterschiede zwischen den E-Moduli des Implantatmaterials und des Knochens zu verringelter Knochenneubildung und im schlimmsten Fall sogar zu einem Knochenabbau rund um das Implantat kommt, vermieden werden [stai06, nage03]. Die ersten bioresorbierbaren Legierungen auf Magnesiumbasis wurden bereits Anfang des 20. Jahrhunderts eingesetzt [stai06]. Diese ersten Versuche waren allerdings wenig erfolgreich, da sich das Implantatmaterial zu schnell im Körper auflöste und sich so zum einen schmerzhafte subkutane Gasansammlungen bildeten und sich zum anderen das Material bereits aufgelöst hatte, bevor der Knochenbruch verheilt war.

Ein weiteres großes Einsatzgebiet für biodegradierbare Metalle sind Gefäßstützen (Stents), da es auch in diesem Bereich zahlreiche therapeutische Anwendungen gibt, für die ein dauerhafter Verbleib des Implantats im Körper nicht notwendig ist. So ist es beispielsweise möglich Stenosen, d.h. Gefäßverengungen, mit Hilfe von Stents zu behandeln. Die Implantation der Stents geschieht heutzutage überwiegend mittels Ballondilatation. Hierbei wird in der Leistengegend ein dünner Katheter eingeführt, der bis zu den Engstellen in den Herzkranzgefäßen vorgeschoben wird. Dort wird der zusammengefaltete Stent zunächst aus dem Katheter geschoben und an der richtigen Stelle platziert. Anschließend wird er mit Hilfe eines an der Katheterspitze angebrachten Ballons aufgeblasen unter dessen Druck die Engstellen aufgedehnt und der Stent in das umliegende Gewebe gepresst werden, um ein Kollabieren der Gefäße zu verhindern [mach01]. Eine Ausnahme bilden hier Stents aus der Formgedächtnislegierung NiTi, die selbstaufweitend sind und somit nicht mittels Ballondilatation gedehnt werden müssen [dott83, stoe04], was die Implantation deutlich vereinfacht. Da permanente Implantate jedoch potentiell andauernde Entzündungsherde im Körper darstellen, kann durch biodegradierbare Implantate Probleme, die nach der Implantation von nichtresorbierbaren Stents auftreten können, entgegengewirkt werden [dima04, shaw08]. Durch die Tatsache, dass sie nur für eine gewisse Zeit im menschlichen Körper verbleiben, bieten diese Materialien gegenüber den Permanentimplantaten außerdem den Vorteil, dass eine Behandlung von Kindern und Heranwachsenden möglich wird [shaw08]. Dies war bisher nicht der Fall, da sich diese Patientengruppe noch im Wachstum befindet.

Die Gruppe der metallischen biodegradierbaren Materialien besteht aus Magnesium, Eisen und ihren jeweiligen Legierungen. Für den Einsatz als Gefäßstützen finden momentan jedoch vorwiegend Forschungen an Magnesiumlegierungen statt. Magnesium ist aus biologischer und medizinischer Sicht ein essenzielles Spurenelement und für den menschlichen Metabolismus unverzichtbar. Der Körper eines erwachsenen Menschen enthält ca. 20 – 28 g Magnesium, welches sich etwa zur einen Hälfte in den Knochen und zur anderen Hälfte in Muskeln, Blut und den übrigen Körperzellen befindet [vorm03]. Magnesium ist unter anderem an der Regulierung von über 350 verschiedenen Proteinen beteiligt [roma92] und stabilisiert WIE und RNA [hart01]. Die empfohlene Tagesdosis für einen erwachsenen Menschen liegt laut der Deutschen Gesellschaft für Ernährung e.V. bei 300 mg für Frauen und bei 350 mg für Männer [dgfe12]. Eine dauerhafte Unterversorgung mit Magnesium kann unter anderem zu Muskelkrämpfen und einer erhöhten Neigung zu kardiovaskulären Erkrankungen führen, während eine dauerhafte Überversorgung im Tiermodell bei relativ

geringen Überdosen keinen negativen Effekt zeigte [hart01]. Des Weiteren konnte in einer klinischen Studie beobachtet werden, dass keiner der Patienten eine allergische Reaktion auf das Implantatmaterial zeigte [mari04]. Eine nachteilige Eigenschaft des Magnesiums und eine weiterhin große Herausforderung bei der Herstellung von magnesiumbasierten biodegradierbaren Implantaten ist seine hohe Korrosionsrate, die zur Bildung von subkutanen Gasansammlungen führen kann [witt05]. Forschungen zeigen jedoch, dass dieses Problem unter anderem durch das Zulegieren von anderen Elementen verringert werden kann, so dass bereits Stents aus der Magnesiumlegierung AE21 mit 2 wt. % Aluminium und 1 wt. % Seltenen Erden erfolgreich im Tiermodell [heub03] und Stents aus der Legierung WE43 mit 4 wt. % Yttrium, 3,4 wt. % Seltenen Erden und 0,6 wt. % Zirkonium sogar schon in ersten klinischen Studien erfolgreich am Menschen getestet [peet05] werden konnten. Die in diesen Studien verwendeten Stents waren nach 3 bzw. 12 Monaten vollständig abgebaut.

## **2.2 Eigenschaften des hochreinen Magnesiums**

Im Folgenden werden einige physikalische, strukturelle und chemische Eigenschaften von hochreinem Magnesium, das einen Magnesiumanteil von mindestens 99,99 wt. % enthält, dargestellt. Magnesium gehört zur Gruppe der Erdalkalimetalle und weist eine Dichte von 1740 kg/m<sup>3</sup> auf. Damit ist es um ca. ein Drittel leichter als Aluminium und um den Faktor 4,5 leichter als die meisten Stahlsorten [hugt12]. Es kristallisiert in der hexagonal dichtesten Kugelpackung (hdp) mit den Gitterkonstanten  $a = 0,32095$  nm und  $c = 0,52107$  nm [schu74] und weist ein  $c/a$ -Verhältnis von 1,6236 auf, das sehr nah im theoretischen Wert von 1,633 liegt [trom11]. Aufgrund seiner hexagonalen Gitterstruktur hat Magnesium im Vergleich zu anderen Metallen eine relativ schlechte Verformbarkeit bei Raumtemperatur, da Versetzungen in Magnesium bei Temperaturen unterhalb von 225 °C nur in der Basalebene gleiten bzw. sich über Zwillingsbildung fortbewegen können. Erst bei erhöhten Temperaturen werden zusätzliche Gleitebenen aktiviert, die die Verformbarkeit des Magnesiums deutlich erhöhen [alum00 (a)] (Abbildung 2.1). Im Gusszustand weist reines Magnesium eine Zugfestigkeit von ca. 100 MPa und eine zwischen drei und 15 % schwankende Bruchdehnung auf [alum00 (a)], wobei diese Werte durch gezieltes Zulegieren unterschiedlicher Elemente deutlich verbessert werden können. Bei vielen Materialien mit hexagonaler Kristallstruktur konnte eine ausgeprägte, von der Kristallorientierung abhängige Anisotropie des Elastizitäts- und des Torsions-Moduls festgestellt werden. Magnesium, dessen E-Modul meist mit 45 GPa

angegeben wird, zeigt jedoch mit Werten zwischen 45,5 und 50,76 GPa nur eine schwache Richtungsabhängigkeit der elastischen Konstanten [trom11].

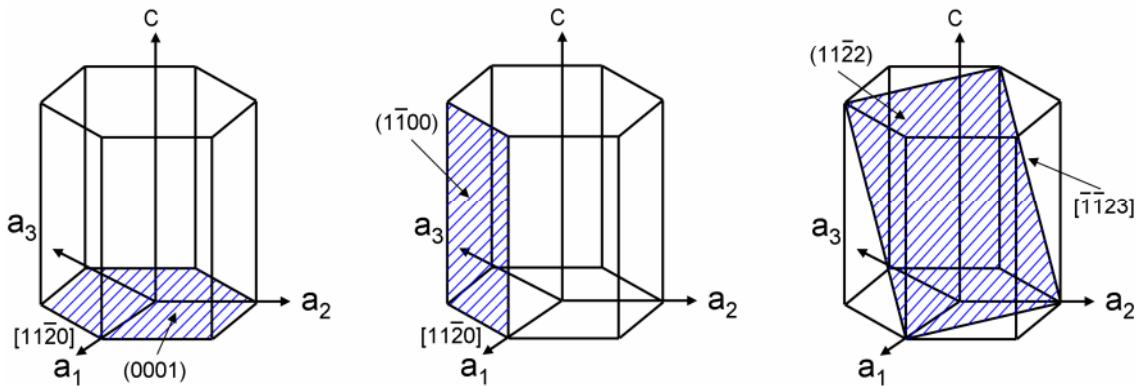


Abbildung 2.1: Einheitszelle und Hauptgleitebenen mit -richtungen nach [frie06 (a)].

Der Schubmodul wird mit 16,6 GPa angegeben [alum00 (b)]. Das Korrosionsverhalten von reinem Magnesium wird wesentlich vom umgebenden Medium und von den enthaltenen Verunreinigungen bestimmt [liu08]. So kann laut Liu et al. die Korrosionsrate von kommerziell erhältlichem Magnesium mit einer Reinheit von 99,9 % auf Grund von Eisenverunreinigungen um den Faktor 50 höher sein als die Rate von hochreinem Magnesium, welches nur noch ein Viertel des Eisengehalts aufweist [liu08]. Die Korrosionseigenschaften von Magnesium und seinen Legierungen werden ausführlich in Kapitel 2.8 behandelt.

## 2.3 Magnesiumlegierungen

Wie im vorangegangenen Kapitel erwähnt, hat unlegiertes, kommerziell erhältliches Magnesium weder ausreichende mechanische Eigenschaften noch eine geeignetes Korrosionsverhalten für den Einsatz als biodegradierbares Implantatmaterial. Daher wurden und werden zahlreiche Legierungen entwickelt, um die erforderlichen Eigenschaften zu erzielen. Im Bereich der Biomaterialien ist bei der Wahl der Legierungselemente neben den technischen Anforderungen wie Plastizität und Korrosionsverhalten insbesondere darauf zu achten, dass die zulegierten Stoffe keinen negativen Einfluss auf den menschlichen Metabolismus haben. Aus diesem Grund und durch Limitierungen in der Gusstechnik ist die Auswahl an Elementen, die für den Einsatz in einer Legierung zur Herstellung von Implantatmaterialien in Frage kommen, auf die Seltenen Erden, Calcium, Strontium, Zirkon, Zink, Gold, Silber, Germanium, Zinn und Bismut beschränkt.

In den folgenden Kapiteln wird zum einen die Nomenklatur der Magnesiumlegierungen, wie sie in der Gusstechnik üblich ist, vorgestellt und zum anderen diejenigen Legierungselemente, die Bestandteil der in dieser Arbeit untersuchten Legierungen sind, in alphabetischer Reihenfolge aufgezählt und ihre Auswirkungen auf die Eigenschaften der Magnesiumguss- oder -knetlegierungen kurz erläutert.

### 2.3.1 Nomenklatur der Magnesiumlegierungen

Standardmäßig werden Magnesiumlegierungen nach der ASTM (American Society for Testing and Materials) – Norm B951 bezeichnet. Hierbei setzt sich die Bezeichnung aus den Buchstaben der zwei oder seltener drei Hauptlegierungselemente sowie deren gerundeten Anteilen in Gewichtsprozent zusammen. So besteht zum Beispiel die Legierung WE43 aus 4 wt. % Yttrium, 3 wt. % Seltenen Erden und 93 wt. % Magnesium. In Ausnahmefällen kann die Bezeichnung einer Magnesiumlegierung auch aus drei statt zwei Buchstaben und Zahlen bestehen wie zum Beispiel bei der Legierung LAE442, bei der das Magnesium mit 4 wt. % Lithium, 4 wt. % Aluminium und 2 wt. % Seltenen Erden legiert ist. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die aktuell im Bereich des Automobil- und Flugzeugbaus gängigen Legierungselemente und die zugehörigen Buchstabenkürzel. Sie ist ergänzt durch den Buchstaben X, der von Forschungsgruppen aus dem Bereich der Medizintechnik für Calcium verwendet wird, aber bisher noch nicht in die offizielle Liste aufgenommen worden ist.

**Tabelle 2.1: ASTM Kurzbezeichnung für die Legierungselemente des Magnesiums nach der Norm B951-11. Die Abkürzung „X“ für Calcium wurde der offiziellen Tabelle hinzugefügt.**

Kurzbuchstabe	Legierungselement	Kurzbuchstabe	Legierungselement
A	Aluminium	Q	Silber
C	Kupfer	S	Silizium
E	seltene Erden	T	Zinn
J	Strontium	V	Gadolinium
K	Zirkonium	W	Yttrium
L	Lithium	X	Calcium
M	Mangan	Z	Zink

### 2.3.2 Eigenschaften ausgesuchter Legierungselemente

**Calcium** hat, wie in Abbildung 2.2 dargestellt, in Magnesium bei 517 °C eine maximale Löslichkeit von 1,34 wt. % [mass90 (a)]. Es führt zu einer effektiven Verfeinerung des Gefüges von Gusslegierungen und steigert deren Kriechbeständigkeit [alum00 (c)].

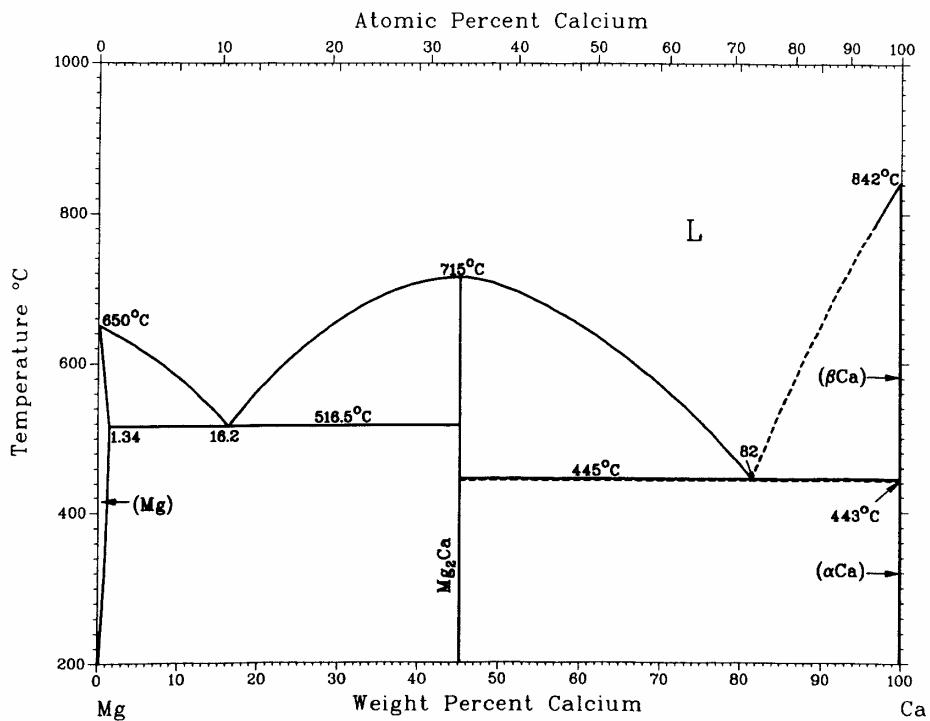


Abbildung 2.2: binäres Phasendiagramm von Magnesium und Calcium [mass90 (a)].

Bei Legierungen, die eine Calciumkonzentration über 5 wt. % aufweisen, wurde von Li et al. bei Raumtemperatur eine ausgeprägte Sprödigkeit des Werkstoffes beobachtet, die eine weitere Verwendung als Implantatwerkstoff ausschließt [li08]. Geringe Calciumzugaben von unter 1 wt. % führen dagegen zu einer Verbesserung der Druckfestigkeit. Von Drynda et al., die binäre Legierungen mit einem Ca-Anteil von bis zu 4 wt. % untersucht haben, konnte gezeigt werden, dass die Zugfestigkeit mit steigendem Calciumgehalt auf bis zu 240 MPa zunimmt, während es gleichzeitig zu einer Verringerung der Bruchdehnung kommt [dryn10]. Das Korrosionsverhalten in binären Mg-Ca Legierungen wird laut Drynda et al. nur bei Calciumzugaben unterhalb der Löslichkeitsgrenze positiv beeinflusst [dryn10]. Sobald die Löslichkeitsgrenze überschritten wird und sich  $Mg_2Ca$  Ausscheidungen bilden, erhöht sich die Korrosionsrate erheblich [li08, dryn10, wan08]. Von You et al. konnte weiterhin gezeigt werden, dass eine Zulegierung mit Calcium einen positiven Effekt auf die Stabilität der Oxidschicht hat, da diese dichter wird [you00].

In kommerziell erhältlichen Legierungen werden **Seltene Erden**, mit Ausnahme von Yttrium und Scandium, aus Kostengründen fast ausschließlich als Mischmetalle zugesetzt [alum00 (d)]. Generell sind die Auswirkungen von Seltenen Erden Elementen auf das Verhalten der binären Legierung ähnlich, jedoch unterscheiden sich die Löslichkeiten der einzelnen Elemente in Magnesium zum Teil erheblich. Da in dieser Arbeit Legierungen untersucht wurden, die nicht mit Mischmetallen sondern gezielt mit einem bzw. zwei Elementen aus der

Seltene Erden Gruppe legiert wurden, soll im Folgenden der Einfluss der Elemente **Gadolinium**, **Neodym** und **Yttrium** genauer betrachtet werden.

Gadolinium findet traditionell in der Entwicklung von hochfesten Magnesiumlegierungen Verwendung [alum00 (c)]. In Abbildung 2.3 ist das binäre Phasendiagramm von Magnesium und Gadolinium dargestellt. Die Löslichkeit von Gadolinium in Magnesium nimmt von ca. 23 wt. % bei 550 °C auf rund 3 wt. % bei 200 °C ab [mass90 (b)], was eine Ausscheidungshärtung in Mg-Gd Legierungen möglich macht. Von Mordike et al. konnte gezeigt werden, dass die Kriechbeständigkeit von binären Magnesium-Gadolinium Legierungen mit steigendem Gd-Anteil zunimmt [mord01]. Die Zugfestigkeit binärer Mg-Gd Gusslegierungen, die Korngrößen zwischen 130 und 170 µm aufweisen, steigt ebenfalls stetig mit dem Gadoliniumgehalt bis auf ca. 250 MPa für eine binäre Legierung mit einem Gadoliniumanteil von 3,6 at. %, während im Gegenzug die Bruchdehnung mit steigendem Gd-Anteil von 13 auf knapp 8 % sinkt [gao09].

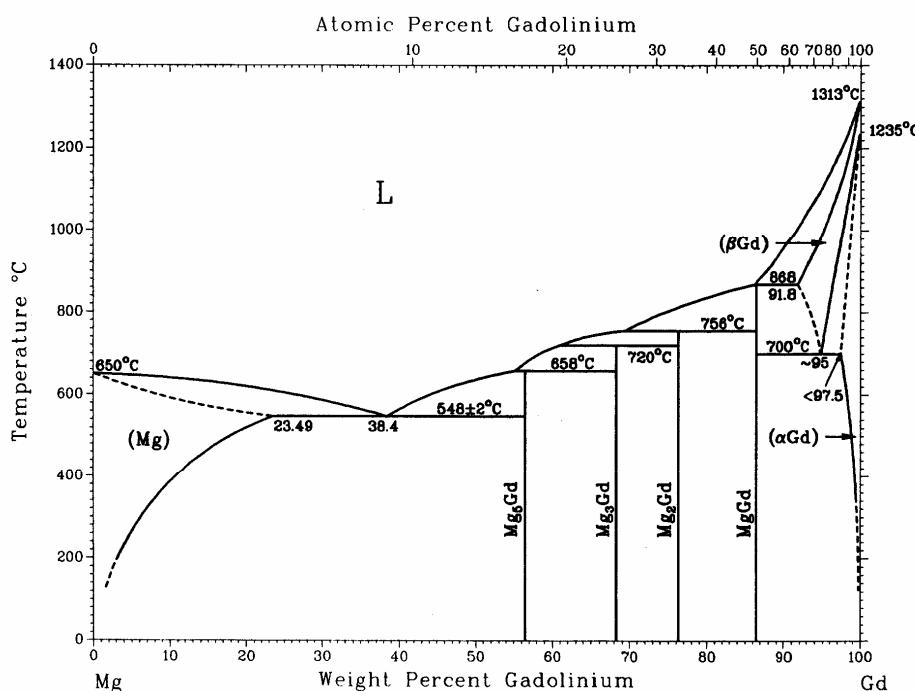


Abbildung 2.3: binäres Phasendiagramm von Magnesium und Gadolinium [mass90 (b)].

Es konnte zudem von Hort et al. gezeigt werden, dass eine Zulegierung von Gadolinium einen positiven Effekt auf das Korrosionsverhalten der Gusslegierungen in 1 % NaCl Lösung hat und die Korrosionsrate von ca. 13 auf 1 mm/Jahr reduziert, solange das Gefüge aus einem übersättigten Mischkristall besteht. Sobald Ausscheidungen im Gefüge vorhanden sind, steigt die Korrosionsrate auf Werte über 20 mm/Jahr an [hort10].

Im Gegensatz zu Gadolinium weist Neodym, wie in Abbildung 2.4 gezeigt, in Magnesium nur eine maximale Löslichkeit von ca. 3,5 wt. % bei 550 °C auf und ist bei Temperaturen unterhalb von 500 °C praktisch unlöslich [mass90 (c)].

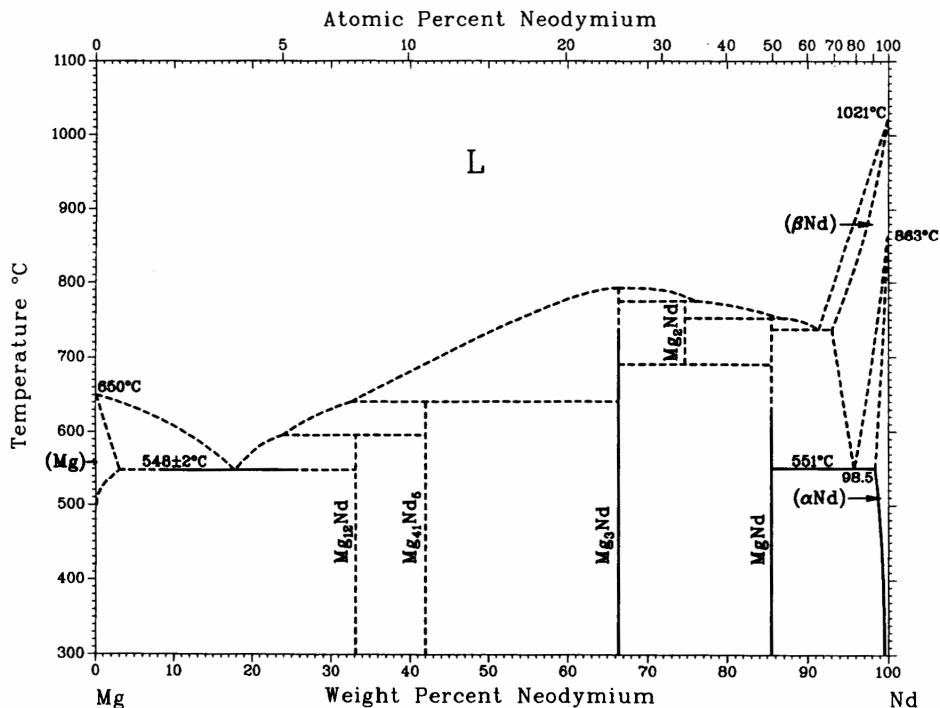


Abbildung 2.4: binäres Phasendiagramm von Magnesium und Neodym [mass90 (c)].

Es wird, wie auch Gadolinium, zur Herstellung von hochtemperaturfesten und kriechbeständigen Magnesiumlegierungen für den Einsatz bis 260 °C verwendet [alum00 (c)]. Chia et al. konnten auch für binäre Magnesium-Neodym Gusslegierungen zeigen, dass die Zugfestigkeit mit steigendem Nd-Gehalt von 80 MPa für die Legierung Mg0,5Nd stetig auf 120 MPa für die Legierung Mg3,5Nd ansteigt, während die Bruchdehnung von ca. 10 auf knapp zwei % sinkt [chia09]. Die Korrosionseigenschaften von binären Mg-Nd Legierungen in 0,1 M NaCl Lösung verschlechtern sich stetig mit steigendem Neodymgehalt [birb09], da sich aufgrund der geringen Löslichkeit immer Ausscheidungen bilden und diese in ihrer Anzahl mit steigendem Nd-Gehalt zunehmen.

In Abbildung 2.5 ist das binäre Phasendiagramm von Magnesium und Yttrium dargestellt. Die Löslichkeit von Yttrium in Magnesium liegt mit maximal 12,5 wt. % bei 566 °C zwischen der des Gadoliniums und des Neodyms [mass90 (d)]. Zulegierungen mit Yttrium bewirken eine deutliche Steigerung der Kriechfestigkeit mit steigendem Yttriumgehalt [suzu98] und eine Steigerung der Zugfestigkeit bei Raumtemperatur [alum00 (c), mord02, gao09\_2]. So konnte von Gao et al. für Gusslegierungen mit Korngrößen zwischen 110 und 150 µm eine

Steigerung der Zugfestigkeit von ca. 40 MPa für eine Legierung mit 0,2 at. % Yttrium auf 110 MPa für die Legierung Mg1,88at.%Y festgestellt werden. Des Weiteren konnte von Miller et al. gezeigt werden, dass sich eine Zulegierung mit Yttrium positiv auf das Korrosionsverhalten in 0,1 M NaCl Lösung auswirkt, solange das Yttrium in der Magnesiummatrix gelöst ist, da es in Form von  $Y_2O_3$  in den Oxidfilm an der Probenoberfläche eingebaut wird und diesen somit stabilisiert [mill95].

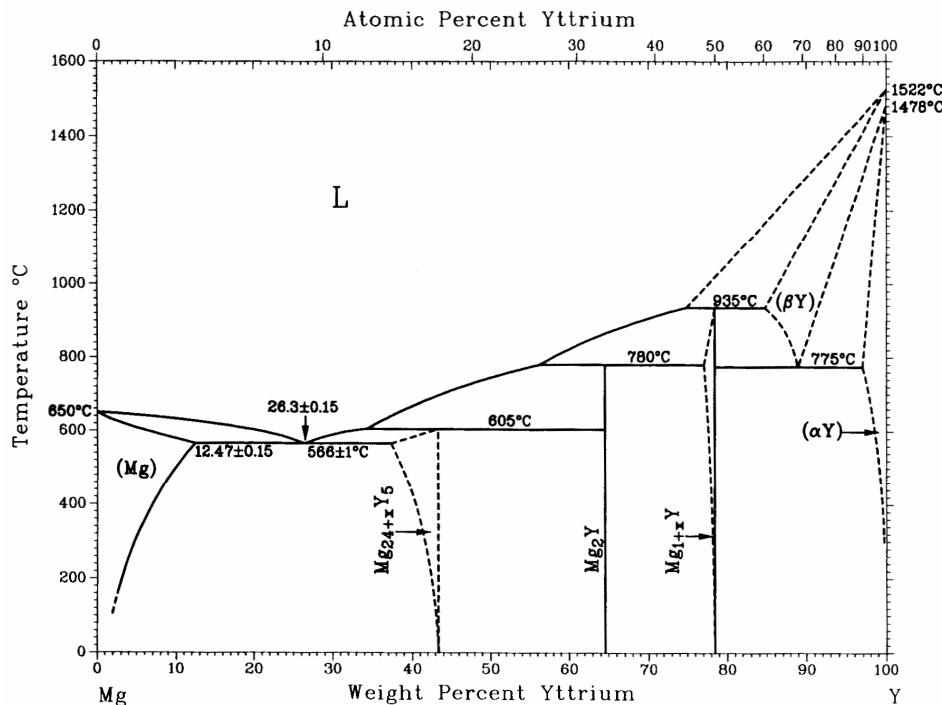


Abbildung 2.5: binäres Phasendiagramm von Magnesium und Yttrium [mass90 (d)].

Andererseits konnte von Liu et al. gezeigt werden, dass die Korrosionsrate von Mg-Y Legierungen in 0,1 M NaCl Lösung mit steigendem Anteil an  $Mg_{24}Y_5$  Ausscheidungen von knapp 4 mm/Jahr für eine Gusslegierung mit 1,9 wt.% Yttrium auf ca. 50 mm/Jahr für eine Legierung mit einem Yttriumanteil von 6,8 wt.% ansteigt [liu10]. Dieses Verhalten kann darauf zurückgeführt werden, dass die Ausscheidungen als galvanische Elemente fungieren und so die Korrosionsrate erhöhen.

**Zink** hat in Magnesium bei 325 °C mit 6,2 wt. % seine maximale Löslichkeit [mass90 (e)]. Untersuchungen von Cáceres et al., die sich mit den mechanischen Eigenschaften von Mg-Zn Legierungen befassen, konnten zeigen, dass eine Zulegierung mit Zink zu einer Steigerung der Dehngrenze auf bis zu 60 MPa und der Härte von ca. 30 HV auf 50 HV führt. Hierbei wurden sowohl Legierungen mit einem geringen Zn-Anteil unterhalb der Löslichkeitsgrenze als auch solche mit einem Gefüge aus übersättigten Mischkristallen mit einem Zn-Gehalt von

bis zu 6,9 wt. % betrachtet [cace02]. Weiterhin konnte von Wie et al. gezeigt werden, dass für binäre Mg-Zn Systeme ein Ausscheidungehärten bei 200 °C möglich ist, es aber nach 11 Stunden zu einer Überalterung des Materials kommt, was die Härte wieder verringert [wie95]. Korrosionsuntersuchungen von Zhang et al. an der Legierung Mg6Zn, in deren Gefüge keine Ausscheidungen zu finden waren, zeigten eine Verbesserung des Korrosionsverhaltens gegenüber reinem Magnesium [zhan10]. In technischen Legierungen wird Zink niemals als einziges Legierungselement, sondern meist zusammen mit Aluminium (AZ-Legierungen) oder Seltenen Erden (ZE-Legierungen) eingesetzt [alum00 (e)].

## 2.4 Allgemeine mikrostrukturelle Aspekte

Da allgemein bekannt ist, dass das Korrosionsverhalten und die mechanischen Eigenschaften von magnesumbasierten Legierungen stark von ihrem Gefüge beeinflusst werden, wird in den folgenden Kapiteln näher auf die unterschiedlichen Mikrostrukturen, die in Volumenproben auftreten können, eingegangen.

### 2.4.1 Kristalliner, teilkristalliner und amorpher Zustand

Ein charakteristisches Merkmal kristalliner Materialien ist die streng regelmäßige, dreidimensionale Anordnung ihrer Atome in so genannten Kristallgittern. Sie weisen eine sich über viele Atomabstände erstreckende Fernordnung, d.h. eine periodische Platzierung der Atome, und daraus resultierend eine gleichmäßige Bindungsstärke auf. Unterschieden werden soll an dieser Stelle noch zwischen dem einkristallinen und dem polykristallinen Zustand. Liegt ein Stoff als Einkristall vor, so besteht er aus einem durchgängigen, homogenen Kristallgitter. Ein Polykristall hingegen besteht aus vielen einzelnen Kristallen, die über Klein- und Großwinkelkorngrenzen fest miteinander verbunden sind. Die Orientierung ihrer Kristallgitter zueinander ist in der Regel statistisch verteilt [schu05 (a)]. Dieser polykristalline Zustand ist für die überwiegende Anzahl der Metalle der thermodynamisch günstigste.

Im Gegensatz zu kristallinen Materialien fehlt einem amorphen Stoff die strukturelle Ordnung über größere Strecken hinweg, d.h. sie bilden keine Kristallgitter aus. Sie weisen lediglich eine Nahordnung im Bereich der nächsten benachbarten Atome auf und zeichnen sich bedingt durch diese unterschiedlichen Atomabstände durch Atombindungen unterschiedlicher Stärke aus. Metallische Gläser, d.h. amorphe metallische Materialien, können beispielsweise bei sehr hohen Abkühlgeschwindigkeiten aus der Schmelze entstehen, da die hohen Abkühlraten die Diffusivität der einzelnen Atome herabsetzen und es so nicht zu Kristallisationsvorgängen

kommt. Dieser metastabile Zustand des Stoffes kann bei geeigneter Wärmebehandlung wieder in den thermodynamisch stabileren, kristallinen Zustand überführt werden [schu05 (b)]. Hierbei bilden sich zuerst stabile geordnete Bereiche aus einigen wenigen Atomen in der ungeordneten amorphen Matrix, die auch als *cluster* bezeichnet werden. Bei andauernder Wärmezufuhr bilden sich aus ihnen Kristallite mit Korngrößen im unteren Nanometerbereich, welche von einer amorphen Matrix umgeben sind. Dieser Zustand soll im Folgenden als teilkristallin bzw. als amorph-nanokristalline Mischstruktur bezeichnet werden. Im Gegensatz dazu stehen nanokristalline Materialien, die vollständig kristallin sind. Als „nanokristallin“ werden im Allgemeinen solche Kristallite aufgefasst werden, deren Ausdehnung in alle drei Raumrichtungen unterhalb von 100 nm liegt. Generell gilt, dass der Übergang von amorph zu (sub)nanokristallin fließend ist und eine untere Korngröße, bei der Nanokristallinität beginnt, bisher nicht allgemein definiert ist [will96].

Zusätzlich hierzu seien die in der Röntgenstrukturanalyse als „röntgenamorph“ bezeichneten Materialien erwähnt. Sie bestehen aus Kristalliten deren Ausdehnung senkrecht zur Oberfläche nach der klassischen Definition kleiner als 50 – 20 nm ist, wobei die größere Zahl für leichte und die kleinere Zahl für schwerere Elemente gilt [spie09 (a)] und erscheinen in röntgenographischen Tests trotz ihres kristallinen Gefüges amorph.

#### 2.4.2 Legierungen und intermetallische Phasen

Eine Legierung ist definiert als eine Mischung von einem Basismetall und mindestens einem weiteren Metall oder auch Nichtmetall. Die Eigenschaften der Legierungen können von denen der reinen Ausgangsmaterialien stark abweichen [schu05 (c)]. Abhängig von den beteiligten Stoffen und ihren Löslichkeiten ineinander können verschiedene Effekte bei der Legierungsbildung auftreten:

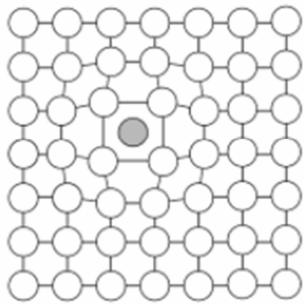
Sind die beteiligten Stoffe nahezu unlöslich ineinander<sup>1</sup>, so liegen sie nach der Legierung als Reinstoffe nebeneinander vor, wie es z.B. bei dem binären System Mg-Fe der Fall ist. Dies bedeutet, dass es in der entstandenen Legierung einerseits Körner gibt, die quasi nur aus Magnesium bestehen und andere, die nahezu komplett aus Eisen sind. Ein derartiges Gefüge kann auch als Zwei-Phasen-System bezeichnet werden. Ist eine teilweise oder vollständige Löslichkeit des einen Stoffes im anderen gegeben, so bilden sich Mischkristalle. Generell gilt hierbei, dass bei der Bildung von Mischkristallen die Kristallstruktur des Basismaterials

---

<sup>1</sup> Eine vollständige Unlöslichkeit ist aus thermodynamischer Sicht nicht möglich, jedoch kann die Löslichkeit eines Stoffes in einem anderen so gering sein, dass sie praktisch vernachlässigbar ist [schu05 (a)].

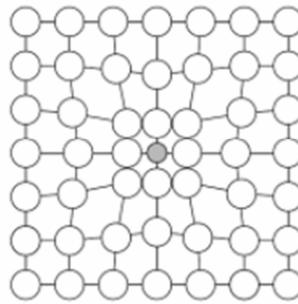
erhalten bleibt und die zulegierten Atome entweder Atome des Basismaterials ersetzen (Substitutionsmischkristalle) oder sich ins Zwischengitter einfügen (Einlagerungsmischkristalle).

Einlagerungsmischkristall

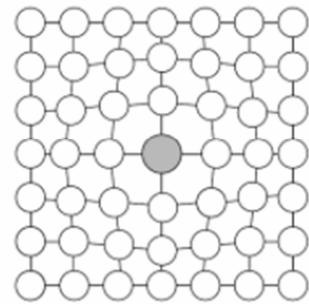


Zwischengitteratom

Substitutionsmischkristall



kleineres Fremdatom



größeres Fremdatom

Abbildung 2.6: schematische Darstellung von Substitutions- und Einlagerungsmischkristallen nach [wies01 (a)].

Die letztere Art der Mischkristalle wird oftmals gebildet, wenn kleine Atome wie Wasserstoff, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff oder Sauerstoff eingelagert werden [voll89]. Die Löslichkeit bei der Bildung von Substitutionsmischkristallen aus zwei Stoffen kann mit Hilfe der Hume-Rothery-Regeln abgeschätzt werden. Sie besagen, dass der Quotient der Atomradien zwischen 1 und 1,15 liegen muss, um eine zwar begrenzte, aber gute Löslichkeit zu erhalten. Für unbegrenzte Löslichkeit muss dieser Quotient unter 1,08 liegen. Zusätzlich sollten beide Legierungselemente in Reinform die gleiche Kristallstruktur und eine geringe chemische Affinität aufweisen [voll89]. Da die Legierungskomponenten jedoch immer eine gewisse chemische und geometrische Unverträglichkeit für einander haben, sind die Fremdatome nicht statistisch im Matrixgitter verteilt, sondern es bilden sich je nachdem, ob die Wechselwirkungen zwischen Atomen der gleichen oder ungleichen Art stärker sind, Cluster oder eine Nahordnung aus. Außerdem sammeln sich Fremdatome bevorzugt an Gitterfehlstellen wie Leerstellen, Versetzungen, Korn- oder Subkorngrenzen, da sie auf diese Weise Gitterspannungen abbauen können [berg08(a)]. Bei völliger Löslichkeit der beiden Komponenten ineinander besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration der Legierungselemente und der Gitterkonstanten des Mischkristalls. Diese Abhängigkeit wird auch als Vegardsche Regel bezeichnet [kleb90].

Liegen bestimmte Zusammensetzungsverhältnisse zwischen den beteiligten Komponenten vor, so kommt es zur Bildung intermetallischer Phasen. Sie sind charakterisiert als chemische Verbindungen mit vorwiegend metallischem Charakter und weisen im Gegensatz zu

Mischkristalle haben eine andere Kristallstruktur auf als die beteiligten Reinstoffe. Zudem haben sie eine mehr oder weniger strenge stöchiometrische Zusammensetzung, die jedoch nicht einfach aus der Betrachtung der Valenzen der beteiligten Stoffe abgeleitet werden kann [schu05 (d)].

### 2.4.3 Matrix und Ausscheidungen

In vielen Mischkristallsystemen ist die maximale Löslichkeit von Fremdatomen im Basismaterial, der Matrix, einerseits beschränkt und andererseits stark von der Temperatur abhängig. Übersteigt die Konzentration der Fremdatome die Löslichkeitsgrenze, so bilden sich durch eine Festkörperphasenumwandlung lokal Bereiche geänderter chemischer Zusammensetzung. Diese Ausscheidungen werden, wie in Abbildung 2.7 schematisch dargestellt, je nach ihrer Einbindung in das Kristallgitter der sie umgebenden Matrix, als kohärent, teilkohärent oder inkohärent bezeichnet [wies01(b)].

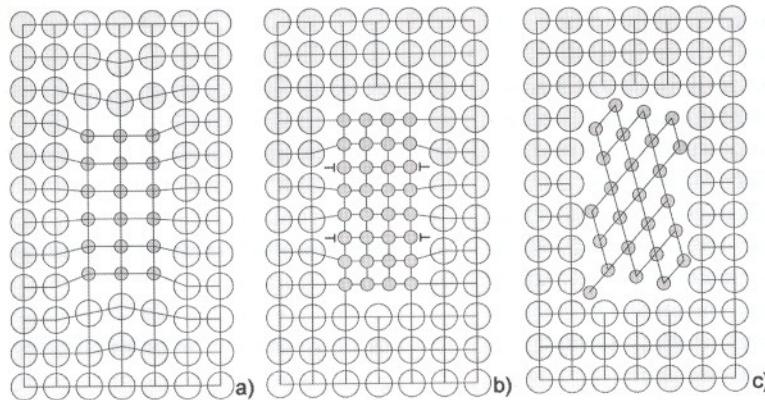


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Ausscheidungstypen: a) kohärent, b) teilkohärent und c) inkohärent [schu05 (b)].

Kohärente Ausscheidungen weisen ähnliche Gitterkonstanten wie die sie umgebende Matrix auf und können sich daher mit geringen geometrischen Verzerrungen in das Matrixgitter einfügen. Durch diese Anpassung der beiden Kristallgitter aneinander entsteht jedoch eine ausgedehnte Verspannung des Matrixgitters, die so genannte Kohärenzspannung. Teilkohärente Ausscheidungen können ihr Kristallgitter nicht mehr lückenlos an das der Matrix anpassen, daher kommt es in regelmäßigen Abständen zur Bildung von Versetzungen. Wie im Fall der kohärenten Ausscheidungen ist auch um teilkohärente Ausscheidungen herum das Matrixgitter verspannt. Weichen die Gitterparameter von Ausscheidung und Matrix zu stark voneinander ab, so kommt es zur Bildung von inkohärenten Ausscheidungen. Ihr Kristallgitter ist komplett unabhängig von dem der Matrix und verursacht somit auch

geringere Verspannungen in diesem. Die Phasengrenze zwischen Ausscheidung und Matrix entspricht in diesem Fall eher einer Korngrenze [barg08].

## 2.5 Spezielle mikrostrukturelle Aspekte – Strukturzonenmodelle

Im Gegensatz zu den Mikrostrukturen, die beim Übergang von flüssig zu fest, d.h. bei der Erstarrung aus der Schmelze, entstehen und die sich im Allgemeinen im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, können in Gefügen, die durch den Phasenübergang gasförmig zu fest entstanden sind, einige Besonderheiten auftreten. So können sich beispielsweise Mikrostrukturen von Dünnschichten, die durch Methoden der physikalischen Gasphasenabscheidung entstanden sind, bedingt durch die hohen Abschreckgeschwindigkeiten auch in einem metastabilen Zustand befinden. Allgemein wird die Abhängigkeit des Gefüges eines gesputterten Films von den Herstellungsparametern mit Hilfe von Strukturzonenmodellen beschreiben. Das erste Strukturzonenmodell wurde hierbei von Movchan und Demchishin entwickelt und beschreibt den Zusammenhang zwischen dem sich ausbildenden Gefüge und dem Verhältnis zwischen der Substrattemperatur während der Ausscheidung  $T_s$  und der Schmelztemperatur des Materials  $T_m$ . In den 1970ern wurde dieses Strukturzonenmodell von John A. Thornton weiterentwickelt, indem er Dünnschichten aus verschiedensten Metallen mit unterschiedlichen Kristallstrukturen (u. A. Ti – hexagonal dichtest gepackt (hdp), Cr – kubisch raumzentriert (krz), Cu – kubisch flächenzentriert (kfz)) untersuchte [thor77]. Als Ergebnis führte er zusätzlich den Kammerdruck als Prozessvariable ein (Abbildung 2.8).

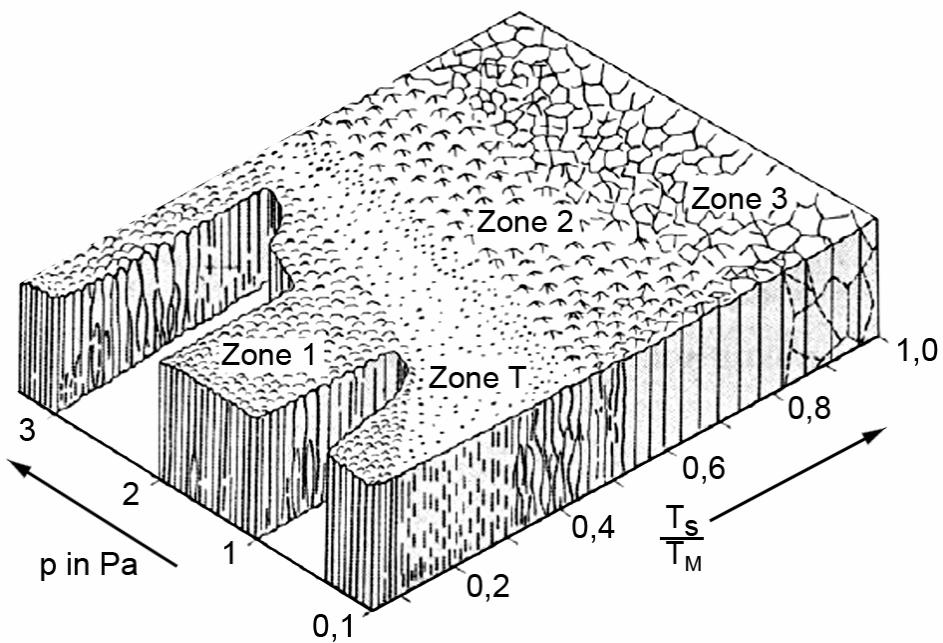


Abbildung 2.8: Strukturzonenmodell nach J. A. Thornton [thor75]. Schichtmorphologie in Abhängigkeit des Kammerdrucks und des Quotienten aus Substrat- und Schmelztemperatur in Kelvin.

Da bei den meisten Metallen die Aktivierungsenergie für Oberflächen- und Volumendiffusion proportional zum Schmelzpunkt ist, kann der Quotient  $T/T_m$  als Maß für Diffusionsprozesse, die während des Filmwachstums ablaufen, angesehen werden. Das in Abbildung 2.8 gezeigte Strukturzonenmodell ist in vier Bereiche mit jeweils unterschiedlicher Schichtmorphologie unterteilt, die im Folgenden beschrieben werden sollen.

In **Zone 1** findet der Abscheidungsprozess bei tiefen Temperaturen statt, so dass die schichtbildenden Teilchen nur eine sehr geringe Mobilität besitzen. Somit findet während des Schichtwachstums kaum Oberflächen- oder Volumendiffusion statt und Abschattungseffekte dominieren die Schichtmorphologie. Hierbei verhindern höher gelegene Oberflächenstrukturen, dass die gesputterten Atome an tiefer gelegene Bereiche der Filmoberfläche gelangen [pell08]. Daraus resultiert eine Schicht, die eine hohe Härte und ein poröses Gefüge mit großen inneren Spannungen und einer hohen Defektdichte aufweist. Die Kristallite, deren Durchmesser mit steigendem Quotienten von  $T/T_m$  zunimmt, haben ein kegelförmiges Aussehen mit gewölbten Enden und offenen Korngrenzen [thor77].

**Zone T (transition zone)** bildet die Übergangszone zwischen Zone 1 und Zone 2. Hier ist der Quotient aus Substrat- und Schmelztemperatur gegenüber Zone 1 erhöht und es findet ein gewisses Maß an Oberflächendiffusion statt, das ausreicht, um die in Zone 1 vorherrschenden Abschattungseffekte teilweise auszugleichen. Der Film besteht in der Zone T aus dichten, kaum definierten, faserigen Körnern. Shen konnte ferner anhand von gesputterten Dünnschichten aus Molybdän zeigen, dass bei relativ geringer Teilchenenergie bzw. bei erhöhtem Sputterdruck ein dendritenartiges Gefüge entsteht [shen03].

Wird die Substrattemperatur während des Abscheideprozesses weiter erhöht, so wird ab einem gewissen Verhältnis von  $T/T_m$  **Zone 2** erreicht. Hier ist die Energie der schichtbildenden Teilchen so hoch, dass ausreichend Oberflächendiffusion stattfinden kann, um die Abschattungseffekte auszugleichen. Als Resultat entsteht ein Film mit glatter Oberfläche und einem Gefüge aus kolumnaren Körnern, die durch ausgeprägte, dichte Korngrenzen voneinander getrennt sind. Die Versetzungen befinden sich nun primär in den Korngrenzen und nicht wie in Zone 1 in den Körnern. Die mechanischen Eigenschaften der Filme sind gegenüber Zone 1 und Zone T deutlich verbessert und ähneln für metallische Filme denen von Gussmaterialien [thor77]. Auch hier gilt, dass die Korngröße mit steigender Substrattemperatur zunimmt.

In **Zone 3** ist die Substrattemperatur während der Abscheidung so hoch, dass Volumendiffusion einen entscheidenden Einfluss auf das sich ausbildende Gefüge hat. Es finden Ausheilungs- und Rekristallisationsprozesse statt, die die Entstehung von globularen

Körnern zur Folge haben. Die mechanischen Eigenschaften von metallischen Schichten entsprechen denen von geglühtem Vollmaterial [thor77].

Ein erhöhter Kammerdruck führt generell zu einer Verschiebung der Zonengrenzen hin zu höheren Substrattemperaturen, da die schichtbildenden Teilchen auf ihrem Weg von Target zum Substrat öfter mit den Sputtergas-Ionen zusammenstoßen, dadurch einen Teil ihrer kinetischen Energie verlieren und in Folge weniger Diffusionsprozesse stattfinden können. Ein weiterer Effekt der Erhöhung des Kammerdrucks ist die Verkleinerung der Übergangszone.

## 2.6 Mechanische Verformung von Materialien mit hexagonaler Kristallstruktur

Nach dem von-Mises-Kriterium muss ein polykristallines Werkstück fünf unabhängige Gleitsysteme aufweisen, um eine geometrisch beliebige Formänderung durchlaufen zu können ohne dass ein Korn dabei durch Aufreißen der Korngrenze von seinem benachbarten Korn getrennt wird [mise28]. Hierbei besteht ein Gleitsystem aus den kristallographisch äquivalenten Gleitebenen mit vorzugsweise dichtester Atompackung und den dazugehörigen Gleitrichtungen in Richtung der dichtesten Atompackung. Somit wird die Plastizität kristalliner metallischer Werkstoffe unter anderem vom Gittersystem, in dem das jeweilige Material kristallisiert, bestimmt. Materialien mit kubisch flächenzentriertem (kfz) Gitter weisen z.B. zwölf unabhängige Gleitsysteme und damit eine große plastische Verformbarkeit auf, während Stoffe, die mit einem relativ hohen  $c/a$ -Verhältnis in der hexagonal dichtesten Kugelpackung (hdp) kristallisieren, bei Raumtemperatur meist nur drei unabhängige Gleitsysteme haben. Je kleiner das  $c/a$ -Verhältnis eines hdp-Materials wird, desto wahrscheinlicher ist es, dass auch prismatische oder pyramidale Gleitsysteme bei der plastischen Verformung aktiv werden können, was die Duktilität des Werkstoffes erhöht [berg08(b)]. Durch die geringe Anzahl an unabhängigen Gleitsystemen wird in Materialien mit hexagonalem Kristallgitter bei plastischer Verformung oftmals eine Zwillingsbildung beobachtet, welche das Kristallgitter und die Gleitebenen in eine günstigere Orientierung zur von außen angelegten Spannung bringt [berg08(b)]. In ihrer Arbeit beschreiben Staroselsky und Anand ein Kristallmechanik-basiertes Modell für die unelastische Verformung von Materialien mit hexagonaler Kristallstruktur, das sie an AZ31B Gussmaterial mit einer chemischen Zusammensetzung von 96.486 wt. % Mg, 2.798 wt. % Al, 0.715 wt. % Zn, Rest Mn und Fe experimentell verifizieren [star03]. Sie konnten feststellen, dass die

vorherrschenden intragranulaten Verformungsmechanismen Gleiten auf den Basalebenen entlang der  $<11\bar{2}0>$  Richtung und auf den pyramidalen  $\{10\bar{1}1\}$  Ebenen in  $<11\bar{2}0>$  Richtung sind. Zusätzlich ist unter Druckspannung eine Verzwillingung auf den  $\{10\bar{1}2\}$  Ebenen in  $<\bar{1}011>$  Richtung möglich [beck01 (a)].

Zur makroskopischen, einachsigen Verformung von polykristallinen Materialien mit hexagonalem Kristallgitter unter Zugspannung ist weiterhin anzumerken, dass immer zuerst eine Verformung derjenigen Körner stattfindet, deren Basalebene als primäres Gleitsystem in  $45^\circ$  zur Zugrichtung orientiert ist [beck01 (a)]. Wie aus Abbildung 2.9, die schematisch den Fall einer einachsigen Zugbelastung zeigt, ersichtlich, ist die Scherspannung  $\tau$  definiert als  $\tau = F/A_0 \cdot \cos(\gamma) \cdot \cos(\alpha) = \sigma \cdot \cos(\gamma) \cdot \cos(\alpha)$ . Dieser Wert, der die auf die einzelnen Versetzungen einwirkende effektive Spannung beschreibt, wird maximal, wenn  $\alpha$  und  $\gamma$  jeweils Werte von  $45^\circ$  annehmen, was bedeutet, dass die Scherkräfte in den Gleitebenen, die in einem Winkel von  $45^\circ$  zur Zugrichtung liegen, am größten sind und somit die kritische Scherspannung, die für eine Versetzungsbewegung und damit für plastische Verformung nötig ist, unter diesem Winkel zuerst erreicht werden.

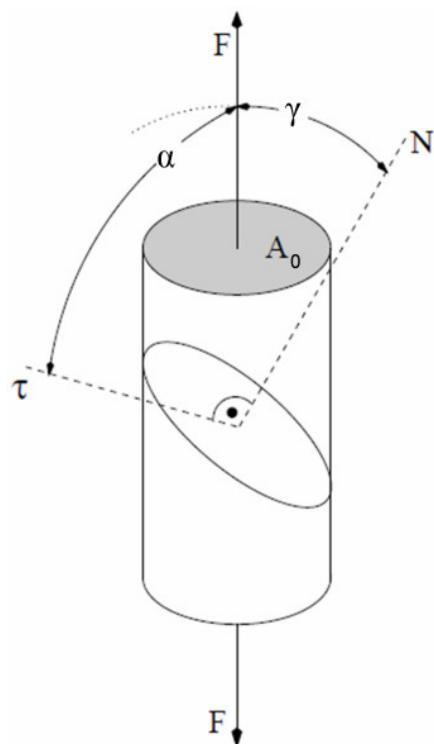


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung einer einachsigen Verformung unter Zugspannung.  $F$ : Richtung der anliegenden Kraft,  $N$ : Gleitebenennormale,  $A_0$ : Grundfläche der Probe,  $\alpha$ : Winkel zwischen Zugrichtung und Gleitrichtung,  $\gamma$ : Winkel zwischen Gleitebenennormale und Zugrichtung,  $\tau$ : Scherspannung nach [gott01].

Von den vielen Möglichkeiten, die Festigkeit, d.h. die Fähigkeit eines Materials plastischer Verformung zu widerstehen, eines Werkstoffes zu erhöhen, soll hier nur die Mischkristallverfestigung behandelt werden.

Wie in Kapitel 2.4 dargelegt, enthalten Mischkristalle neben Atomen des Grundmetalls zusätzlich interstitielle oder substitutionelle Fremdatome. Da diese Atome einen anderen Atomradius aufweisen als die Grundatome, kommt es durch den Einbau der Fremdatome in das Kristallgitter zu Veränderungen in den Gitterparametern und den Bindungskräften zwischen den Atomen [frie06 (b)]. Die Stärke des Effekts kann in kubischen Kristallgittern mit Hilfe der relativen Änderung der Gitterparameter (*size misfit parameter*)  $\delta$  und der relativen Änderung im Schubmodul (*modulus misfit parameter*)  $\eta$  beschrieben werden. Hierbei sind  $\delta$  und  $\eta$  wie folgt definiert [frie06 (b)]:

$$\delta = \frac{1}{a} \cdot \frac{\partial a}{\partial c} \quad (\text{Gl. 2.1})$$

$$\eta = \frac{1}{G} \cdot \frac{\partial G}{\partial c} \quad (\text{Gl. 2.2})$$

mit a: Gitterkonstante, c: Konzentration in at. % an Fremdatomen und G: Schubmodul.

Ist die Abhängigkeit des Schubmoduls der Legierung von der Konzentration der Legierungsatome nicht bekannt, so kann sie näherungsweise über die Formel

$$\eta = 2 \cdot \frac{(G_2 - G_1)}{(G_2 + G_1)} \quad (\text{Gl. 2.3})$$

mit  $G_1$ : Schubmodul des zulegierten Elements und  $G_2$ : Schubmodul des Basiselements bestimmt werden [frie06 (b)]. Hierbei gilt, dass der Effekt der Mischkristallverfestigung umso stärker ausgeprägt ist, je höher die Konzentration der Fremdatome ist und je stärker sich ihr Atomradius und ihr Schubmodul von dem der Grundatome unterscheidet [weiß01].

Die Theorie der Mischkristallverfestigung besagt, dass die Versetzungen in der Legierung von dem um die Legierungsatome herrschenden Spannungsfeld in ihrer Bewegung blockiert werden und es eine erhöhte Kraft erfordert, sie wieder von den Legierungsatomen zu lösen. Von Fleischer konnte für Legierungen mit einem sehr geringen Prozentsatz an Fremdatomen der Zusammenhang

$$\sigma_{ys} = \sigma_{y0} + Z_F \cdot G(|\delta| + \beta|\eta|)^{3/2} \cdot c^{1/2} \quad (\text{Gl. 2.4})$$

zwischen der Dehngrenze und der Konzentration an Legierungsatomen gefunden werden [flei61]. Er geht in seinem Modell davon aus, dass die Fremdatome in so geringen

Konzentrationen vorliegen, dass sie statistisch im Kristallgitter verteilt sind. Für Legierungen, die eine höhere Konzentration an Legierungsatomen aufweisen, wurde von Labusch diese Theorie weiterentwickelt und die Formel

$$\sigma_{ys} = \sigma_{y0} + Z_L \cdot G \cdot \varepsilon^{4/3} \cdot c^{2/3} \quad (\text{Gl. 2.5})$$

mit  $\varepsilon = (\eta^2 + \beta^2 \delta^2)^{1/2}$

aufgestellt [labu70]. Dieses Modell basiert auf der Annahme, dass die Fremdatome nicht länger statistisch im Kristallgitter verteilt sind, sondern sich Bereiche mit einem erhöhten Anteil an Fremdatomen gebildet haben. In beiden Formeln sind  $\sigma_{ys}$  die Dehngrenze der Legierung,  $\sigma_{y0}$  die Dehngrenze von reinem Magnesium,  $Z_F$  und  $Z_L$  numerische Vorfaktoren,  $G$  der Schubmodul,  $\delta$  und  $\eta$  die oben beschriebenen *misfit parameter*,  $\beta$  ein Faktor, der den Unterschied in der Wechselwirkung zwischen der Schrauben- bzw. Stufenversetzung und dem Fremdatom beschreibt und mit  $\beta = 3$  für Schrauben- und  $\beta = 16$  für Stufenversetzungen angegeben wird [kraf71], und  $c$  die Konzentration der Legierungsatome. Des Weiteren führt ein steigender Gehalt von Fremdatomen im Allgemeinen zu einer Verringerung der Bruchdehnung [weiß01, gao09, gao09\_2].

Zur Bestimmung der mechanischen Kennwerte eines Materials wird vorwiegend der Zugversuch eingesetzt.

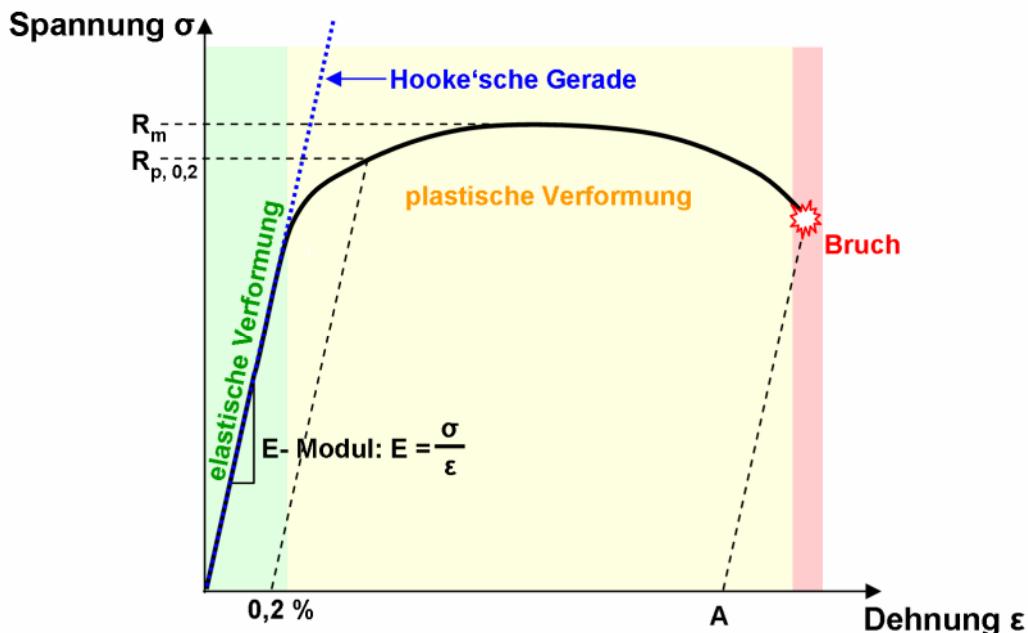


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung eines Spannungs-Dehnungs-Diagramms mit eingekennzeichnetem elastischen und plastischen Verformungsbereich bis zum Bruch und eingezeichneten Materialkennwerten:  $R_m$ : Zugfestigkeit,  $R_{p,0,2}$ : Dehngrenze,  $A$ : Bruchdehnung.

Hierbei wird die Probe in eine geeignete Prüfmaschine eingespannt und bei niedrigen Geschwindigkeiten stoßfrei bis zum Bruch gedehnt. Während dessen werden sowohl die Längenänderung  $\Delta l$  der Probe, als auch die dafür notwendige Kraft  $F$  aufgenommen. Letztere wird bezogen auf den Anfangsquerschnitt  $A_0$  in die Spannung  $\sigma = F/A_0$  umgerechnet und zusammen mit der Dehnung  $\varepsilon = \Delta l/l_0 \cdot 100\%$  in einem so genannten Spannungs-Dehnungs-Diagramm dargestellt [blum94]. Aus diesem lassen sich, wie in Abbildung 2.10 zu sehen, Materialkennwerte wie das Elastizitätsmodul (E-Modul), die Dehngrenze  $R_{p,0,2}$ , die Zugfestigkeit  $R_m$  und die Bruchdehnung  $A$  bestimmen. Hierbei lässt sich der E-Modul entlang der Zugrichtung aus der Steigung der Messkurve im linearen Bereich, d.h. dem Bereich, in dem eine rein elastische Verformung stattfindet, bestimmen. Die Dehngrenze markiert den Punkt, an dem plastische Verformung einsetzt. Technisch wird oftmals die Spannung bestimmt, die an ein Material angelegt werden muss, um eine bleibende Verformung von 0,2 % zu erzeugen. In einem technischen Spannungs-Dehnungs-Diagramm ist die höchste Spannung, die während des Zugversuchs erreicht werden kann, als Zugfestigkeit definiert. Die bleibende Dehnung in diesem Punkt wird auch Gleichmaßdehnung  $A_{gl}$  genannt. Wird die Probe weiter gedehnt, kommt es zu Einschnürungen und letztendlich zum Bruch. Die Bruchdehnung ist hierbei als die bleibende Dehnung nach der Zerstörung der Probe definiert, d.h. Gesamtdehnung abzüglich des elastischen Anteils [blum94].

## 2.7 Allgemeine Korrosionsmechanismen

Korrosion wird ganz allgemein als Schädigung eines Materials durch Reaktionen mit seiner Umgebung definiert [stan00], wobei es eine große Anzahl an unterschiedlichen Schädigungsmechanismen gibt. Generell gilt hierbei, dass Korrosion immer mit dem Transport von Ionen, Molekülen oder Atomen an der Grenzfläche von Material zu Umgebung verbunden ist. Da die Korrosionsprozesse jedoch im Allgemeinen aus mehr als einem Mechanismus bestehen und zusätzlich nicht auf atomarer Ebene betrachtet werden können, müssen über indirekte Messungen und Beobachtungen Rückschlüsse auf das Korrosionsverhalten gezogen werden. Eine oft angewandte Methode ist z.B. die Bestimmung der Korrosionsrate aus der Gewichtsänderung einer Probe mit der Zeit. Ebenso ist es möglich aus Veränderungen von mechanischen oder physikalischen Eigenschaften oder, im Fall von elektrochemischer Korrosion, aus der Messung von Strom und elektrischer Spannung auf Korrosionsmechanismen zurück zu schließen [stan00].

Korrosion kann prinzipiell in die drei großen Gruppen physikalische, chemische und elektrochemische Korrosion unterteilt werden, wobei in dieser Arbeit jedoch das Augenmerk nur auf der elektrochemischen Korrosion liegen soll, da nur diese Form der Korrosion in der Biodegradation eine Rolle spielt. Sie wird im Folgenden anhand des relativ einfachen Systems „Metall in wässriger Lösung“ näher betrachtet. Ist ein Metall in einer wässrigen Lösung thermodynamisch nicht stabil, so korrodiert es und es kommt zur Oxidation von Metallatomen, die als Ionen in die Lösung übergehen. Die ebenfalls frei werdenden Elektronen werden von einem in Lösung befindlichen Elektronenakzeptor aufgenommen. Es ist ebenfalls möglich, dass sich bei einer entsprechenden chemischen Zusammensetzung der wässrigen Lösung aus den Metallionen und Substanzen, die sich in der Lösung befinden, Sulfate, Oxide oder Hydroxide bilden [stan00]. Allgemein wird die Fläche, an der die Oxidationsreaktion stattfindet und an der sich somit Material auflöst, als Anode bezeichnet. Die Kathode ist der Bereich, in welchem die Reduktionsreaktion stattfindet, d.h. die Fläche, an dem die freiwerdenden Elektronen mit positiv geladenen Ionen aus dem Elektrolyt rekombinieren.

Praktisch können, wie in Abbildung 2.11 dargestellt, verschiedene Erscheinungsformen der elektrochemischen Korrosion in Flüssigkeiten unterschieden werden [davi00 (a)].

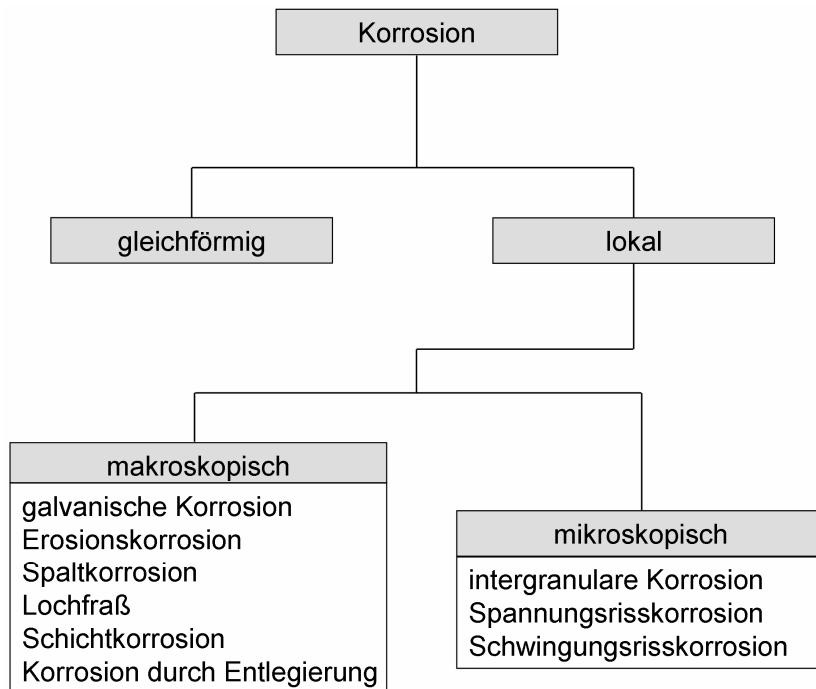


Abbildung 2.11: Erscheinungsformen elektrochemischer Korrosion in Flüssigkeiten nach [davi00 (a)].

**Gleichförmige Korrosion** ist durch einen gleichmäßigen Materialabtrag über die gesamte Probenoberfläche gekennzeichnet (Abbildung 2.12). Diese Form der Korrosion kommt

dadurch zustande, dass Anode und Kathode ständig ihre Position wechseln, da die sich auflösenden Bereiche der Probenoberfläche durch den Stromfluss edler werden und die Anode zu einem Nachbarort springt [davi01]. Aus technischer Sicht ist dies die einfachste Form der Korrosion, da es nur in diesem Fall möglich ist das Verhalten des Materials bis zu einem gewissen Grad vorauszusagen [jone96 (a)].

Lokale Korrosion kommt, wie in Abbildung 2.12 dargestellt, in vielen unterschiedlichen Formen und in verschiedenen Größenordnungen vor und ist dadurch definiert, dass im Gegensatz zur gleichförmigen Korrosion nur ein lokaler Materialabtrag erfolgt. Im Folgenden sollen jedoch nur die Erscheinungsformen der makroskopischen und mikroskopischen lokalen Korrosion näher erläutert werden, die bei der Korrosion von Magnesiumlegierungen beobachtet werden können.

Sind zwei unterschiedliche metallische Materialien in einem leitenden Medium elektrisch leitend miteinander verbunden, findet, wie in Abbildung 2.12 schematisch dargestellt, eine beschleunigte Auflösung des einen, unedleren Materials statt, während das andere, edlere nicht von Korrosion betroffen ist [jone96 (a), davi99].

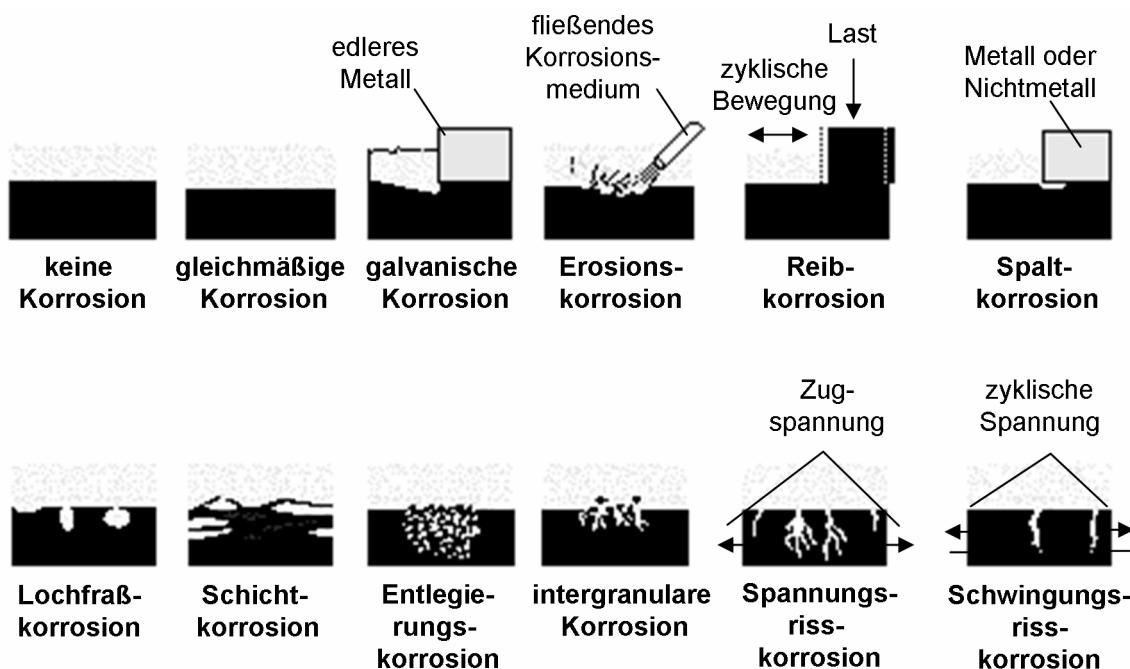


Abbildung 2.12: schematische Darstellung der unterschiedlichen makroskopischen und mikroskopischen Erscheinungsformen der Korrosion nach [davi00 (a)].

Diese Form der lokalen Korrosion wird allgemein als **galvanische Korrosion** bezeichnet und das Metall-Paar als galvanisches Element. Hierbei gilt, dass die Korrosionsgeschwindigkeit umso höher ist je größer die Differenz der elektrochemischen Potentiale der beteiligten Materialien ausfällt. Weitere Faktoren, die die Abtragsrate der galvanischen Korrosion

maßgeblich beeinflussen, sind der elektrische Widerstand zwischen den beteiligten Materialien, die Leitfähigkeit des Elektrolyten, das Größenverhältnis zwischen Anode und Kathode und das Polarisationsverhalten der beteiligten Materialien, d.h. ihr Verhalten bei vom Ruhepotential abweichenden Potenzialen [davi99]. Gerade bei Legierungen, in deren Gefüge Ausscheidungen zu finden sind, spielt daher die galvanische Korrosion oftmals eine entscheidende Rolle.

Lochkorrosion, die auch als **Lochfraßkorrosion** oder als Lochfraß bezeichnet wird, kann bei metallischen Materialien auftreten, die Passivschichten ausbilden. Diese Passivschicht kann von Bromid- oder Chloridionen, die sich im Elektrolyten befinden, angegriffen und lokal aufgelöst werden, so dass an dieser Stelle in der Folge ein galvanisches Element entsteht. Der Lochfraß hat, wie in Abbildung 2.12 angedeutet, je nach betroffenem Material und umgebendem Medium unterschiedliche Erscheinungsformen [jone96 (b)]. So können sowohl tiefe, schmale als auch krater- oder kavernenförmige Löcher entstehen, die aber alle gemein haben, dass sie an der Oberfläche scharf begrenzt und relativ klein sind [davi00 (b)]. Diese Tatsache und der Umstand, dass durch Lochfraßkorrosion nur ein geringer Materialverlust auftritt, macht die Entdeckung dieser Art der Korrosion relativ schwierig, so dass der Lochfraß oftmals erst bemerkt wird, wenn das Bauteil bereits versagt hat [jone96 (b)].

**Intergranulare Korrosion** tritt entlang der Korngrenzen auf und kann in einem fortgeschrittenen Stadium zum Herausfallen der Körner aus dem Werkstück führen [bab005]. Diese Erscheinungsform der Korrosion kann beobachtet werden, wenn sich zum Beispiel beim Kristallisieren aus der Schmelze oder in Folge von Wärmebehandlungen Ausscheidungen bevorzugt an den Korngrenzen bilden und sich so das elektrochemische Potential der Korngrenzen deutlich von dem des Korns unterscheidet, so dass die Korrosionsrate an den Korngrenzen höher ist als im Bereich der Körner [bab005].

## 2.8 Magnesiumkorrosion in wässrigen Medien

Dieses Kapitel umfasst einige elektrochemische Eigenschaften von Magnesium und die während der Korrosion von Magnesium ablaufenden Prozesse. Des Weiteren werden der Einfluss der chemischen Zusammensetzung des Elektrolyten und der Einfluss von Verunreinigungen und Gefüge auf das Korrosionsverhalten von Magnesiumlegierungen dargestellt.

Tabelle 2.2 zeigt die Standardbezugspotentiale einiger Metalle bei 25 °C gegen die Standardwasserstoffelektrode (NHE), die aus platiniertem Platinblech, das in eine saure

## Grundlagen

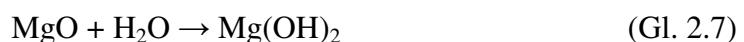
---

wässrige Lösung mit einer Protonenaktivität von 1 getaucht und von Wasserstoff mit 1013,25 mbar Druck umspült wird, besteht [hama98]. Diese Standardbezugspotentiale stellen sich ein, wenn keine äußeren Ströme auf die Elektroden einwirken. Allgemein gilt hierbei, dass ein Stoff umso unedler, also reaktiver, ist, je negativer sein Ruhepotenzial ist. Reines Magnesium hat, wie aus dieser Tabelle ersichtlich, mit  $-2,375$  V das niedrigste Potenzial unter den Konstruktionswerkstoffen und ist somit sehr reaktiv.

**Tabelle 2.2: Standardbezugspotentiale ausgewählter Werkstoffe gegen die Standardwasserstoffelektrode (NHE) bei  $25^{\circ}\text{C}$  nach [hama07]. Die in dieser Arbeit verwendeten Legierungselemente sind farblich hervorgehoben.**

Halbzelle	Elektrodenvorgang	Potenzial / V
Au / Au <sup>+</sup>	$\text{Au}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Au}$	+ 1,420
Ag / Ag <sup>+</sup>	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}$	+ 0,800
Pt / H <sub>2</sub> , H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	$2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\pm 0,000$
Fe / Fe <sup>2+</sup>	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}$	- 0,409
Zn / Zn <sup>2+</sup>	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn}$	- 0,763
Al / Al <sup>3+</sup>	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Al}$	- 1,706
Gd/Gd <sup>3+</sup>	$\text{Gd}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Gd}$	- 2,28 [mish06]
Nd/Nd <sup>3+</sup>	$\text{Nd}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Nd}$	- 2,320
Y/Y <sup>3+</sup>	$\text{Y}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Y}$	- 2,372
<b>Mg / Mg<sup>2+</sup></b>	<b><math>\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mg}</math></b>	<b>- 2,375</b>
Ca/Ca <sup>2+</sup>	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ca}$	- 2,868
Li / Li <sup>+</sup>	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}$	- 3,045

An trockener Luft reagiert Magnesium mit dem Luftsauerstoff unter Bildung eines stabilen amorphen Oxidfilms [nord96]. In Anwesenheit von Wasser wandelt sich die Oxidschicht jedoch in das thermodynamisch stabilere Magnesiumhydroxid  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  um.



Diese  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Schicht verursacht eine Verschiebung des freien Korrosionspotenzials von Magnesium zu Werten um  $-1,7$  V gegenüber der Standard Calomelelektrode [alum00 (f)], ist jedoch, wie aus Abbildung 2.13 ersichtlich, in Medien mit niedrigen und mittleren pH-Werten, zu denen auch das menschliche Blut gehört, nicht stabil. Der Grund dafür ist das geringere spezifische molare Volumen des Magnesiumhydroxids gegenüber dem reinen Magnesium, was dazu führt, dass der sich ausbildende Film unter Spannung steht und sich daher Risse ausbilden [alum00 (f)]. Das so freigelegte Magnesium korrodiert, wobei der frei werdende Wasserstoff den Hydroxidfilm zusätzlich beschädigt. Erst ab pH-Werten  $> 11,5$  ist

die Schicht stabil, da die Risse in der Passivschicht durch sich neu bildendes  $Mg(OH)_2$  sofort wieder verschlossen werden [kain00 (b)].

Allgemein kann die thermodynamische Stabilität eines Metalls in Wasser anhand eines Pourbaix-Diagramms abgeschätzt werden [alum00 (f)]. Hierbei wird, wie in Abbildung 2.13 für Magnesium zu sehen, das Elektrodenpotenzial des Metalls über dem pH-Wert des Elektrolyten aufgetragen, wobei die Werte kleiner als pH 0 und größer als pH 14 rechnerisch ermittelt wurden. Die eingezeichneten Linien begrenzen hierbei die von pH Wert und Elektrodenpotenzial abhängigen Stabilitätsbereiche, wobei die zu den Phasengrenzlinien 2 und 3 parallelen Linien die Konzentration der  $Mg^{2+}$  Ionen in der Lösung in mol/l als Potenz von 10 angeben.

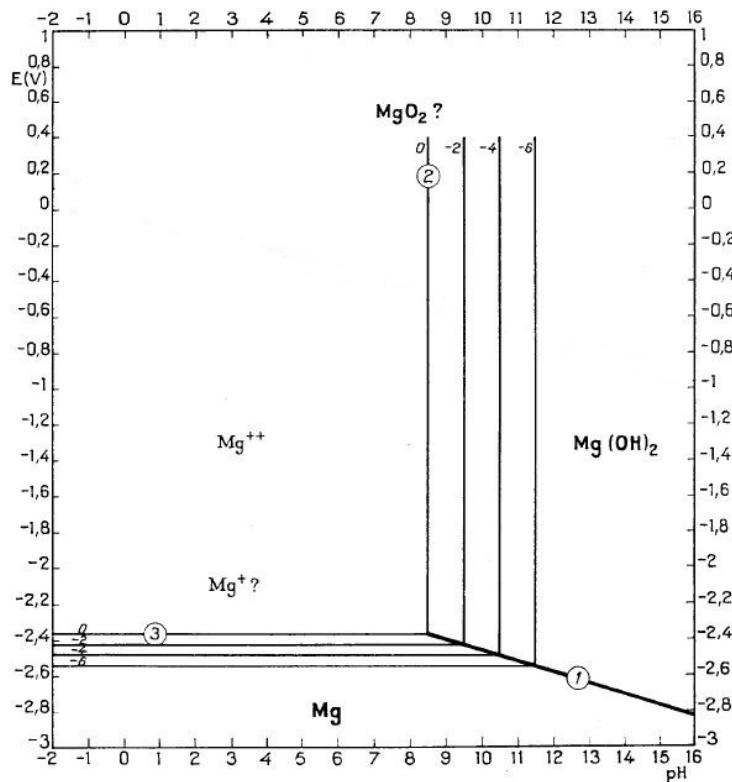


Abbildung 2.13: Pourbaix-Diagramm für Magnesium in Wasser nach [pour74]. Die pH-Werte kleiner 0 und größer 14 sind rechnerisch ermittelte Werte. Mit den Linien 1, 2 und 3 werden die Bereiche der stabilen Phasen des Magnesiums begrenzt. Die Ziffern an den parallelen Linien geben hierbei die Konzentration der Magnesium 2+ Ionen in mol/l als Potenz von 10 an. Im mit „Mg“ bezeichneten Bereich unterhalb der Phasengrenzlinie 3 ist das Magnesium gegenüber Korrosion immun, während es sich in dem Bereich, der rechts der Phasengrenzlinie 2 liegt und mit „ $Mg(OH)_2$ “ beschriftet ist, passiv verhält, da hier das Hydroxid stabil ist und eine Schutzschicht ausbildet. Im mit „ $Mg^{++}$ “ betitelten Bereich korrodiert das Magnesium dagegen ungehindert.

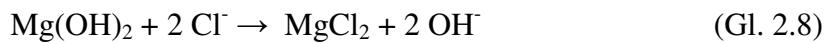
Für reines Magnesium gilt, dass es bei Potenzialen unterhalb der Phasengrenzlinie 3, d.h. bei Werten unter - 2,4 V, über einen weiten pH-Bereich immun ist, da aus thermodynamischen Gründen keine Korrosion stattfinden kann. In einem wässrigen Elektrolyten, der einen pH-

Wert zwischen 8,5 und 11,5 aufweist, bilden sich Hydroxidfilme aus, die jedoch, wie oben beschrieben, die Korrosion nicht dauerhaft verhindern können und erst ab einem pH-Wert über 11,5 stabil sind. In dem Bereich oberhalb der Phasengrenzlinie 3 und links von der Phasengrenzlinie 2, der also einem pH-Wert kleiner als 8,5 und einem Potenzial größer als  $-2,4\text{ V}$  aufweist, findet ungehinderte Korrosion von Magnesium statt, die auch, wie eingangs erwähnt, nicht von vorher gebildeten Oxid- oder Hydroxidschichten verringert werden kann.

### 2.8.1 Einfluss des umgebenden Mediums

Generell gilt, dass das Korrosionsverhalten eines Stoffes stark von der Umgebung abhängig ist und Korrosionsraten somit immer nur spezifisch für ein bestimmtes Medium und bestimmte Umgebungsbedingungen (Umgebungstemperatur, belüftetes oder unbelüftetes System, etc.) angegeben werden können.

In destilliertem Wasser bildet sich bei Raumtemperatur bereits nach kurzer Zeit aufgrund des lokalen Anstiegs des pH-Wertes an der Probenoberfläche auf  $> 10,5$  ein stabiler Hydroxidfilm aus, der das Magnesium vor weiterer Korrosion schützt [beck01 (b)]. Befinden sich jedoch Chloridionen in der Lösung, so wird der korrosive Angriff um ein Vielfaches verstärkt, da die  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  Deckschicht zusammen mit den Chloridionen wasserlösliche Salze bilden [emle66].



Ebenfalls haben Lösungen, die anorganische Bestandteile wie Sulfite ( $\text{SO}_3^{2-}$ ), Sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) oder Nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) enthalten, einen negativen Einfluss auf die Stabilität der Magnesiumhydroxidschicht, da auch sie zusammen mit der Deckschicht wasserlösliche Salze bilden [frie06 (c)]. Im Gegensatz zur Korrosion von Eisen in wässrigen Medien, ist die Magnesiumkorrosion nicht vom Sauerstoffgehalt in der Lösung abhängig. Dies gilt sowohl für destilliertes Wasser als auch für salzhaltige wässrige Lösungen [aved99 (a)].

Gepufferte Lösungen wie z.B. künstliche Körperflüssigkeiten nehmen als Elektrolyte bei der Magnesiumkorrosion insofern einen Sonderstatus ein, als dass sich ihr pH-Wert nicht so schnell und bei einem genügend großen Verhältnis von Probengröße zu Elektrolytmenge nicht messbar ändert. Damit wird die Stabilisierung des  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , die erst bei pH-Werten über 10,5 stattfindet, verhindert. Im Gegenzug bilden sich durch die chemische Zusammensetzung des Elektrolyten Magnesiumphosphate  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ , -carbonate  $\text{MgCO}_3$  bzw. das hydratisierte Magnesiumcarbonat  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , die zu einer Reduktion der Korrosionsgeschwindigkeit beitragen können [xin08].

## 2.8.2 Einfluss der chemischen Zusammensetzung und des Gefüges

Wie aus der elektrochemischen Spannungsreihe in Tabelle 2.2 zu erkennen, ist Magnesium ein sehr unedles Metall, dessen physikalische und elektrochemische Eigenschaften sowohl durch die Menge der Legierungselemente als auch über das sich ausbildende Gefüge maßgeblich beeinflusst werden können [aved99 (b), schl10, song98\_2, song04].

Abbildung 2.14 zeigt den Einfluss von unterschiedlichen Elementen auf die Korrosionsrate von binären Magnesiumlegierungen in Abhängigkeit vom Anteil der zulegierten Stoffe. Die hier aufgelisteten Elemente können grob in drei Kategorien eingeteilt werden.

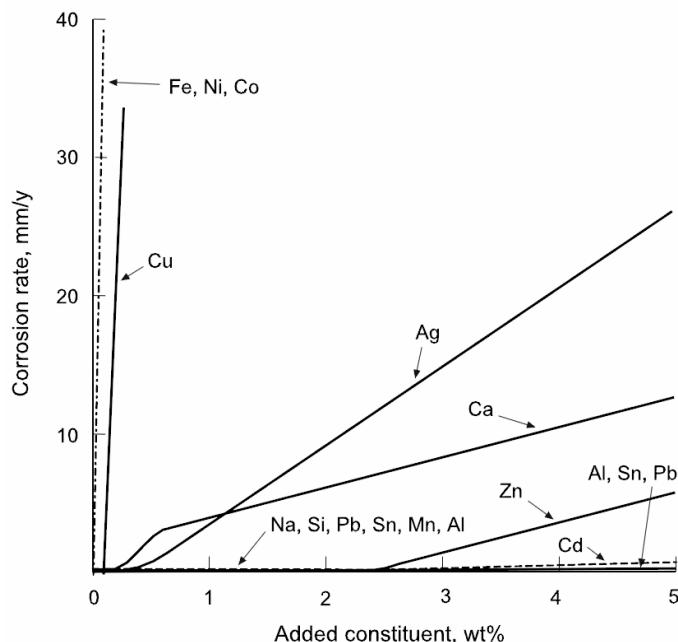


Abbildung 2.14: Korrosionsraten in mm/Jahr von binären Magnesiumlegierungen in 3 % NaCl-Lösung als Funktion des Legierungselementanteils [frie06 (d)].

Die erste umfasst Elemente wie Natrium, Silizium, Blei, Zinn, Mangan, Aluminium und Cadmium, die bis zu einem Wert von 5 gew. % keinen signifikanten Einfluss auf die Korrosionsrate in 3 % NaCl-Lösung haben. Die zweite Gruppe bestehend aus Silber, Calcium und Zink, wirkt schon ab wesentlich geringeren Konzentrationen zwischen 0,3 – 2,5 gew. % mäßig korrosionsfördernd [frie06 (d)]. Diese Elemente, die entweder die Korrosionseigenschaften nicht beeinflussen oder zu einer Verringerung der Korrosionsrate führen oder aber eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bei gleichzeitig nicht zu starker Erhöhung der Korrosionsrate bewirken, werden im Folgenden als Legierungselemente bezeichnet. Sie werden bei der Fertigung der Magnesiumlegierungen willentlich in der gewünschten Konzentration zur Schmelze zugesetzt.

Die dritte Kategorie an Elementen setzt sich aus Kupfer, Nickel, Eisen und Kobalt zusammen, die alle, wie aus Abbildung 2.14 ersichtlich, einen sehr nachteiligen Effekt auf die

Korrosionsbeständigkeit von Magnesiumlegierungen haben. Solche Elemente, die sich, bis auf Kobalt, welches laut Kurze [frie06 (d)] nicht ohne weiteres einer Magnesiumschmelze zugesetzt werden kann, nur mit technologisch sehr aufwendigen Methoden aus geschmolzenem Magnesium entfernen lassen, werden im Zusammenhang mit Magnesiumlegierungen generell als Verunreinigungen klassifiziert. Es konnte gezeigt werden, dass die stark korrosionbeschleunigende Wirkung dieser Elemente ab einem gewissen Toleranzlimit zum Tragen kommt. Dieses Limit wird nach Avedesian für Nickel und Eisen mit 0,005 gew. % und für Kupfer mit 0,05 gew. % angegeben [aved99 (b)]. Der Grund für dieses Verhalten wird in der geringen Löslichkeit dieser Elemente in der Magnesiummatrix gesehen, die eine Ausscheidungsbildung nach sich zieht [frie06 (d)]. Diese Ausscheidungen sind elektrochemisch gesehen deutlich edler als die sie umgebende Matrix, die auch als  $\alpha$ -Phase bezeichnet wird, und wirken somit als kathodische Bereiche, die die lokale Korrosion erhöhen und dazu führen, dass sich das Magnesium um sie herum auflöst

Aufgrund des unedlen Charakters von Magnesium sind auch die Ausscheidungen, die es mit fast allen anderen Elementen bildet, elektrochemisch edler als die Magnesiummatrix und führen, sobald sie im Gefüge präsent sind, ebenfalls zu einer Zunahme der Korrosionsgeschwindigkeit. In diesem Zusammenhang muss jedoch das Mengen- und Größenverhältnis von Ausscheidungen, die im Folgenden als  $\beta$ -Phase bezeichnet werden, und  $\alpha$ -Phase näher betrachtet werden, da dies einen entscheidenden Einfluss auf das Korrosionsverhalten hat. Die folgenden Aussagen gelten insbesondere für aluminiumhaltige Legierungen [zhao08, song98], konnten aber auch in Mg-SE-Zn-Legierungen, die aus Magnesium, einem Seltene Erden Mischmetall und Zink bestehen, beobachtet werden [hamu07]. Liegt eine zweite Phase in relativ geringer Konzentration fein verteilt in den Körnern oder an den Korngrenzen aus magnesiumreicher  $\alpha$ -Phase vor, so wird im Allgemeinen die Korrosionsrate der Legierung erhöht, da die  $\beta$ -Phase hauptsächlich als Kathode fungiert und die Korrosion so beschleunigt. Bildet sich jedoch ein kontinuierliches Netzwerk aus  $\beta$ -Phase um die Körner aus  $\alpha$ -Phase, so wirkt die  $\beta$ -Phase als Barriere und verhindert ein Überspringen der Korrosion von einem Korn auf das nächste. Für diese Art der  $\beta$ -Phasen-Ausbildung müssen die Legierungselemente in relativ hoher Konzentration zugesetzt werden und die Legierung am Ende ein möglichst feinkörniges Gefüge aufweisen, da so zusätzlich die Bildung einer kontinuierlichen Schicht aus  $\beta$ -Phase um die Körner begünstigt wird. Allgemein wirkt eine geringe Korngröße förderlich auf das Korrosionsverhalten von Magnesiumlegierungen unabhängig davon ob sich um die Körner herum eine geschlossene Schicht aus  $\beta$ -Phase gebildet hat [hamu09]. So konnte von Wang et

al. für Gussproben aus AZ31 eine Relation zwischen der mittleren Korngröße und der Auflösungsrate gefunden werden [wang08] und auch Aung et al., deren Untersuchungen sich mit demselben Zusammenhang zwischen Korngröße und Korrosionsverhalten befassen, konnten für AZ31 zeigen, dass Proben, die eine feinere Mikrostruktur aufwiesen, eine geringere Korrosionsrate haben [aung10].

Des Weiteren berichten Scully et al. in ihrer Arbeit, dass gute Korrosionseigenschaften, d.h. geringe Auflösungsraten und eine gleichförmige Korrosion, für solche Gusslegierungen gefunden werden konnten, deren Gefüge aus übersättigten Mischkristallen besteht, die eine gleichmäßige Verteilung der Elemente und eine gute strukturelle Uniformität aufweisen [scul07]. Die Untersuchung von Hehmann et al., die das Korrosionsverhalten von abgeschreckten Magnesium-Aluminium-Legierungen zum Inhalt hatten, zeigen in Übereinstimmung zu [scul07] eine drastische Verringerung der Korrosionsrate, sobald das Gefüge der Volumenproben nur noch aus übersättigten Mischkristallen besteht. Sie schreiben diese Verhalten der Abwesenheit der elektrochemisch edleren intermetallischen Phase  $Mg_{17}Al_{12}$ , die auch als  $\beta$ -Phase bezeichnet wird, zu, die üblicherweise im Gefüge von Mg-Al-Legierungen vorhanden ist [hehm89]. Zudem konnten Bohne et al. in ihrer Arbeit über das Korrosionsverhalten von Magnesium-Aluminium-Legierungen, die mittels Kathodenzerstäubung hergestellt worden waren, feststellen, dass die Neigung zu lokaler Korrosion dieser Dünnschichten, deren Gefüge aus übersättigten Mischkristallen besteht gegenüber der Tendenz zu lokaler Korrosion der entsprechenden Gussproben signifikant verringert ist [bohn06].

Die niedrigsten Korrosionsraten konnten in amorphen Magnesiumlegierungen beobachtet werden [scul07], welche naturgemäß eine größere strukturelle und chemische Homogenität aufweisen als kristalline Legierungen derselben chemischen Zusammensetzung, da sie keinerlei Ausscheidungen enthalten, die als galvanische Elemente fungieren könnten.

## **2.9 Dünnschichten aus Magnesium und Magnesiumlegierungen**

Wie Eingangs erwähnt, gibt es nur wenige Veröffentlichungen zu Dünnschichten aus Magnesium und Magnesiumlegierungen, die im Bereich der Medizintechnik eingesetzt werden sollen. Es konnte jedoch von Bohne et al. und Blawert et al. gezeigt werden, dass Filme aus Magnesium und Magnesiumlegierungen unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung eine ausgeprägte Vorzugsorientierung aufweisen, bei der die (0002) Ebenen parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet sind [blaw07, bohn06]. Des Weiteren

konnte beobachtet werden, dass die mittels PVD Methoden hergestellten Dünnschichten aus den Systemen Mg-Al, Mg-Ti und Mg-Sn und verschiedenen kommerziell erhältlichen, aluminiumhaltigen Magnesiumlegierungen bis weit außerhalb des Löslichkeitsbereichs als übersättigte Mischkristalle vorliegen [blaw07, bohn06] und sich erst bei einer hohen Konzentration des jeweiligen Legierungselements zusätzliche Phasen ausbilden [blaw07]. Auch konnte von Blawert et al. festgestellt werden, dass das Korrosionsverhalten von Filmen aus reinem Magnesium nicht signifikant von der Ionenenergie während des Herstellungsprozesses abhängt [blaw08]. Ähnliche Beobachtungen konnten auch Bohne et al. für Magnesiumlegierungen machen [bohn07]. Sie fanden ebenfalls heraus, dass eine vom jeweiligen Legierungselement abhängige Verzerrung der Gitterkonstanten stattfindet.

Alle Veröffentlichungen berichten übereinstimmend, dass sich das Korrosionsverhalten der Dünnschichten gegenüber den entsprechenden Gussmaterialien deutlich verbessert, wenn die Dünnschichten als übersättigte Mischkristalle vorliegen [bohn06, bohn07, blaw07, blaw09]. Dies schließt sowohl niedrigere Korrosionsraten als auch eine verminderte Tendenz zu lokaler Korrosion ein. Dieses Verhalten wird allgemein darauf zurückgeführt, dass in den dünnen Filmen keine Ausscheidungen vorliegen, die als galvanische Elemente fungieren und so einerseits die Korrosionsrate erhöhen und andererseits zu einer vermehrten lokalen Korrosion führen.

Veröffentlichungen, die das mechanische Verhalten von freitragenden Dünnschichten aus Magnesium oder Magnesiumlegierungen zum Thema haben, sind dem Autor nicht bekannt.

# 3 Experimentelles

## 3.1 Kathodenzerstäubung

Die Kathodenzerstäubung oder auch *sputter deposition* gehört zur Klasse der PVD (physical vapour deposition) Methoden. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, dünne Schichten mit einer Dicke zwischen wenigen nm und mehreren 10  $\mu\text{m}$  abzuscheiden. Hierbei wird in einer Hochvakuumkammer, die mit Argongas geflutet wurde, eine Spannung zwischen dem abzuscheidenden Material – dem Target – und dem Substrat angelegt und auf diese Weise ein Argonplasma erzeugt [ohri02 (a)]. Die positiv geladenen Argonionen werden im elektrischen Spannungsfeld zum Target hin beschleunigt und schlagen dort Atome heraus, die auf dem Substrat kondensieren und auf diese Weise die Dünnschicht bilden. Im Fall des *dc*-Sputterns, welches zum Abscheiden von metallischen Materialien verwendet werden kann, wird eine konstante Spannung zwischen Target und Substrat angelegt, um das Plasma zu erzeugen. Ist das abzuscheidende Material jedoch nichtleitend, so kann die Stromdichte, die zum Zünden und Aufrechterhalten des Plasmas nötig ist, nicht erreicht werden. Daher wurde das Hochfrequenzsputtern (*rf*-Sputtern) entwickelt, bei dem eine Wechselspannung im MHz-Bereich zwischen Target und Substrat angelegt wird [smit95 (a)]. Das Sputtergas ist hierbei nicht auf reines Argon beschränkt, sondern es können weitere Gase wie z.B. Sauerstoff oder Stickstoff beigemischt werden. Durch diese Technik, das reaktive Sputtern, ist es möglich, die chemische Zusammensetzung der Schicht gegenüber der Zusammensetzung des Targets zu verändern [smit95 (b)].

Ein Nachteil der Kathodenzerstäubung ist die Limitierung auf relativ hohe Sputterdrücke, um das Plasma stabil zu halten und damit verbunden eine relativ geringe Abscheiderate. Um diese Probleme zu umgehen, kommt die Technik des Magnetron-Sputterns zum Einsatz. Hierbei werden, wie in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt, auf der Targetrückseite Permanentmagnete angebracht, deren magnetisches Feld durch das Target hindurch reicht und auf Elektronen auf der dem Plasma zugewandten Seite des Targets eine Lenzkraft ausübt. Durch die Kombination von magnetischem und elektrischem Feld werden die Elektronen in der Nähe des Targets auf eine spiralförmige Bahn gezwungen auf der sie effektiver zur Ionisierung des Plasmas beitragen können, da sich so ihre Weglänge bis zur Rekombination mit dem Targetmaterial deutlich verlängert. Auf diese Weise kann eine Abscheidung bei wesentlich geringeren Drücken und gleichzeitig erhöhter Sputterrate vorgenommen werden, was eine erhöhte Einflussnahme auf das resultierende Gefüge der Dünnschichten ermöglicht

[smit95 (c)]. Ein Nachteil des Magnetron-Sputterns ist der durch die Inhomogenität des Magnetfelds verursachte selektive Materialabtrag auf der Targetoberfläche, der so genannte „Sputtergraben“, wodurch die aktiv genutzte Fläche des Targets auf ca. 10 – 30 % verringert wird [ohri02 (b)]. Jedoch gibt es seit einigen Jahren Ansätze, diese geringe Ausbeute beispielsweise durch rotierende Magneten deutlich zu erhöhen, und einen gleichmäßigeren Materialabtrag über das ganze Target zu erzielen [goto09, isek06, isek10].

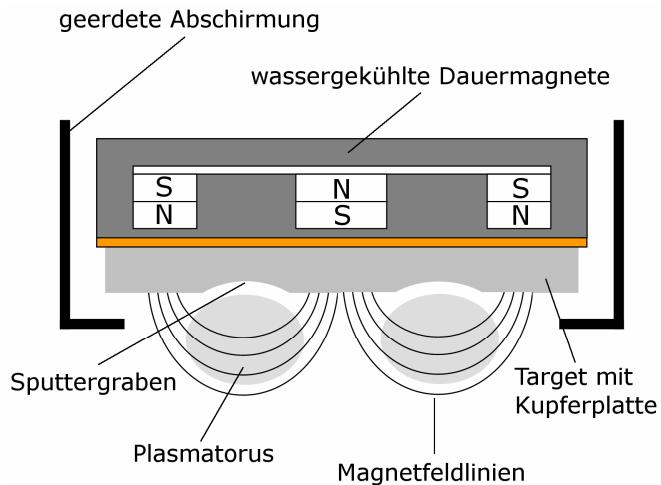


Abbildung 3.1: schematischer Aufbau einer Targetposition beim Magnetron-Sputtern.

Beim Abscheiden von Legierungen werden einige weitere Vorteile der Kathodenerstäubung gegenüber anderen thermischen Verdampfungsmethoden deutlich. Während die unterschiedlichen Dampfdrücke verschiedener Legierungselemente eine stöchiometrische Abscheidung durch Verdampfen nahezu unmöglich machen, können Dünnschichten mit einer dem Targetmaterial sehr ähnlichen chemischen Zusammensetzung durch Sputtern erzeugt werden. Hierbei muss jedoch der *sputter yield*, der die Anzahl der aus dem Target herausgeschlagenen Atome pro eintreffendem Argonion angibt, und die Winkelverteilung der gesputterten Atome berücksichtigt werden, die abhängig von der Ordnungszahl Z sind. Diese beiden Effekte sind dafür verantwortlich, dass die chemische Zusammensetzung des Targetmaterials nicht 1:1 auf die Dünnschicht übertragen werden kann. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass es bedingt durch die hohen Abkühlraten möglich ist Nicht-Gleichgewichts-Phasen abzuscheiden, deren Gefüge aus übersättigten Mischkristallen besteht [wasa92].

Die in dieser Arbeit untersuchten Dünnschichten wurden durch Magnetron-Sputtern mit Hilfe einer CS 650 der Firma von Ardenne hergestellt. Hierbei handelt es sich um eine Anlage in Clusterbauweise, die aus drei Kammern mit insgesamt sechs 8“- und drei 4“-Targetpositionen

und einer Position, auf der Ätzprozesse durchgeführt werden können, besteht. Das Einbringen der zu beschichtenden planaren Substrate in die jeweiligen Kammern erfolgt über eine Schleuse (*load lock*) und einen robotergesteuerten Transferarm. Die Abscheidung der Schichten findet bei einem konstanten Abstand zwischen Target und Substrat statt, der durch die Anlagengeometrie vorgegeben ist und nicht ohne weiteres verändert werden kann. Die in dieser Arbeit verwendeten Abscheideparameter sind in Anhang A – Sputterparameter zusammengestellt.

## 3.2 Strukturelle Charakterisierung

Wie in den Kapiteln 2.6 und 2.8 dargelegt, hängen das Korrosionsverhalten und die mechanischen Eigenschaften von Magnesiumlegierungen stark vom Gefüge der betreffenden Probe ab. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine strukturelle Charakterisierung der Dünnschichtproben mittels Röntgenbeugung (XRD), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) vorgenommen, um Aussagen über die Mikrostruktur, die Gitterkonstanten und die Elementverteilung in der Schicht treffen zu können. Die hierfür verwendeten Techniken sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

### 3.2.1 Röntgenbeugung (XRD)

Mit Hilfe der Röntgenbeugung, engl. **X-Ray Diffraction** (XRD), ist es unter anderem möglich, Informationen über das Bravias-Gitter und dessen Gitterparameter sowie über den Grad der Kristallinität eines Materials zu erhalten. Ebenso können das Vorhandensein von Textur oder Ausscheidungen bestimmt und unter bestimmten Voraussetzungen die Korngröße berechnet werden. Die Technik basiert darauf, dass Röntgenstrahlung einer definierten Wellenlänge, die auf ein Material fällt, die im Material befindlichen Elektronen zu Schwingungen anregt, welche ihrerseits Röntgenstrahlung emittieren. Diese Wellen überlagern sich und interferieren miteinander, wobei der Fall der konstruktiven Interferenz mathematisch über die Bragg-Gleichung beschrieben werden kann:

$$\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin(\theta) \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Hierbei ist  $\lambda$  die Wellenlänge der eintreffenden Röntgenstrahlung,  $d_{hkl}$  der Netzebenenabstand der Ebene, die durch die Millerschen Indizes  $h$ ,  $k$  und  $l$  beschrieben wird, und  $\theta$  der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung auf die Probe.

## Experimentelles

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ein 2- wie auch ein 4-Kreis Goniometer verwendet, die es erlauben, Probe und Detektor definiert gegeneinander zu bewegen [spie09 (b)]. Die in Abbildung 3.2 schematisch dargestellte  $\theta - 2\theta$  oder auch Bragg-Brentano-Geometrie wird im Allgemeinen dazu verwendet, um Übersichtsaufnahmen über einen großen Winkelbereich von Proben unbekannter Mikrostruktur zu machen.

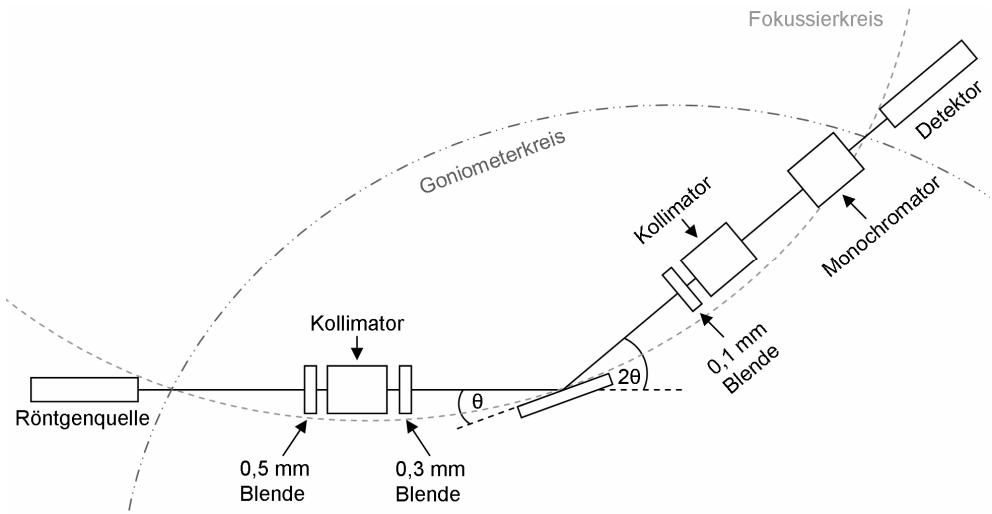


Abbildung 3.2: schematische Darstellung der Bragg-Brentano-Geometrie.

Diese Anordnung zeichnet sich dadurch aus, dass sich die Probe auf einer Achse um den Winkel  $\theta$  bewegt, während sich der Detektor zeitgleich auf einem zweiten Kreis um den Winkel  $2\theta$  dreht. Die Röntgenquelle bleibt hierbei ortsfest [spie09 (b)]. Das so entstandene Diffraktogramm erlaubt es, eine erste Klassifizierung bezüglich der Kristallinität der untersuchten Probe vorzunehmen.

Mit Hilfe von XRD Messungen können bei bekannter Wellenlänge und bekanntem Einfallswinkel ebenfalls die Gitterkonstanten des Materials bestimmt werden. Hierfür wird die Formel zur Berechnung der Netzebenenabstände, die für Materialien mit hexagonalem Kristallgitter wie folgt lautet [cull56]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Gl. 3.2})$$

mit der Bragg-Gleichung kombiniert, so dass sich folgende Formel ergibt:

$$\sin^2(\theta) = \frac{\lambda^2}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{\lambda^2}{4} \cdot \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Gl. 3.3})$$

Mit ihrer Hilfe lassen sich bei zwei bekannten Peakpositionen, deren Millersche Indizes voneinander linear unabhängig sind, die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  des hexagonalen Gitters mit einer Genauigkeit von 0,008 Å bestimmen.

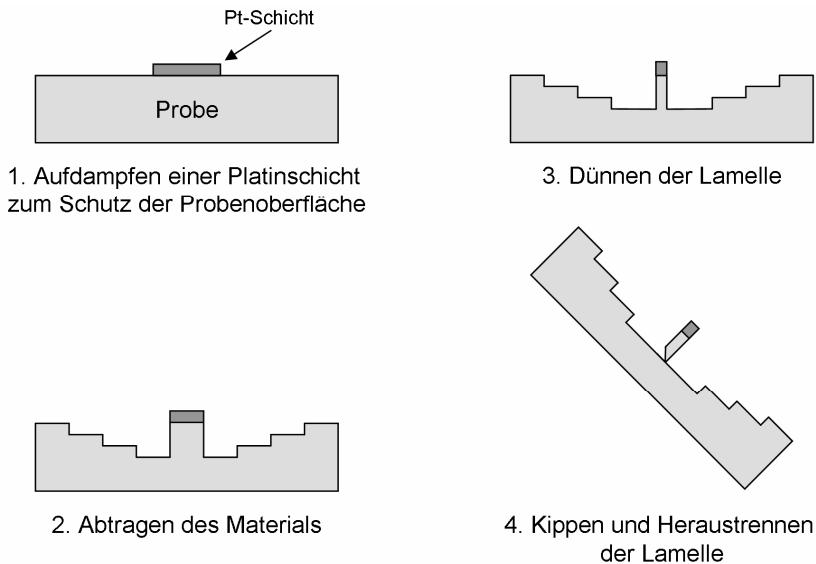
Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten XRD-Messungen wurden ein Seifert XRD 3000TT mit 4-Kreis-Goniometer und einem Seifert XRD 3000PTS mit 2-Kreis Goniometer ausgeführt. Alle Messungen fanden mit Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung statt, die bei einer Hochspannung von 40 kV bei 40 mA erzeugt wurde. Um sicherzustellen, dass monochromatische Röntgenstrahlung in den Messungen zum Einsatz kommt, wurden ein Ni-Filter bzw. ein Monochromator verwendet. Die Messungen wurden hierbei über einen Winkelbereich von 25 – 80 ° sowohl an planaren, auf Si-Substrat abgeschiedenen Dünnschichten zur strukturellen Charakterisierung, als auch an zermahlenen freitragenden Filmen zur Bestimmung der Gitterparameter durchgeführt. Dieses Vorgehen ist nötig, da Mg-Dünnschichten so stark vorzugsorientiert aufwachsen, dass in XRD-Diffraktogrammen intakter Filme nur ein Peak zu erkennen ist.

### 3.2.2 Ionenfeinstrahl (FIB)

Das Funktionsprinzip einer Ionenfeinstrahlanlage, (engl. focused ion beam, FIB) ähnelt dem des Rasterelektronenmikroskops. Während bei letzterem jedoch ein Elektronenstrahl für die Bildgebung zum Einsatz kommt, besteht in der FIB der Primärstrahl aus Galliumionen. Zusätzlich zur einfachen Bildgebung bei niedrigen Beschleunigungsspannungen findet die FIB bedingt durch die Fähigkeit der Galliumionen, bei ausreichender Beschleunigungsspannung Atome aus der Probenoberfläche herausschlagen zu können, oftmals Anwendung in der TEM-Probenpräparation. Hierbei wird, wie schematisch in Abbildung 3.3 gezeigt, zunächst der Bereich des Materials, aus dem die Probe präpariert werden soll, mit einer dünnen Platinschicht bedampft. Im folgenden Schritt werden mit Hilfe des Ionenstrahls auf beiden Seiten der späteren Lamelle stufenförmige Gräben in die Probenoberfläche geschnitten, so dass ein ca. 1 µm dicker Bereich der Probe, im Weiteren als Lamelle bezeichnet, übrig bleibt. Nachdem die Lamelle auf eine vom Probenmaterial abhängige Dicke zwischen 50 – 300 nm heruntergedünnt wurde, wird die Probe gekippt und die Lamelle mit einem Mikromanipulator aus der Volumenprobe herausgetrennt.

Mit dieser Möglichkeit, gezielt aus einer bestimmten Region der Volumenprobe eine TEM Lamelle präparieren zu können, und zusätzlich der Möglichkeit, Querschnittsproben zu erstellen, zeichnet die FIB besonders gegenüber der herkömmlichen Probenpräparation aus. Ein häufig auftretendes Problem bei der Herstellung von Querschnitten ist der *curtain effect*. Hierbei ist die Materialabtragsgeschwindigkeit beim Dünnen der Lamelle ungleichmäßig, was in einer ungleichmäßig dicken Lamelle resultiert. Dieser Effekt tritt meist dann auf, wenn die Oberfläche der Probe eine unebene Topographie aufweist und/oder die chemische

Zusammensetzung der Probe ungleichmäßig ist [tend12] und macht sich in TEM Aufnahmen durch einen streifenförmigen hell-dunkel-Kontrast senkrecht zur Probenoberfläche bemerkbar.



**Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Arbeitsschritte, die für die Präparation einer TEM-Lamelle mittels FIB notwendig sind.**

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Rasterelektronenmikroskop Helios Nanolab Dualbeam von FEI, erlaubt durch seine zwei unabhängigen Strahlengänge eine Beobachtung der Probenoberfläche mit dem Elektronenstrahl während der Präparation der TEM-Lamelle durch den Ionenstrahl.

### 3.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

In der Transmissionselektronenmikroskopie wird eine meist wenige 10 nm dicke Probe mit einem Strahl aus hochenergetischen Elektronen durchstrahlt, die dabei unterschiedliche Wechselwirkungen mit den Atomen der Probe eingehen.

Unter anderem ist es mit TEM Analysen möglich, die kristallographische Orientierung von Körnern zueinander zu untersuchen oder Gitterparameter zu bestimmen. Hierzu wird oftmals die Feinbereichsbeugung (engl. *selected area electron diffraction*, SAED) verwendet, die die Verteilung der Beugungsintensität der im Probenvolumen gestreuten Elektronen im reziproken Raum darstellen. Wie in der Röntgenbeugung gilt auch hier der Zusammenhang  $\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin(\theta)$ . Da jedoch bedingt durch die hohe Energie der Elektronen  $\lambda$  sehr klein wird, gilt im TEM näherungsweise  $\lambda = 2d_{hkl} \cdot \theta$ . Berücksichtigt man zudem noch die Geometrie des

Strahlengangs, die bei der Erfüllung der Beugungsbedingung herrscht (Abbildung 3.4), so erhält man:

$$\frac{g_{hkl}}{D} = \tan(2\theta) = \sin(2\theta) = 2\theta \quad (\text{Gl. 3.4})$$

wobei  $g_{hkl}$  der Abstand zwischen dem transmittierten Primärstrahl und dem Beugungsreflex  $hkl$  im Elektronenbeugungsbild,  $D$  die effektive Kameralänge und  $\theta$  der Bragg-Winkel sind. Eine Kombination dieser beiden Gleichungen ergibt dann:

$$d_{hkl} = \frac{D \cdot \lambda}{g_{hkl}} \quad (\text{Gl. 3.5})$$

so dass sich bei bekannter Kameralänge und bekannter Energie der Elektronen im Primärstrahl über den Abstand der Reflexe im Beugungsbild die Gitterebenenabstände berechnen lassen [will96\_2 (a)].

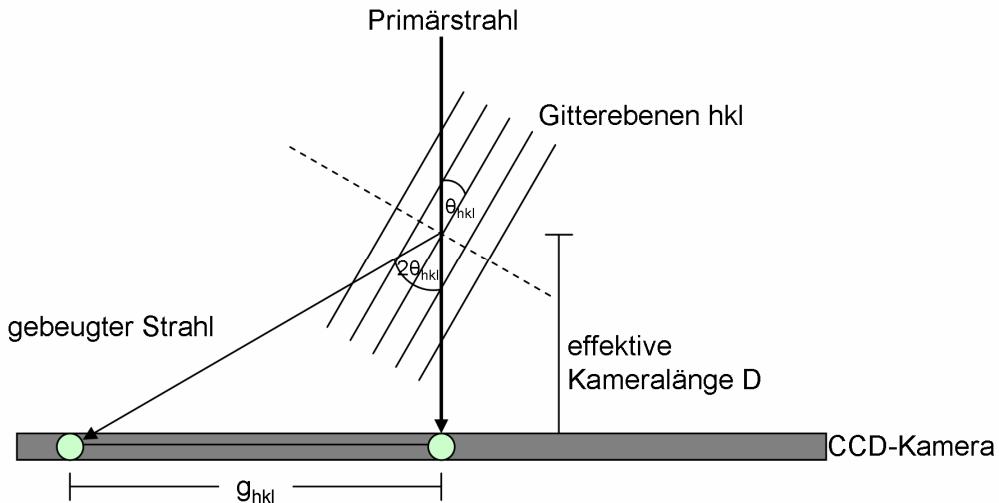


Abbildung 3.4: schematische Darstellung des Strahlengangs im TEM, wenn die Beugungsbedingung an eine Ebene  $hkl$  erfüllt ist.

Des Weiteren kann anhand der Elektronenbeugungsbilder, wie in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt, der Grad der Kristallinität einer Probe bestimmt werden. Hierbei verursacht eine einkristalline Probe ein vom Kristallgitter abhängiges regelmäßiges Punktmuster, wie in Abbildung 3.5 a) zu sehen. Diese Muster können ebenfalls von polykristallinen Proben verursacht werden, wenn die Korndurchmesser so groß sind, dass die Probe im TEM einkristallin erscheint. In einem derartigen Beugungsbild entspricht jeder Beugungsreflex einer Netzebene  $hkl$ . In Abbildung b), die das schematische Beugungsbild einer polykristallinen Probe mit relativ großen Körnern zeigt, sind die einzelnen Reflexe auf Kreisbahnen um den Reflex des Primärstrahls angeordnet. Hierbei entspricht jeder Kreis einer kristallographisch äquivalenten Ebenenschar.

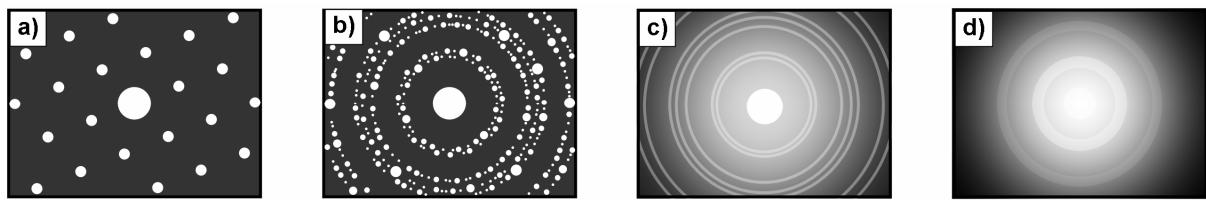


Abbildung 3.5: schematische Darstellung von TEM SAD-Pattern von Proben mit unterschiedlicher Kristallinität. a) Einkristall bzw. Probe mit so großen Körnern, dass sie im TEM einkristallin wirkt. b) Polykristalline Probe mit relativ großen Körnern. c) Polykristalline Probe mit sehr kleinen Körnern bzw. nanokristalline Probe. d) Amorphe Probe. Der große Reflex in der Mitte der Abbildungen ist der Primärstrahl.

Besteht das Gefüge der untersuchten Probe aus kleineren oder nanokristallinen Körnern, so bilden sich, wie in Abbildung c) dargestellt, anstatt der klar ausgeprägten auf Kreisbahnen angeordneten Reflexe schmale, geschlossene Ringe. Besteht das Beugungsbild schließlich nur noch aus breiten, diffusen Ringen, deren Intensität nach außen hin abnimmt, so handelt es sich bei der untersuchten Probe um ein amorphes Material [will96\_2 (b)]. Ebenso können im Dunkelfeldmodus (HAADF – *high angle annular dark field*), in dem nicht das Beugungsbild, sondern die Probe im Realraum abgebildet wird, Ausscheidungen sichtbar gemacht werden, deren Volumenanteil so gering ist, dass ein Nachweis über röntgenographische Methoden wie XRD nicht länger zuverlässig ist. Hierbei macht man sich unter anderem den Z-Kontrast zu Nutze, der dadurch zustande kommt, dass Elektronen unterschiedlich stark an Atomen unterschiedlicher Masse gestreut werden [will96\_2 (c)].

Die während dieser Arbeit entstandenen TEM Analysen wurden an einem Technai F30 G<sup>2</sup> - ST der Firma FEI durchgeführt. Während die Auflösung dieses Geräts prinzipiell hoch genug ist um hochauflösende TEM (HRTEM) zu betreiben, in der einzelne Atome sichtbar gemacht werden können, wurden im Rahmen dieser Arbeit nur Aufnahmen im *scanning transmission electron microscopy* (STEM) Modus, der eine Punktauflösung von 0,2 nm bietet, gemacht.

### 3.2.4 Energiedispersiv Röntgenspektroskopie (EDX)

Um die chemische Zusammensetzung und die Elementverteilung in den in dieser Arbeit untersuchten Dünnschichten örtsaufgelöst bestimmen zu können, wurde die energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. Energy Dispersive X-ray diffraction) eingesetzt.

Die Methode basiert darauf, dass durch eine Anregung der Elektronenhülle der in der Probe befindlichen Atome durch einen fokussierten Elektronenstrahl definierter Energie charakteristische Röntgenstrahlung emittiert wird. Schematisch ist dieser Vorgang in Abbildung 3.6 dargestellt. Da Elektronen nicht nur aus der innersten Schale herausgeschlagen werden können und nicht immer nur von der nächst höheren Schale in die darunterliegende

rekombinieren, entstehen charakteristische Röntgenstrahlen unterschiedlicher, von der jeweiligen Kombination der beteiligten Schalen abhängiger Energien. Zusätzlich zu der charakteristischen Röntgenstrahlung entsteht Bremsstrahlung, die frei wird, wenn die Elektronen des Primärstrahls im Material abgebremst werden. Somit wird ein Röntgenspektrum erzeugt, das aus einer Überlagerung der spezifischen Elementpeaks und dem unspezifischen Untergrund der Bremsstrahlung zusammengesetzt ist.

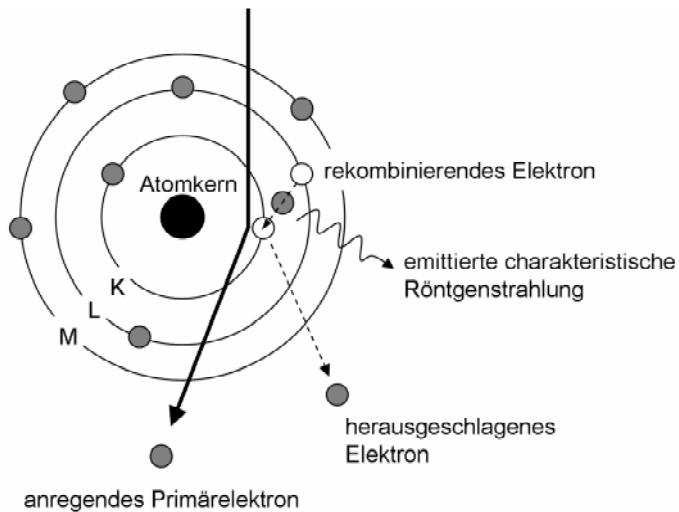


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Vorgänge, die bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie zur Entstehung charakteristischer Röntgenstrahlung führen. Nach [spie09 (c)].

Zur Bestimmung der Elementverteilung oberflächennaher Bereiche, dem *element mapping*, wird ein fokussierter Elektronenstrahl über die Probenoberfläche gerastert und die entstehende Röntgenstrahlung detektiert. Hierbei wird bei Messungen an Volumenproben im Rasterelektronenmikroskop (REM) die Auflösung zusätzlich durch die Anregungsbirne des Elektronenstrahls im Material begrenzt. Die Eindringtiefe von einigen  $\mu\text{m}$  im Material führt hierbei dazu, dass viele Atome in diesem Volumen angeregt werden, so dass das Signal eine Mittelung über diesen Bereich darstellt. Die laterale Auflösung kann durch ein reduziertes Probenvolumen und einen reduzierten Durchmesser des Elektronenstrahls, wie sie im TEM zu finden sind, erreicht werden. Hier ist eine Auflösung von wenigen  $\text{nm}$  möglich.

In dieser Arbeit wurde für die EDX Messungen ein Silizium Drift Detektor (SDD) der Firma Oxford Instruments GmbH verwendet. Die Genauigkeit in der Elementbestimmung, die mit diesem Gerät erzielt werden kann, liegt bei ca. 0,5 at. %.

### 3.3 Untersuchung des Korrosionsverhaltens

Zur Untersuchung des Korrosionsverhaltens von metallischen Materialien in wässrigen Lösungen gehören unter anderem die Ermittlung der Korrosionsrate, d.h. die Geschwindigkeit des Materialabtrags, und der Tendenz eines Materials lokal zu korrodieren. Weiterhin wird die Ausbildung einer passivierenden, d.h. korrosionshemmenden, Schicht bestimmt. Im Rahmen dieser Arbeit kamen hierfür die Verfahren der Ruhepotenzialmessung und potentiodynamischen Polarisationsmessung zum Einsatz, die es im Gegensatz zu Immersionstest, bei denen die zu untersuchenden Proben über mehrere Wochen oder Monate getestet werden müssen, ermöglichen in einer relativ kurzen Messung Aussagen über das Korrosionsverhalten des Materials zu treffen [jone96 (c)].

#### 3.3.1 Messung des Ruhepotentials

Das Ruhepotenzial  $E_{corr}$ , welches auch als freies Korrosionspotenzial bezeichnet wird, stellt sich zwischen der Referenz- und der Arbeitselektrode ein, sobald diese mit einem Elektrolyten in Verbindung kommen. Es ist definiert als das Potenzial, an dem die anodischen und kathodischen Teilströme der elektrochemischen Reaktion betragsmäßig gleich groß sind, so dass nach außen hin ein stromloser Zustand herrscht. Anhand von Ruhepotenzialmessungen, bei denen der zeitliche Verlauf des freien Korrosionspotenzials aufgenommen wird, können Aussagen über die Bildung von passivierenden Schichten, die durch einen Anstieg des Potenzials gekennzeichnet sind, getroffen werden.

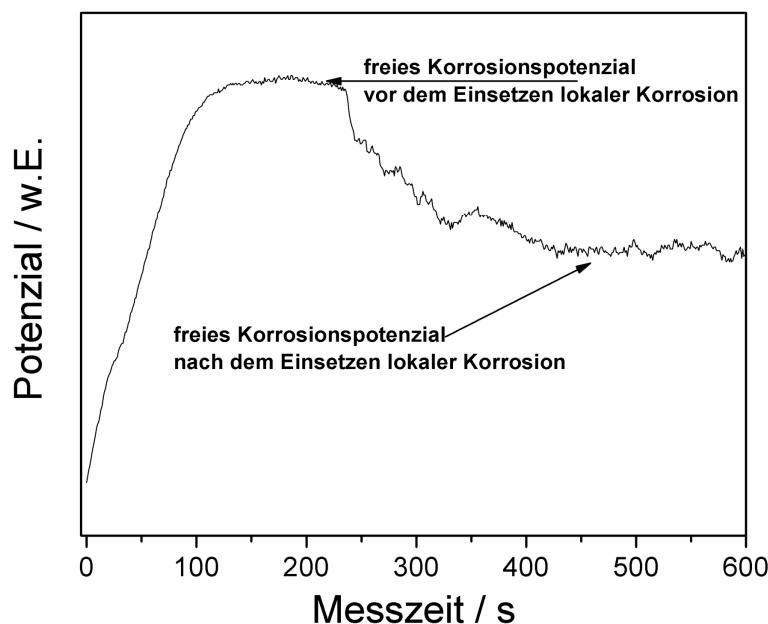


Abbildung 3.7: schematischer Verlauf des freien Korrosionspotenzials bei einsetzender lokaler Korrosion.

Ebenso kann mit Hilfe dieser Messungen das Einsetzen von lokaler Korrosion beobachtet werden, was einerseits zu einem plötzlichen Abfall des Potenzials und andererseits, wie in Abbildung 3.7 gezeigt, zu einem unruhigeren Kurvenverlauf führt. Weiterhin ist eine Bestimmung des freien Korrosionspotenzials für die Durchführung der potentiodynamischen Polarisationsmessungen notwendig, da diese Messungen in einem Potenzialintervall um  $E_{\text{korr}}$  stattfinden.

### 3.3.2 Potentiodynamische Polarisationsmessungen

Potentiodynamische Polarisationsmessungen dienen wie eingangs erwähnt dazu, in kurzen Messzeiten Informationen über das Langzeitkorrosionsverhalten eines Materials zu ermitteln. Hierzu wird in den meisten Fällen ein Drei-Elektroden-Aufbau bestehend aus Gegen-, Referenz- und Arbeitselektrode verwendet. Während der Messung wird dem System eine Soll-Spannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode vorgegeben, welche sich im Verlauf der Messung je nach den gesetzten Parametern verändert. Der Potentiostat erfüllt bei den potentiodynamischen Polarisationsmessungen die Aufgabe kontinuierlich stromlos die real zwischen Arbeits- und Referenzelektrode anliegende Ist-Spannung zu ermitteln und mit der Soll-Spannung zu vergleichen. Für den Fall, dass sie nicht übereinstimmen, wird die Arbeitselektrode mit Hilfe eines Regelkreises auf den Wert der Soll-Spannung polarisiert, indem ein entsprechender Strom zwischen ihr und der Gegenelektrode angelegt wird. Dieser Strom, der auch als Zellstrom bezeichnet wird, ist die zweite relevante Messgröße.

Die Messgenauigkeit kann wesentlich durch die geometrische Anordnung und den Abstand der Elektroden zueinander beeinflusst werden, da, wenn ein Strom zwischen Gegen- und Arbeitselektrode ein Strom fließt, eine entsprechende Spannung über dem Elektrolyten abfällt. Dieser ohmscher Spannungsabfall, der schematisch in Abbildung 3.8 dargestellt ist, ist proportional zur Stromstärke  $I$  und dem Widerstand des Elektrolyten, d.h. dem Abstand  $x$  zwischen der Arbeits- und der Referenzelektroden und invers proportional zur Leitfähigkeit  $\kappa$  des Elektrolyten [scri90 (a)]:

$$E_{\text{IR}} = I \cdot x / \kappa \quad (\text{Gl. 3.6})$$

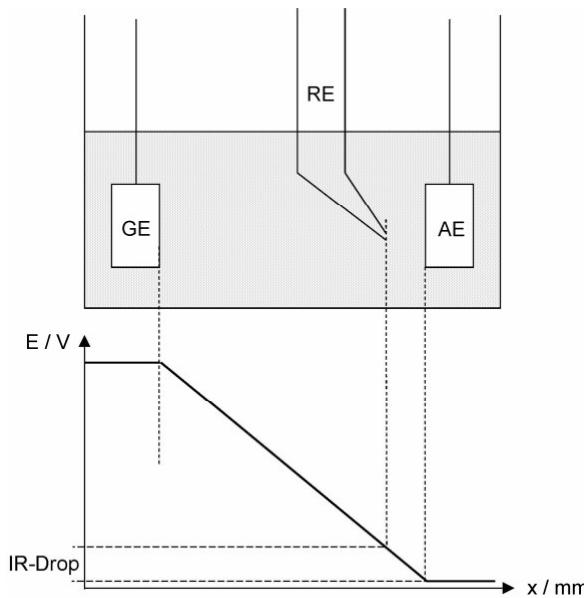


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Elektrodenabstand und IR-Drop ( $E_{IR}$ ). GE: Gegenelektrode, RE: Referenzelektrode, AE: Arbeitselektrode.

Bleibt der Spannungsabfall unkompenziert, so kann der Messfehler in schwach leitenden Elektrolyten so groß werden, dass die Messung nicht länger Informationen über die ablaufenden Korrosionsvorgänge enthält, sondern nur noch Aussagen über den Elektrolytwiderstand gemacht werden können [scri90 (a)]. Dies äußert sich in den Stromdichte-Spannungs-Kurven dadurch, dass die ursprünglich linearen Bereiche der Messkurve bei höheren Stromdichten abflachen und somit eine Auswertung, die über ein Anfitten der linearen Bereiche geschieht, unmöglich wird. Um diesem Problem entgegenzuwirken und den ohmschen Spannungsabfall so gering wie möglich zu halten, kommen so genannte Haber-Luggin-Kapillaren zum Einsatz, die durch ihre fein ausgezogene Kapillaröffnung den Abstand zwischen Referenz- und Arbeitselektroden verringern. Um abzuschätzen, ob eine gemessene Stromdichte-Spannungs-Kurve, die oftmals auch als Tafel Grafik bezeichnet wird, ausgewertet werden kann oder zu sehr durch den ohmschen Spannungsabfall verzerrt ist, wird die Ausdehnung der linearen Bereiche der Kurve betrachtet. Hierbei gilt eine Messkurve als auswertbar, wenn sich die linearen Bereiche über mindestens eine halbe Dekade der Stromdichte erstrecken [scri90 (b)].

Für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Potentiostat des Typs VersaSTAT 3-300 der Firma Princeton Applied verwendet, der mit einer Drei-Elektroden-Messzelle verbunden war. Hierbei wurde als Gegenelektrode ein Platinnetz und als Referenzelektrode Ag/AgCl in einer 3 molaren KCl Lösung verwendet. Die Arbeitselektrode war die zu untersuchende Mg-Dünnsschicht, die in einer speziell hierfür entwickelten Halterung so eingebaut war, dass nur ein definierter Bereich der Probenoberfläche in Kontakt zum

Elektrolyten stand, während der Rest der Probe wasserdicht verschlossen war. Der Messaufbau und die Elektrodenanordnung sind in Abbildung 3.9 und Abbildung 3.10 gezeigt.

Alle Korrosionstests wurden nach folgendem Schema durchgeführt:

- 1) Messung des freien Korrosionspotenzials für 5 Minuten
- 2) Durchführung der potentiodynamischen Polarisationsmessung in einem Intervall von - 0,4 V bis + 0,6 V um das Ruhepotenzial bei einer Potenzialvorschubrate von 1 mV/s bis eine Stromdichte von 2 mA/cm<sup>2</sup> überschritten wurde.

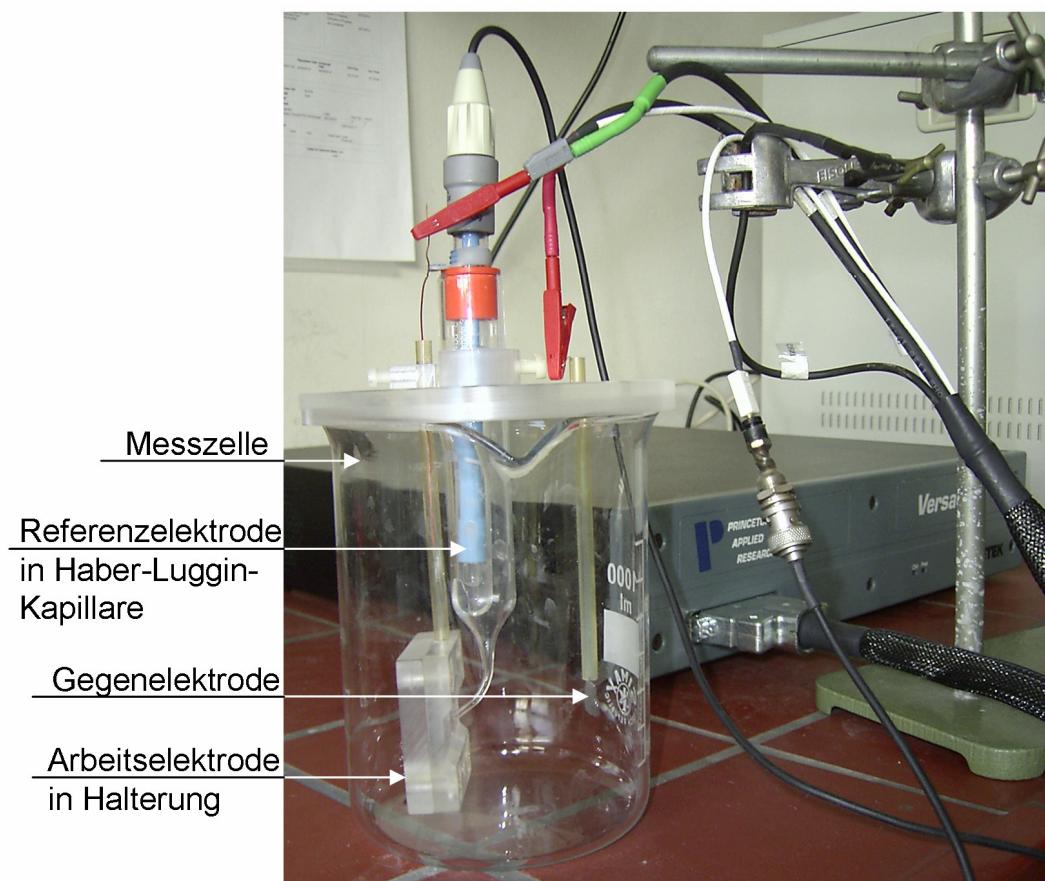


Abbildung 3.9: Messaufbau für die Durchführung von potentiodynamischen Polarisationsmessungen bestehend aus einem Glasgefäß gefüllt mit Elektrolyt, der in Abbildung 3.10 im Detail gezeigten Elektrodenanordnung mit den entsprechenden elektrischen Anschlüssen und einem Potentiostaten.

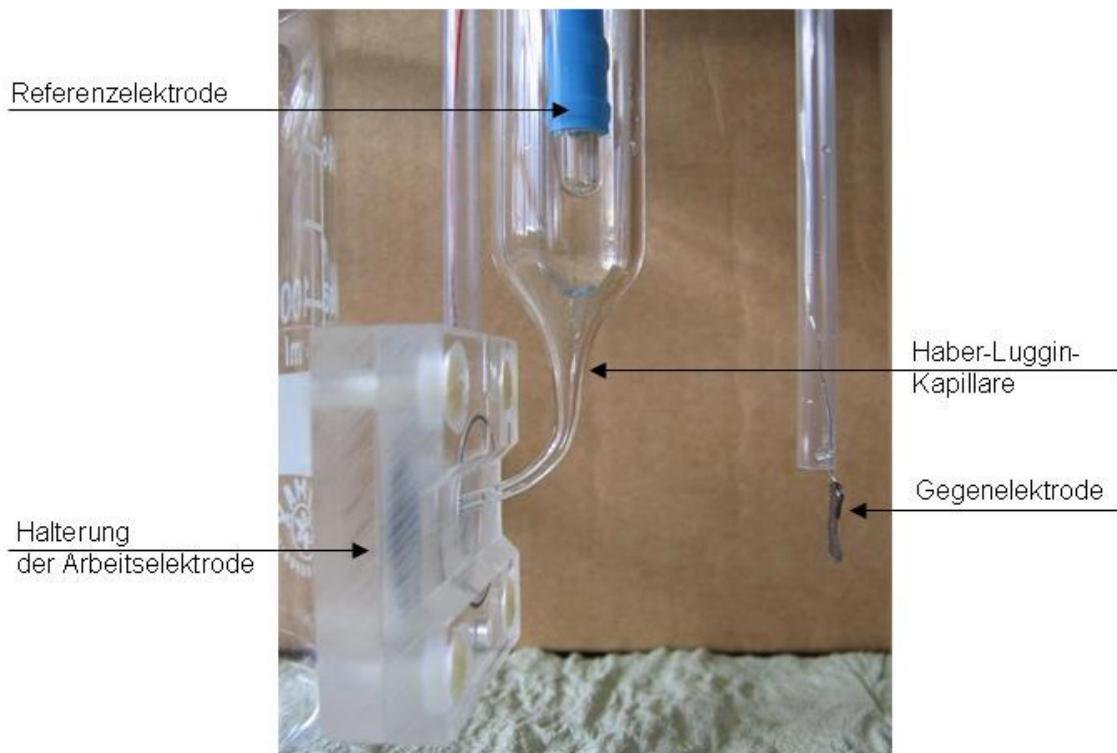


Abbildung 3.10: Elektrodenanordnung während der potentiodynamischen Polarisationsmessung. Von links nach rechts: Arbeitselektrode mit Halterung, Referenzelektrode aus Ag/AgCl in Haber-Luggin-Kapillare, Gegenelektrode aus Platingflecht.

### 3.3.3 Berechnung der Korrosionsrate

Die Korrosionsrate KR elektrochemischer Reaktionen lässt sich über das Faradaysche Gesetz aus der Korrosionsstromdichte  $i_{\text{korr}}$  ermitteln:

$$KR = \frac{M}{nF\rho} \cdot i_{\text{korr}} \quad (\text{Gl. 3.7})$$

Hierbei ist M das Atommasse des korrodierenden Materials, n die Anzahl der pro Atom an der elektrochemischen Reaktion beteiligten Elektronen, F die Faradaykonstante, die einen Wert von 96500 C/mol hat, und  $\rho$  die Dichte des Materials. Da bis auf  $i_{\text{korr}}$  alle Parameter der oben genannten Gleichung materialspezifische Konstanten oder Naturkonstanten sind, muss zur Ermittlung der Korrosionsrate lediglich die Korrosionsstromdichte experimentell aus Polarisationsmessungen bestimmt werden.

Elektrochemische Polarisation ist als die Abweichung des Potenzials an der Oberfläche der Arbeitselektrode vom freien Korrosionspotenzial  $E_{\text{korr}}$  definiert, die durch das Anlegen eines äußeren Potenzials hervorgerufen wird. Es wird je nach Vorzeichen des Potenzials zwischen anodischer und kathodischer Polarisation unterschieden. Während dem Metall bei der

anodischen Polarisation Elektronen entzogen werden, was zu einer Verschiebung des Potenzials in positive Richtung führt, werden bei der kathodischen Polarisation zusätzliche Elektronen an die Oberfläche der Probe geliefert. Aufgrund der vergleichsweise geringen Reaktionsrate an der Grenzfläche zwischen Metall und Elektrolyt kommt es zu einer Verschiebung des Oberflächenpotenzials in negative Richtung [jone96 (d)].

Bei elektrochemischen Reaktionen wird im Allgemeinen zwischen Aktivierungs- und Konzentrationspolarisation unterschieden, je nachdem, was der bestimmende Faktor der ablaufenden Reaktion ist. Ist sie diffusionskontrolliert, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist so hoch, dass die elektroaktive Spezies nicht schnell genug zur Oberfläche hin oder von ihr weg bewegt werden kann, so spricht man von Konzentrationspolarisation. Bestimmt jedoch ein Schritt in der Halbzellenreaktion die Rate des Ladungstransfers, so liegt Aktivierungspolarisation vor. In letzteren Systemen lässt sich der Zusammenhang zwischen angelegtem Potenzial und resultierender Stromdichte durch die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben [jone96 (d)]:

$$i = i_{\text{korr}} \cdot \exp \frac{\eta}{\beta_a} + i_{\text{korr}} \cdot \exp \frac{-\eta}{\beta_c} \quad (\text{Gl. 3.8})$$

Hierbei sind  $i$  die gemessene Summenstromdichte,  $i_{\text{korr}}$  die Korrosionsstromdichte,  $\beta_a$  und  $\beta_c$  die anodische bzw. die kathodische Tafelkonstante, die die Steigung der Tafelgeraden im anodischen bzw. kathodischen Bereich angeben [pere04], und  $\eta$  die Überspannung, die als Differenz zwischen dem angelegten Potenzial und dem freien Korrosionspotenzial definiert ist:

$$\eta = E_{\text{app}} - E_{\text{korr}} \quad (\text{Gl. 3.9})$$

In Abbildung 3.11 ist eine idealisierte Stromdichte-Spannungs-Kurve gezeigt. In blau und rot sind die kathodische bzw. die anodische Teilstromdichte und in schwarz die daraus resultierende Summenstromdichte dargestellt. Da sich experimentell nur die Summenstromdichte  $i$  bestimmen lässt, zur Bestimmung der Korrosionsrate jedoch die Teilstromdichten benötigt werden, müssen diese aus den Messdaten abgeleitet werden. Wie aus der Abbildung zu sehen, ist bei hohen negativen Überspannungen der anodische Teil der Gesamtstromdichte vernachlässigbar klein und die Summenstromdichte kann durch die Tafel-Gleichung für die kathodische Reaktion angenähert werden:

$$\eta = -\beta_c \cdot \log \frac{i}{i_{\text{korr}}} \quad (\text{Gl. 3.10})$$

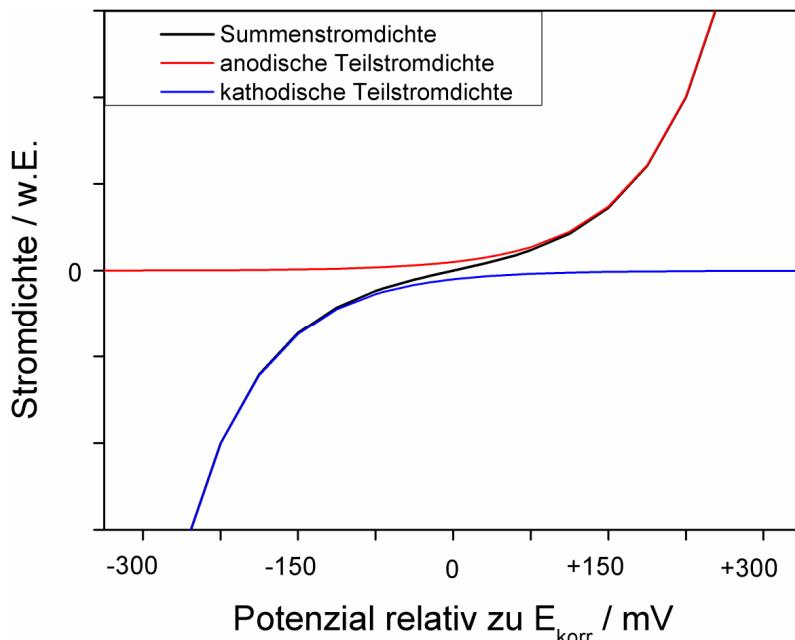


Abbildung 3.11: aus der Butler-Volmer-Gleichung berechnete, idealisierte Stromdichte-Spannungs-Kurve mit eingezeichneter anodischer (rot) und kathodischer (blau) Teilstromdichte und der sich aus der Addition dieser beiden ergebenden Summenstromdichte (schwarz).

Im Gegenzug wird bei einer relativ hohen positiven Überspannung der kathodische Anteil an der Gesamtreaktion vernachlässigbar klein, da das Reaktionsgleichgewicht in Richtung der anodischen Reaktion verschoben ist, und die Butler-Volmer-Gleichung kann auf folgenden Ausdruck reduziert werden:

$$\eta = \beta_a \cdot \log \frac{i}{i_{corr}} \quad (\text{Gl. 3.11})$$

Da sich in dieser Darstellung aus der Summenstromdichte die Teilstromdichten nur sehr schwer anfitten lassen, wird, wie in Abbildung 3.12 schematisch dargestellt, die gemessene Stromdichte logarithmisch gegen das angelegte Potenzial aufgetragen und so eine Tafel-Grafik erzeugt. In dieser Darstellungsweise lassen sich durch Anfitten der linearen Bereiche, der so genannten Tafel-Geraden, sowohl die Korrosionsstromdichte als Schnittpunkt der beiden extrapolierten Geraden am Ruhepotenzial E<sub>corr</sub>, als auch die Tafel-Konstanten als Steigung der jeweiligen Gerade bestimmen [tost01].

In Systemen, die der Konzentrationspolarisation unterliegen, weist die Tafel-Grafik nicht länger die oben gezeigte Charakteristik auf. Da ab einer vom jeweiligen System abhängigen Überspannung die Reaktionsrate derartig hoch ist, dass der Ladungstransfer durch die Diffusionsrate der elektroaktiven Spezies im Elektrolyten bestimmt wird, wird ein weiterer Anstieg der Stromdichte behindert. In Folge dessen kommt es zu einem Abflachen der Tafel-Geraden, was das Anfitten und damit die Bestimmung der Korrosionsrate bedingt durch die mitunter nur sehr kurzen linearen Bereiche stark erschwert oder unmöglich macht.

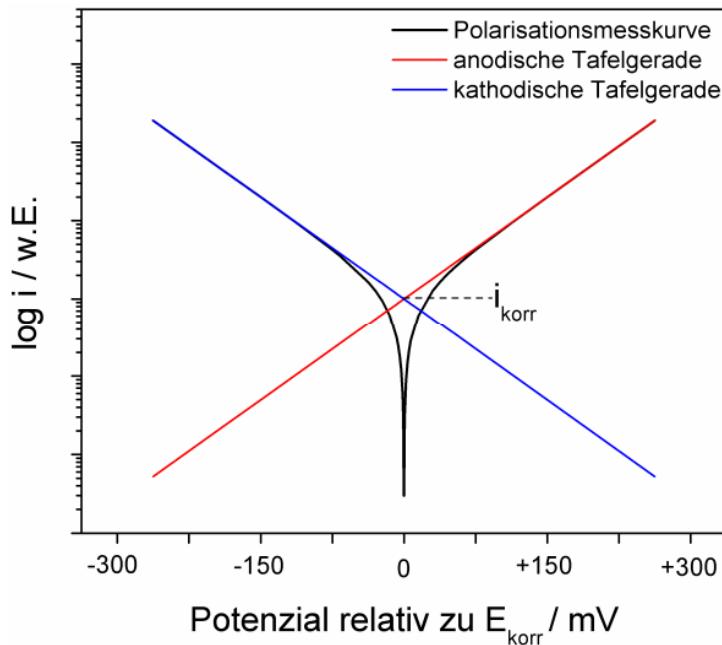


Abbildung 3.12: aus der Butler-Volmer-Gleichung berechnete, idealisierte Polarisationsmesskurve mit eingezeichneter anodischer und kathodischer Tafelgerade. Der Schnittpunkt beider Graden ist definiert als Korrosions-stromdichte  $i_{\text{korr}}$ .

Oftmals entsprechen experimentell bestimmte Tafel-Grafiken nicht der in Abbildung 3.12 dargestellten idealen Form, sondern weisen derartig gekrümmte anodische Äste auf, dass ein Anfitten der Tafel-Geraden nicht möglich ist [jone96 (e)]. Die Gründe für dieses Verhalten werden in der Bildung von Oxid- oder Hydroxidschichten vermutet, die die Oberfläche der Probe während der Polarisationsmessung irreversibel verändern [jone96 (e)]. Ebenso können entstehende Korrosionsprodukte die Oberflächenrauhigkeit der Probe und damit auch die Tafelcharakteristiken verändern.

### 3.3.4 Bestimmung des Durchbruchspotenzials

Das Durchbruchspotenzial, auch als Pittingpotenzial bezeichnet, ist definiert als die Überspannung, bei der, wie in Abbildung 3.13 schematisch dargestellt, im anodischen Ast der Tafel-Grafik die Stromdichte abrupt stark ansteigt. Es markiert den Punkt, an dem an der Probenoberfläche lokale Korrosion einsetzt. Anhand der Potenzialdifferenz zwischen freiem Korrosionspotenzial und Pittingpotenzial lässt sich die Neigung eines Materials zu lokaler Korrosion abschätzen, wobei gilt, dass das Material umso anfälliger für lokale Korrosion ist, je kleiner die Potenzialdifferenz ausfällt.

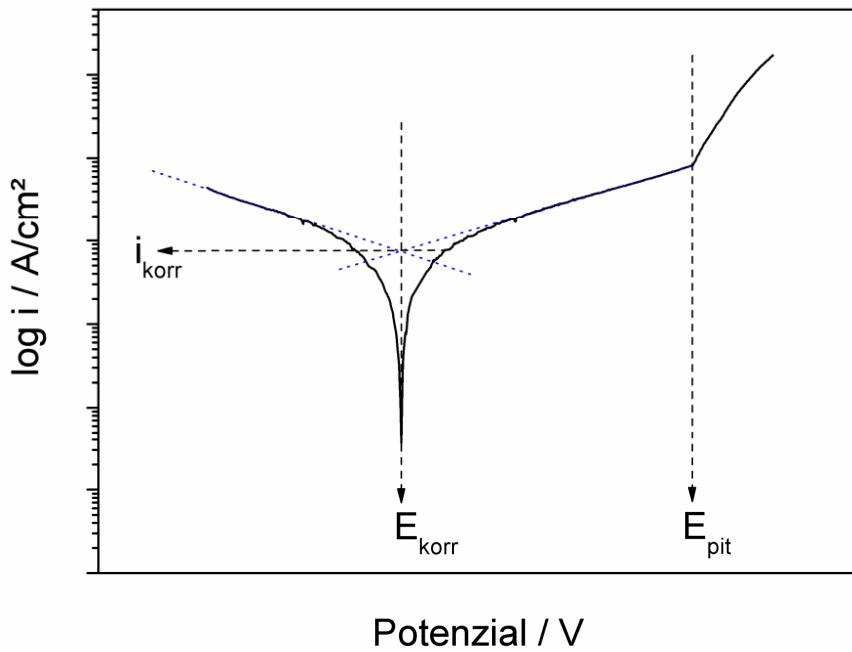


Abbildung 3.13: schematische Darstellung einer Polarisationskurve in der halblogarithmischen Darstellung mit eingezeichnetem Pitting- ( $E_{\text{pit}}$ ), und Ruhepotenzial ( $E_{\text{korr}}$ ) und der Korrosionsstromdichte ( $i_{\text{korr}}$ ).

### 3.4 Mechanische Charakterisierung – Zugtests

Der Zugversuch liefert wichtige Festigkeits- und Verformungskennwerte und ist somit für viele Materialien eine der bedeutendsten zerstörenden Materialprüfverfahren. Die mechanischen Eigenschaften dünner Schichten, welche auf einem Substrat abgeschieden wurden, können mittels Zugversuch jedoch nicht bestimmt werden. Der Grund ist in der im Vergleich zur Schicht großen Dicke des Substrats zu sehen, dessen mechanische Eigenschaften die des Films überlagern würden. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit freitragende Dünnschichten hergestellt.

Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden mit einer Zugprüfmaschine der Firma Messphysik vom Typ Beta 5-5/6 x 10 an freitragenden Dünnschichten mit Filmdicken zwischen 10 und 15  $\mu\text{m}$  durchgeführt. Für sämtliche Messungen wurde eine Einspannlänge von 7 mm und eine Dehnrate von 0,2 %/min. gewählt. Die Messungen wurden entweder bis zum Bruch der Probe oder bis zu einem Abfall der mechanischen Spannung von 70 % durchgeführt. Die Zugprüfmaschine mit eingebautem Film ist in Abbildung 3.14 dargestellt.

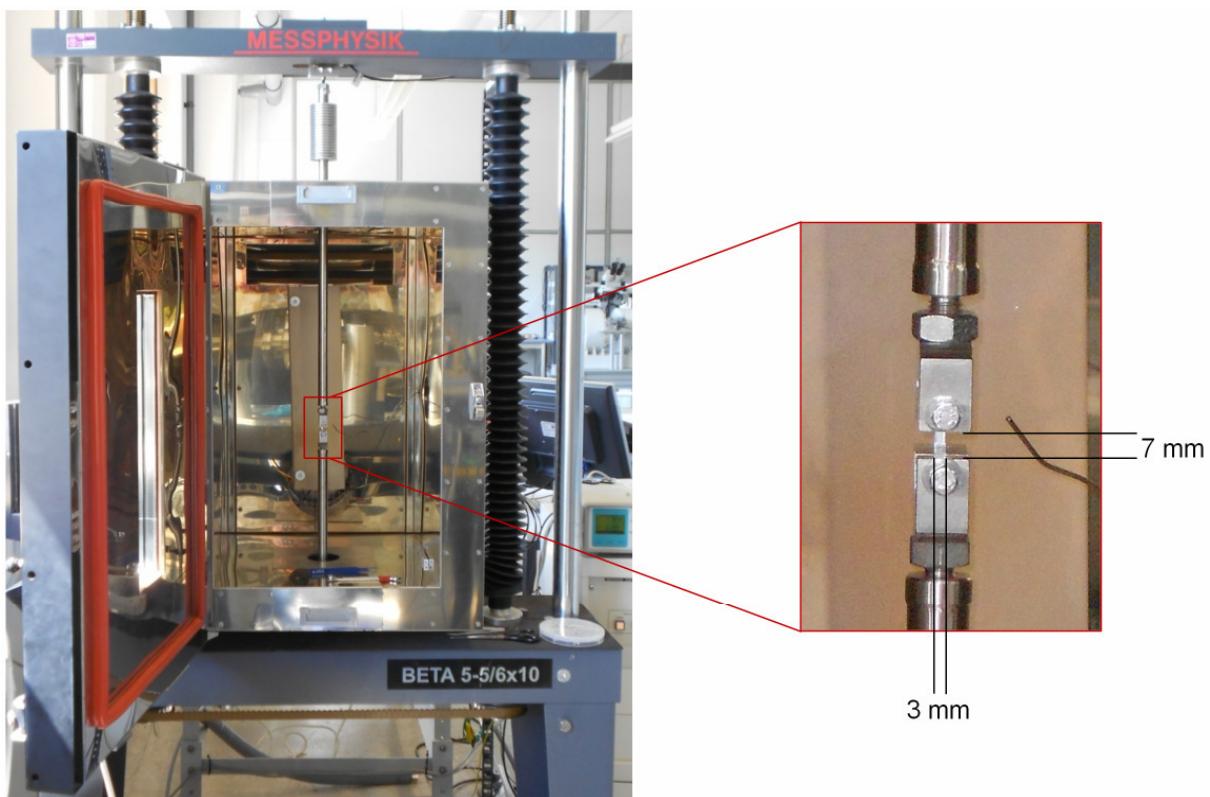


Abbildung 3.14: links: Zugprüfmaschine mit eingebautem Film; rechts: vergrößerte Ansicht des Films.

# 4 Ergebnisse und Diskussion

Der Ergebnis- und Diskussionsteil gliedert sich in vier große Abschnitte, die die Dünnsschichten aus reinem Magnesium, Multilagensysteme und die ternären und binären Legierungen umfassen. Es werden die mechanischen Eigenschaften und das Korrosionsverhalten der Legierungen charakterisiert und zusammen mit der Mikrostruktur diskutiert.

## 4.1 Reines Magnesium

Um eine Vergleichsgrundlage zu schaffen, wurden ebenfalls Dünnsschichten aus hochreinem Magnesium mit einer Reinheit von 3N5 abgeschieden und hinsichtlich ihrer Mikrostruktur, ihrem Korrosionsverhalten und ihren mechanischen Eigenschaften charakterisiert.

### Strukturelle Charakterisierung

In Abbildung 4.1 ist auf der linken Seite ein XRD-Diffraktogramm einer gesputterten Dünnsschicht aus reinem Magnesium dargestellt.

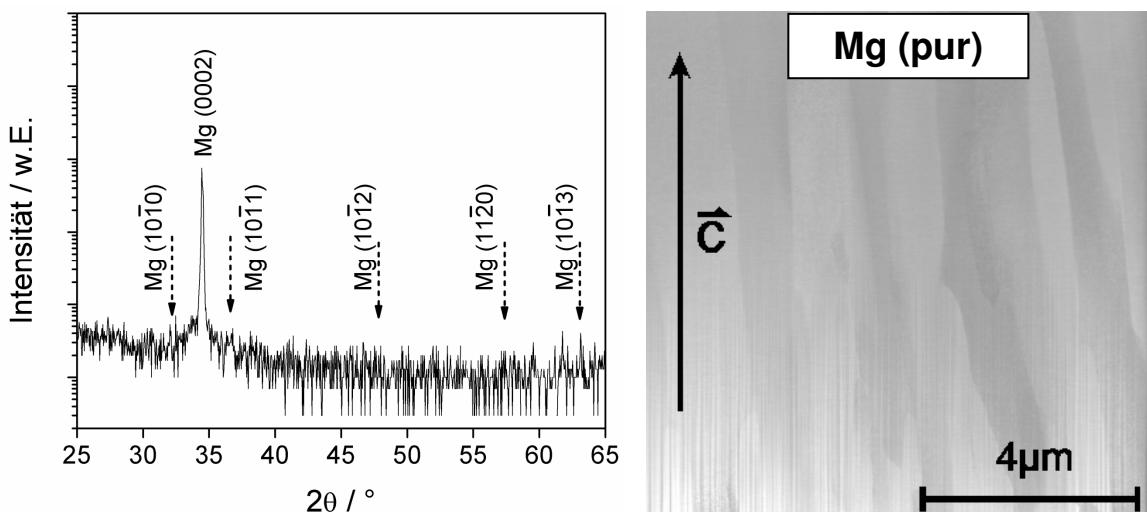


Abbildung 4.1: links: Röntgendiffraktogramm einer Dünnsschicht aus reinem Magnesium. Die y-Achse ist logarithmisch dargestellt, um Peaks niedrigerer Intensität besser erkennen zu können. Die gestrichelten Pfeile geben die Winkel an, bei denen im Pulverdiffraktogramm die Beugungspeaks für Magnesium liegen. Rechts: STEM Querschnittsaufnahme einer Dünnsschicht aus reinem Magnesium.

Es ist deutlich zu erkennen, dass im Winkelbereich von  $25 - 65^\circ$  nur ein Peak vorhanden ist, der Mg (0002) zugeordnet werden kann. Dies deutet darauf hin, dass die Schichten eine starke Vorzugsorientierung aufweisen. Auf der rechten Seite ist eine STEM Querschnittsaufnahme eines Magnesiumfilms abgebildet, die ein kolumnares Gefüge zeigt und somit die Aussage des XRD-Diffraktogramms unterstützt.

Zusätzlich zur Charakterisierung der auf Substrat abgeschiedenen Filme wurden ebenfalls XRD-Untersuchungen an pulverisierten freitragenden Dünnschichten vorgenommen, deren Ergebnisse in der folgenden Abbildung zu sehen sind. Aus dieser Messung lassen sich, wie in Kapitel 3.2.1 erläutert, die Gitterkonstanten des reinen Magnesiums zu  $a = 3,21 \text{ \AA}$  und  $c = 5,21 \text{ \AA}$  bestimmen. Diese Werte stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten für die Gitterkonstanten,  $a = 3,2095 \text{ \AA}$  und  $c = 5,2107 \text{ \AA}$ , im Rahmen der Messgenauigkeit überein [alum00 (b)].

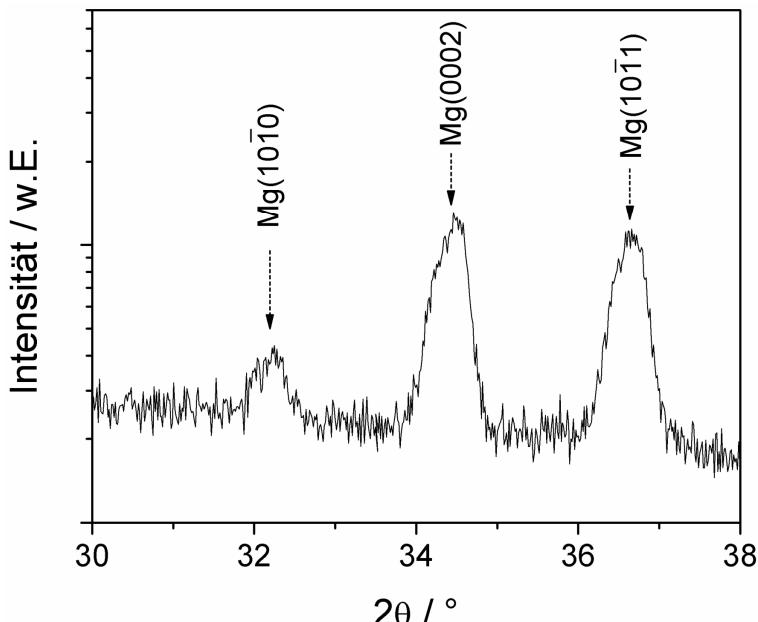


Abbildung 4.2: XRD-Diagramm von pulverisierten freitragenden Dünnschichten aus reinem Magnesium.

### Untersuchung des Korrosionsverhaltens

Abbildung 4.3 zeigt eine exemplarische Tafel-Grafik einer Dünnschicht aus reinem Magnesium. Diese Filme zeigen in PBS eine Korrosionsrate von  $16 \pm 1,5 \text{ } \mu\text{m/Monat}^2$  und eine Potenzialdifferenz zwischen dem freien Korrosionspotenzial und dem Pittingpotenzial von  $\Delta E = 0,3 \text{ V}$ .

---

<sup>2</sup> Hier und im Folgenden ist ein Monat als eine Zeitspanne von 30 Tagen definiert.

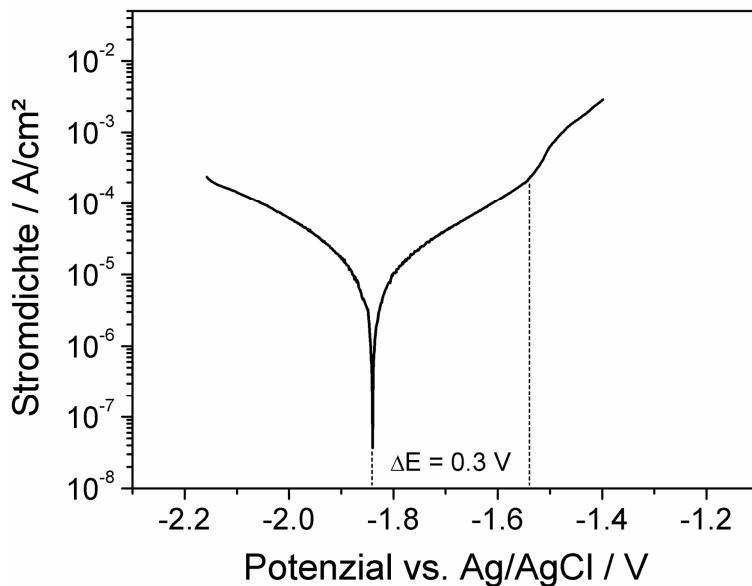


Abbildung 4.3: Tafel-Grafik einer Dünnschicht aus reinem Magnesium.

### Mechanische Charakterisierung

Eine exemplarische Zugkurve der freitragenden Filme aus reinem Magnesium ist in Abbildung 4.4 zu sehen. Diese Dünnschichten weisen folgende Materialkennwerte auf: technische Dehngrenze:  $55 \pm 2 \text{ MPa}$ , Zugfestigkeit:  $84 \pm 3 \text{ MPa}$ , Bruchdehnung:  $90 \pm 15 \text{ \%}$ .

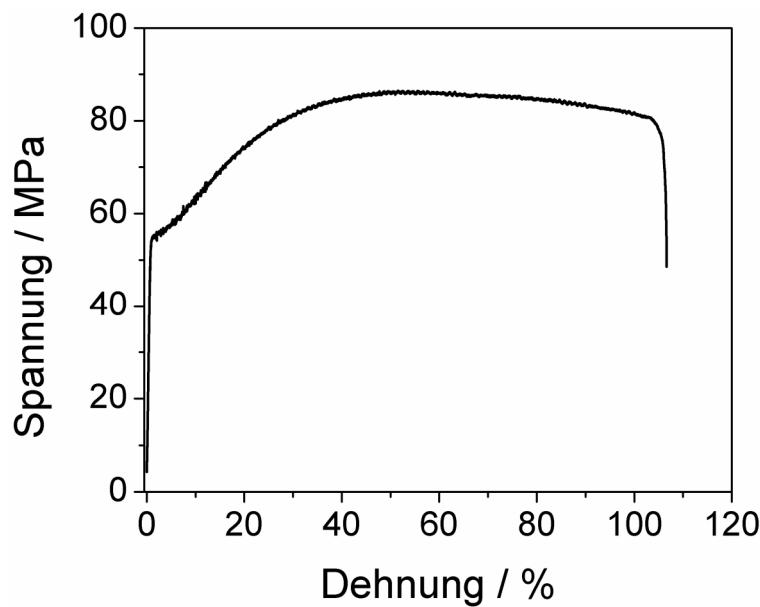


Abbildung 4.4: Zugkurve einer freitragenden Dünnschichten aus reinem Magnesium.

## 4.2 Multilagensysteme

Da die zeitliche und räumliche Kontrolle des Korrosionsverhaltens bei biodegradierbaren Implantaten eine wichtige Rolle spielt, um die strukturelle Integrität des Implantats für eine für die Anwendung ausreichend lange Zeitspanne aufrecht zu erhalten, wurden im Rahmen dieser Arbeit Ansätze verfolgt, dieses Ziel über Multilagensysteme zu erreichen. Hierzu wurde in einem ersten Ansatz ein System aus Magnesiumoxid ( $MgO$ ), das in Wasser praktisch unlöslich ist [gest12], und der kommerziell erhältlichen Legierung AZ31, die aus 2,5 – 3,5 wt. % Al, 0,7 – 1,3 wt. % Zn und 0,2 – 1,0 wt. % Mn besteht, verwendet. Es wurden Multilagen mit einer Einzelschichtdicke von 0,5  $\mu m$  für AZ31 und 5 nm für  $MgO$  präpariert, so dass ein Film mit einer Gesamtschichtdicke von ca. 5  $\mu m$  bestehend aus 10 Doppelagen entstand. Die Ergebnisse der Korrosionstests an diesen Multilagen und an Schichten, die nur aus AZ31 bestehen, sind in Abbildung 4.5 in Form von Tafel-Grafiken dargestellt.

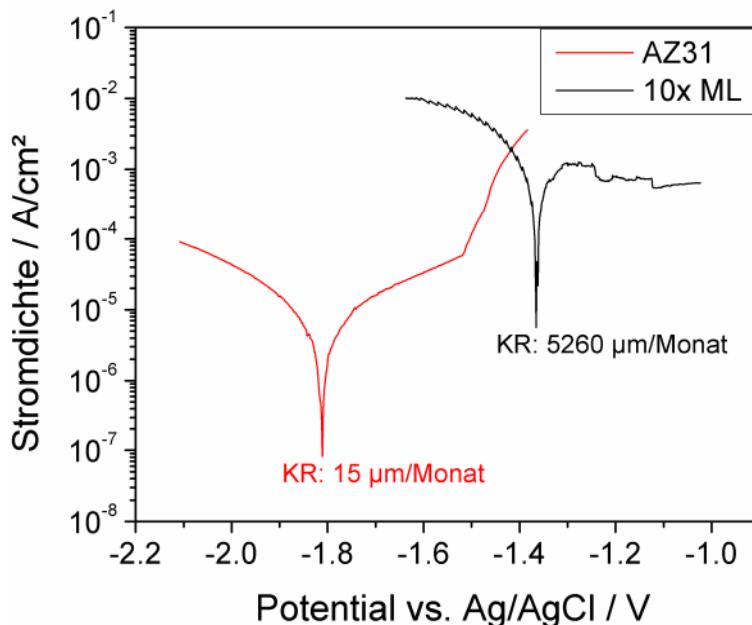


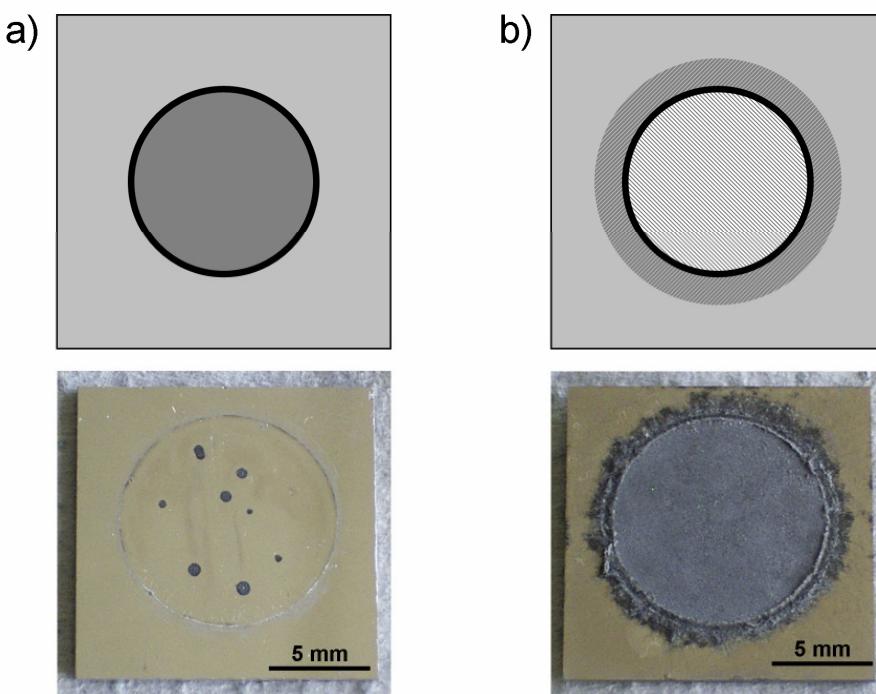
Abbildung 4.5: Tafel-Grafiken einer AZ31 Monolage und einer Multilagen-Dünnschicht aus AZ31 und  $MgO$ . Das gezackte Aussehen der Tafel-Grafik der Multilage im linken Ast ist auf die extrem hohe Korrosionsrate zurückzuführen.

Man kann erkennen, dass die Messkurve, die zur Multilagen-Dünnschicht gehört, eine von der Norm abweichende Form aufweist, wie sie die rote, zur AZ31 Monolage gehörige Messkurve zeigt. Der Grund hierfür ist zu einer die extrem hohe Korrosionsrate der Multilagenproben, die etwa 5260  $\mu m$ /Monat beträgt und sich damit gegenüber der Korrosionsrate der einphasigen Schicht aus AZ31, die eine Korrosionsrate von ca. 15  $\mu m$ /Monat aufweist, etwa um den Faktor 350 erhöht hat. Dies sorgt für eine sehr hohe Wasserstoffentwicklung, der sich in Form einer Blase in der Probenhalterung anlagert und somit die aktive Korrosionsfläche im Verlauf der Messung verringert. Dies führt wiederum zu

## Ergebnisse und Diskussion

---

einer Verringerung der Stromdichte. Löst sich die Blase in Folge weiterer Wasserstoffentwicklung, so vergrößern sich die aktive Fläche und damit auch die gemessene Stromdichte wieder. Der Wechsel dieser beiden Zustände erzeugt die im linken Ast der schwarzen Messkurve auftretenden Schwankungen der Stromdichte. Die unstetige Form des rechten, anodischen Astes der Tafel-Grafik kann damit erklärt werden, dass die Dünnschicht so schnell korrodiert ist, dass sich zu diesem Zeitpunkt der Messung die aktive Fläche, die normalerweise mit einem O-Ring vom Rest der Probe elektrochemisch abgetrennt ist, bereits komplett aufgelöst hat. Dadurch konnte die Korrosion jene Bereiche der Dünnschicht erreichen, die, wie in schematisch gezeigt, im Normalfall durch den O-Ring geschützt sind. Die durch diese Korrosionsvorgänge entstandenen Ströme, erzeugen das Signal in diesem Teil der Tafel-Grafik.



**Abbildung 4.6:** schematische Darstellung und entsprechende Fotografien der Bereiche, die während einer potentiodynamischen Polarisationsmessung korrodieren (dunkle Flächen). a) normaler Fall, b) Sonderfall, hervorgerufen durch extrem hohe Korrosionsraten. Der schwarze Kreis in den schematischen Zeichnungen repräsentiert den verwendeten O-Ring.

Da dieses System auf Grund der viel zu hohen Korrosionsraten nicht für die angestrebte Anwendung als Stentmaterial in Frage kommt, wurden in einem zweiten Ansatz Multilagen-Schichtsysteme aus reinem Magnesium und der Legierung Mg1Ca, die sich in ihrer chemischen Zusammensetzung und Korrosionsrate nur minimal unterscheiden, präpariert und getestet. Hierbei wurde bei der Herstellung der Dünnschichten zum einen die Dicke der Einzellagen variiert, die Gesamtschichtdicke von  $5 \mu\text{m}$  jedoch beibehalten. Zum anderen

wurde die Schichtfolge, d.h. aus welchem Material die ungeraden und die geraden Lagen bestehen, variiert, so dass eine Reihe an Multilagen hergestellt wurde, die mit einer Schicht aus reinem Magnesium abschließen, im Folgenden als Mg(pur) top bezeichnet, und eine Charge Multilagen, deren oberste Schicht aus Mg1Ca besteht (Mg1Ca top). Die Schichtdicken in diesen Systemen waren für beide Materialien gleich. Zusätzlich zu den beiden Multilagensystemen fanden Referenz-Korrosionsmessungen an Proben aus Monolagen der einzelnen Komponenten statt. Die Ergebnisse der Korrosionstests sind in Abbildung 4.7 dargestellt.

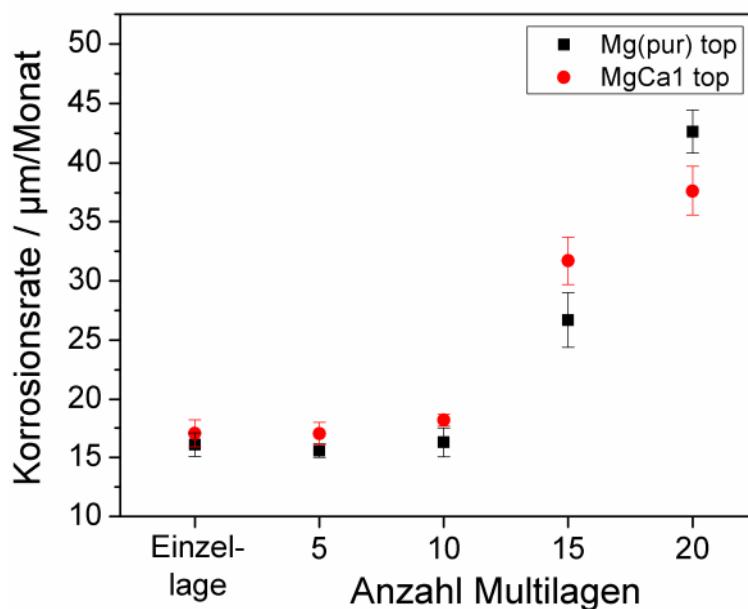


Abbildung 4.7: Korrosionsrate gegen Anzahl der Multilagen für das System reines Mg/Mg1Ca. Anzahl Multilagen: 0 bedeutet hierbei, dass die Proben aus nur einer Schicht aus entweder reinem Mg oder Mg1Ca bestehen. Mg(pur) Top bedeutet, dass die Probe mit einer Schicht aus reinem Magnesium abschließt; Mg1Ca Top entsprechend.

Aus dieser Abbildung ist ersichtlich, dass die Korrosionsrate unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der Deckschicht stark ansteigt, sobald eine gewisse Schichtdicke der Einzellagen unterschritten wird. Grund für dieses Verhalten ist die Bildung von Lokalelementen zwischen den Schichten unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung. Bei Dünnschichten mit einer relativ hohen Einzellagendicke kommt es während der Korrosionsmessung nicht zu einem Durchbruch der Deckschicht, was die Bildung von Lokalelementen verhindert und eine Korrosionsrate, die der des reinen Materials entspricht, zur Folge hat. Bei Multilagen mit geringerer Einzellagendicke kommt es in einigen Bereichen der Probe während der Messung zu einer vollständigen Auflösung der Deckschicht, so dass sich galvanische Elemente aus den Resten der Deckschicht und der darunter liegenden Schicht bilden kann, die die Korrosion beschleunigen.

## **Ergebnisse und Diskussion**

---

Um das Korrosionsverhalten der Dünnschichten zu optimieren bzw. den Korrosionsvorgang so einstellen zu können, dass die Korrosionsrate zu Beginn gering ist und sich mit der Zeit erhöht, wurden unterschiedliche Multilagenkonzepte untersucht. Jedoch konnte anhand der Multilagensysteme Mg/Mg1Ca und AZ31/MgO demonstriert werden, dass die Korrosionsgeschwindigkeit stark ansteigt, sobald sich die Deckschicht der Multilage lokal aufgelöst hat. Dieser Effekt ist umso ausgeprägter je unterschiedlicher das elektrochemische Verhalten der verwendeten Komponenten der Multilagen ist. Aus diesem Grund wurde dieser Ansatz zur Kontrolle des Auflösungsverhaltens von magnesiumbasierten Legierungen fallengelassen. Stattdessen wurde im Folgenden Materialentwicklung an Dünnschichten betrieben, die als Einzelschicht die für den Einsatz als Stentmaterial erforderlichen Anforderungen erfüllen.

## 4.3 Ternäre Magnesiumlegierungen

Die Gruppe der ternären Legierungen, die in dieser Arbeit untersucht wurden, umfasst zum einen zwei Legierungen aus der Gruppe der WE43-Legierungen, denen 4 wt. % Yttrium und 3 wt. % Seltenen Erden zugesetzt sind, und zum anderen zwei Legierungen aus der Gruppe der Mg-Zn-Ca-Legierungen, bei denen der Zinkgehalt variiert wurde. Die Wahl fiel auf diese Legierungen, weil zum einen WE43-Legierungen aus der Literatur für ihre guten mechanischen Eigenschaften bekannt sind. Zum anderen sind Mg-Zn-Ca-Legierungen für die Anwendung als Implantatmaterial interessant, da Untersuchungen von Zberg et al. gezeigt haben, dass diese Legierungen, wenn sie ein amorphes Gefüge aufweisen, sehr vorteilhafte Korrosionsraten aufweisen [zber09].

### 4.3.1 Mg4Y3Nd und Mg4Y3Gd

Bei den kommerziell erhältlichen WE43-Legierungen wird aus Kostengründen ein Mischmetall aus Seltenen Erden zulegiert. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten WE-Legierungen unterscheiden sich insofern von den kommerziell erhältlichen Legierungen, da sie gezielt mit jeweils nur einem Element aus der Seltene Erden Gruppe legiert sind, um den Effekt, den die betreffende Seltene Erde auf die mechanischen Eigenschaften und das Korrosionsverhalten hat, definieren zu können. Die Wahl fiel hierbei auf Gadolinium, welches wie in Kapitel 2.3 dargestellt und in Abbildung 4.8 zu sehen, eine relativ hohe Löslichkeit in Magnesium aufweist, und auf Neodym, das im Gegensatz dazu in Magnesium nahezu unlöslich ist.

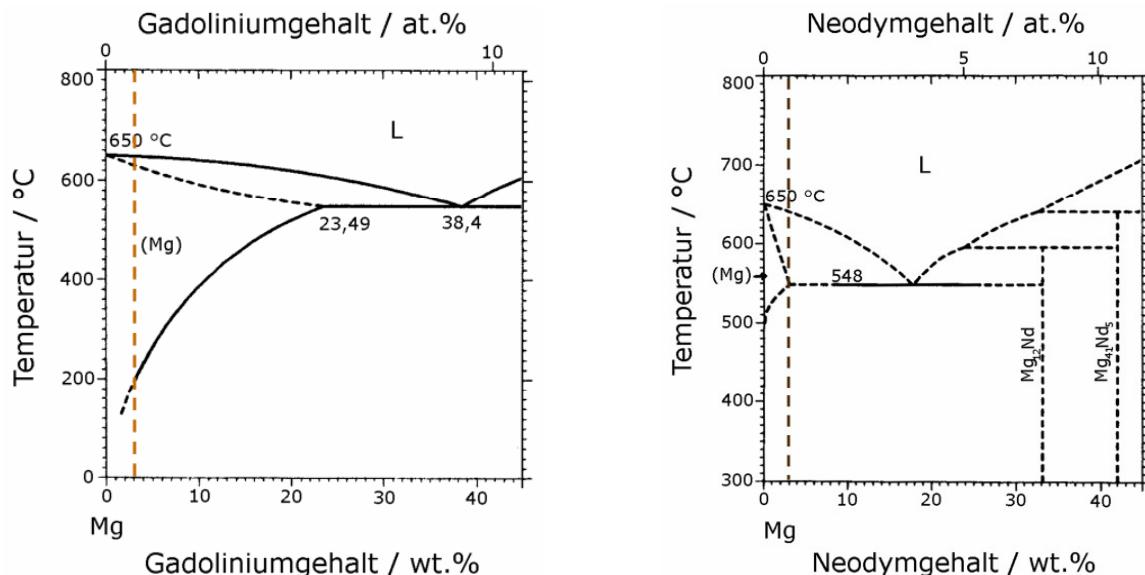


Abbildung 4.8: Ausschnitte der Mg-reichen Seite der Phasendiagramme von a) Mg-Gd und b) Mg-Nd mit eingezeichneter Linie bei 3 wt.% nach [mass90 (b)] und [mass90 (c)].

### Strukturelle Charakterisierung der Dünnschichten

Um geeignete Abscheideparameter zur Erzeugung von Dünnschichten, die bei geringen Korrosionsraten gleichzeitig eine ausreichende duktile Verformbarkeit aufweisen, zu ermitteln, wurden Filme bei vier unterschiedlichen Kammerdrücken abgeschieden. Hierbei umfasst das verwendete Druckintervall jenen Bereich, in dem das Zünden eines Plasmas möglich ist.

Tabelle 4.1 zeigt die mittels EDX bestimmte chemische Zusammensetzung der Targets und der bei unterschiedlichen Kammerdrücken abgeschiedenen Dünnschichten der Legierungen Mg4Y3Gd und Mg4Y3Nd. Man kann erkennen, dass die Variation des Kammerdrucks leichte Konzentrationsunterschiede zur Folge hat, die aber im Rahmen der Messgenauigkeit liegen.

**Tabelle 4.1: Mittels EDX bestimmte chemische Zusammensetzung der Targetmaterialien und der Dünnschichten in Abhängigkeit der Abscheideparameter. Die Messgenauigkeit beträgt in allen Fällen 0,5 at. %.**

	Y	Gd	Nd	Mg
<b>Mg4Y3Gd</b>				
Targetmaterial	3,5	2,7	--	93,8
$2,0 \times 10^{-2}$ mbar	4,0	3,0	--	93,0
$6,8 \times 10^{-3}$ mbar	3,6	2,6	--	93,8
$2,3 \times 10^{-3}$ mbar	3,2	2,3	--	94,5
$8,0 \times 10^{-4}$ mbar	2,9	2,1	--	95,0
<b>Mg4Y3Nd</b>				
Targetmaterial	3,6	--	2,8	93,6
$2,0 \times 10^{-2}$ mbar	3,9	--	3,3	92,8
$6,8 \times 10^{-3}$ mbar	3,5	--	2,9	93,6
$2,3 \times 10^{-3}$ mbar	3,2	--	2,7	94,1
$8,0 \times 10^{-4}$ mbar	2,9	--	2,5	94,6

In Abbildung 4.9 sind die Ergebnisse der XRD-Untersuchungen dargestellt. Die Auftragung der Intensität in Abhängigkeit des Winkels erfolgt hierbei mit logarithmischer Skala auf der y-Achse, um Peaks mit geringer Intensität besser darstellen zu können. In beide Diffraktogramme sind mit gestrichelten Pfeilen diejenigen Positionen eingezeichnet, an denen theoretisch bei einer ideal-polykristallinen Probe der entsprechenden Legierung Beugungspeaks auftreten können. Unabhängig von der Legierung und den Abscheideparametern sind jedoch in jedem Diffraktogramm nur der Mg (0002) Peak und der Si (002) Peak des Substrats vorhanden. Dies deutet darauf hin, dass alle Dünnschichten eine stark vorzugsorientierte Mikrostruktur bestehend aus übersättigten Mischkristallen aufweisen.

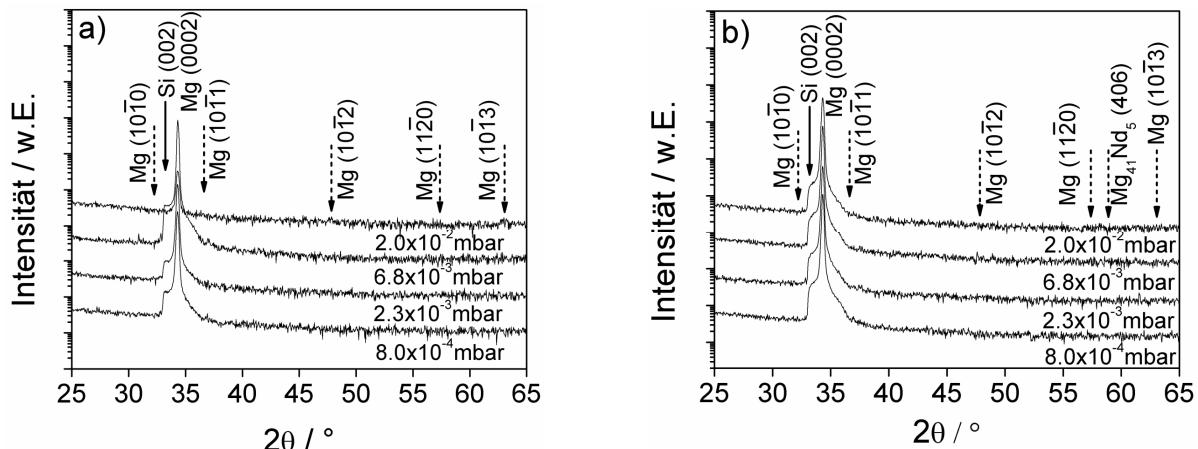


Abbildung 4.9: XRD-Diffraktogramme der untersuchten Dünnschichten aus a) Mg4Y3Gd und b) Mg4Y3Nd. Die gestrichelten Pfeile deuten auf Positionen, an denen theoretisch Beugungspeaks erwartet werden könnten.

Auch die exemplarisch in Abbildung 4.10 dargestellte STEM-Aufnahme des FIB-Querschnitts einer Mg4Y3Gd Dünnschicht bestätigt diese Vermutung. Es sind kolumnare Körner mit einem Durchmesser von ca. 1 µm und einer Länge, die der Filmdicke entspricht, zu erkennen. Die hier abgebildete Mikrostruktur zeigt zudem keine Hinweise für das Vorhandensein von Ausscheidungen. Somit konnte gezeigt werden, dass die Dünnschichten ein metastabiles Gefüge aus übersättigten Mischkristallen aufweisen.

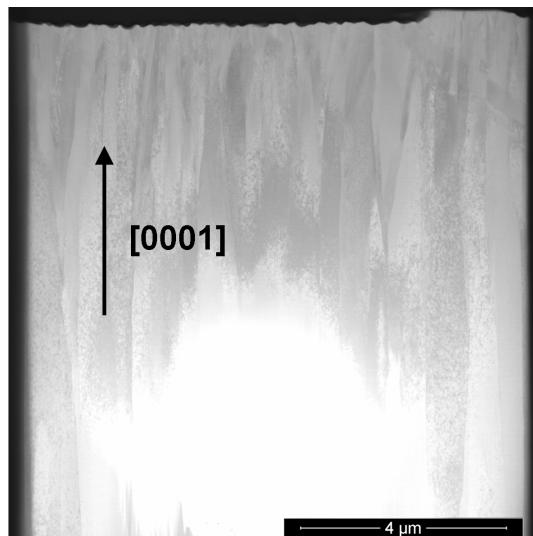


Abbildung 4.10: exemplarische STEM-Aufnahme eines FIB-Querschnitts einer Mg4Y3Gd Dünnschicht.

Um das vorzugsorientierte Gefüge in ein Gefüge aus globularen Körnern umzuwandeln, von denen bessere mechanische Eigenschaften erwartet werden, fanden an den Dünnschichten, die bei einem Druck von  $2,3 \times 10^{-3}$  mbar abgeschieden wurden, Wärmebehandlungen statt. Diese wurden unter einer Schutzgasatmosphäre aus Argon durchgeführt, um einer Oxidation der Proben vorzubeugen. Die Glühtemperatur betrug in allen Fällen 400 °C und lag damit mit

## Ergebnisse und Diskussion

$T = 0,73 T_{m,Mg}$  deutlich über der theoretischen Rekristallisationstemperatur von  $T_{Rek} = 0,5 T_{m,Mg} \approx 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . In Abbildung 4.11 a) sind exemplarisch XRD-Diffraktogramme von bei  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  für 3 h geeglühten Dünnschichten beider Legierungen dargestellt. Trotz der Wärmebehandlung sind bei beiden Legierungen noch immer nur die Mg (0002) Reflexe zu erkennen. Die Dünnschicht aus Mg4Y3Nd weist lediglich einen zusätzlichen Peak bei  $58,89 \text{ }^{\circ}$  auf, der der intermetallischen Phase  $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$  zugeordnet werden kann. In der in Abbildung 4.11 b) dargestellten STEM-Aufnahme eines FIB-Querschnitts, der zu einer wärmebehandelten Mg4Y3Nd Dünnschicht gehört, kann ebenfalls festgestellt werden, dass sich die Vorzugsorientierung nicht verringert hat, es aber zur Bildung von Ausscheidungen gekommen ist. Die Abwesenheit von Ausscheidungen in der Dünnschicht aus Mg4Y3Gd kann damit erklärt werden, dass Gadolinium, wie in Abbildung 4.8 aus den Phasendiagrammen ersichtlich, unter den hier vorliegenden Bedingungen – eine Konzentration von 3 wt.% und eine Glühtemperatur von  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  – in Magnesium löslich ist. Dies ist für Neodym nicht der Fall, was zur besagten Ausscheidungsbildung führt.

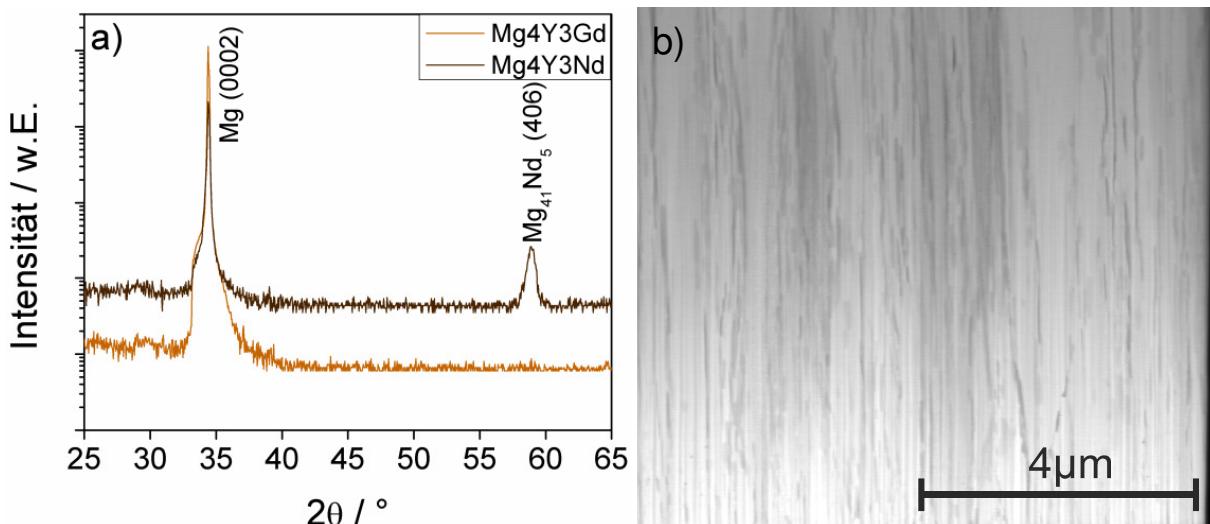


Abbildung 4.11: a) exemplarische XRD-Diffraktogramme von geeglühten Dünnschichten der Legierungen Mg4Y3Gd und Mg4Y3Nd. b) STEM-Aufnahme eines FIB-Querschnitts an einer wärmebehandelten Dünnschicht der Legierung Mg4Y3Nd. Die kontrastreicheren Bereiche sind Ausscheidungen der intermetallischen Phase  $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$ .

## Untersuchung des Korrosionsverhaltens

Es wurden sowohl an ungeeglühten als auch an wärmebehandelten Dünnschichten beider Legierungen Korrosionstests durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 4.12 dargestellt sind. Aus der rechten Grafik ist zu erkennen, dass weder die chemischen Zusammensetzung der Proben noch der Kammerdruck während der Abscheidung einen signifikanten Einfluss auf das Korrosionsverhalten hat. Die Variationen der Korrosionsrate liegen im Rahmen der

Messgenauigkeit. Der linken Grafik ist zu entnehmen, dass die Korrosionsrate der Filme aus Mg4Y3Gd nicht durch die Wärmebehandlung beeinflusst wird, während die Korrosionsrate der Mg4Y3Nd Dünnschichten stetig mit ansteigender Dauer der Wärmebehandlung zunimmt und sich nach fünfstündiger Glühdauer mehr als versechsfacht hat.

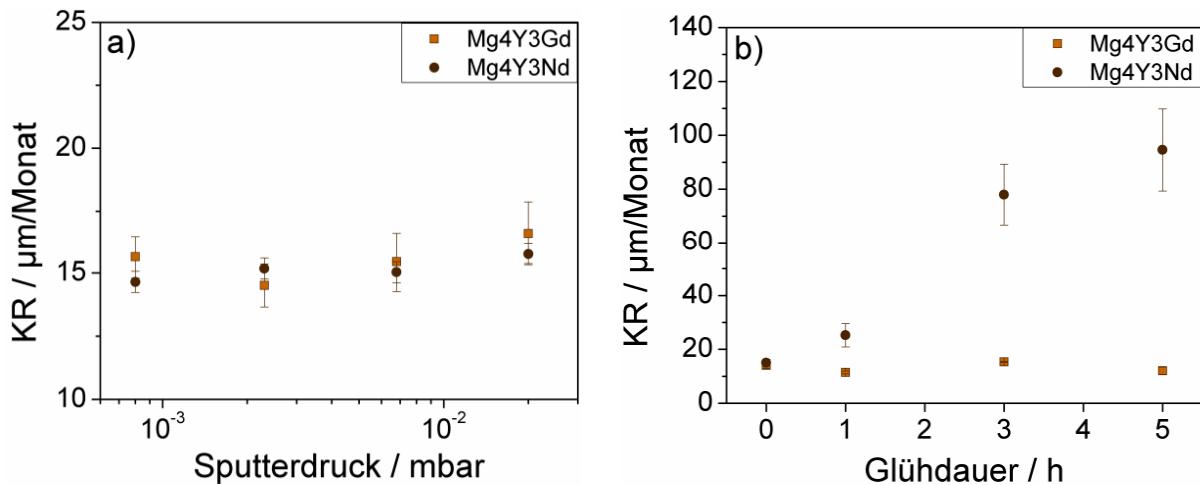


Abbildung 4.12: Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen an a) ungeglühte Dünnschichten beider Legierungen in Abhängigkeit vom bei der Herstellung verwendeten Kammerdruck und b) wärmebehandelten Dünnschichten beider Legierungen in Abhängigkeit von der Dauer der Wärmebehandlung.

Die Tatsache, dass sich die chemische Zusammensetzung der Dünnschichten scheinbar nicht auf das Korrosionsverhalten auswirkt, kann mit der Tatsache, dass Gadolinium und Neodym sehr ähnliche elektrochemische Standardpotenziale aufweisen, erklärt werden. Der Anstieg der Korrosionsrate in der neodymhaltigen Legierung mit zunehmender Glühzeit lässt sich auf die Bildung der  $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$  Ausscheidungen zurückführen. Diese besitzen ein deutlich positiveres elektrochemisches Potenzial als die sie umgebende Matrix aus  $\alpha$ -Magnesium und wirken somit als Lokalelemente, die einerseits die Gesamtkorrosionsrate anheben und andererseits zu einer erhöhten Tendenz zu lokaler Korrosion führen. Diese Annahme wird ebenfalls durch die Tafel-Grafiken unterstützt, die in Abbildung 4.13 exemplarisch für wärmebehandelte Dünnschichten beider Legierungen dargestellt sind. Man kann eindeutig erkennen, dass sich die Potenzialdifferenz zwischen dem freien Korrosionspotenzial  $E_{\text{korr}}$  und dem Pittingpotenzial  $E_{\text{pit}}$ , die, wie in Kapitel 3.3.4 dargestellt, ein Maß für die Tendenz einer Probe lokal zu korrodieren ist, für die wärmebehandelte Probe der Legierung Mg4Y3Nd mit  $\Delta E = 0,006 \text{ V}$  im Gegensatz zur wärmebehandelten Probe aus Mg4Y3Gd mit  $\Delta E = 0,059 \text{ V}$  deutlich verringert hat.

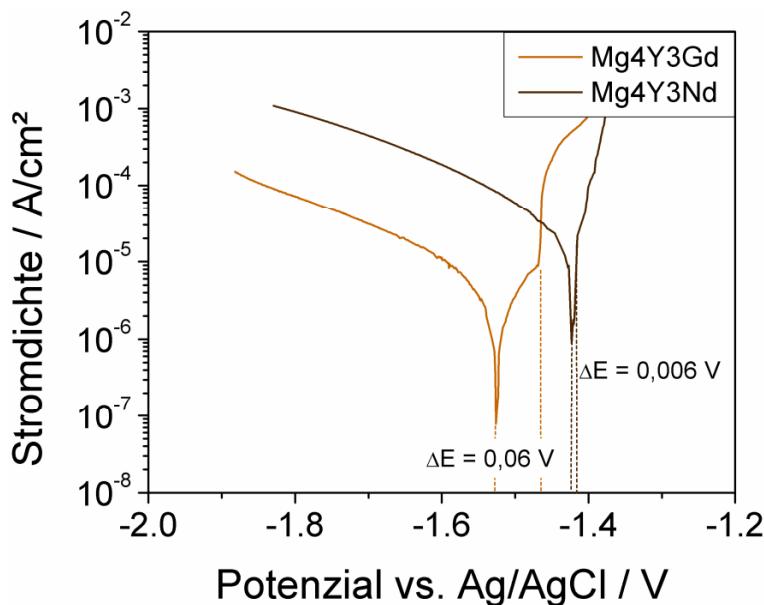


Abbildung 4.13: Vergleich der Tafel-Grafiken von wärmebehandelten Proben der Legierungen Mg4Y3Gd und Mg4Y3Nd.

### Mechanische Charakterisierung der Dünnschichten

Da die Wärmebehandlung, wie im Fall der Dünnschichten aus Mg4Y3Gd, keinen Einfluss auf das Gefüge hatte, oder es, wie bei den Filmen aus Mg4Y3Nd, zur Bildung von Ausscheidungen kam, die das Korrosionsverhalten signifikant verschlechtern und so den Einsatz als Implantatmaterial fraglich erscheinen lassen, wurde die mechanische Charakterisierung nur an ungeglühten Dünnschichten beider Legierungen durchgeführt. Die aus den Zugtests ermittelten mechanischen Kennwerte sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Der E-Modul wurde hierbei mit Hilfe von Nanoindentermessungen ermittelt. Zum Vergleich sind auch die Kennwerte des zugehörigen, kommerziell erhältlichen Gussmaterials angegeben. Die Zugtests konnten zeigen, dass die Werte für den E-Modul, die Dehngrenze und die Zugfestigkeit der Dünnschichten weder von der chemischen Zusammensetzung der Proben noch von den Abscheideparametern signifikant beeinflusst werden.

Tabelle 4.2: mechanische Kennwerte der untersuchten Dünnschichten im Vergleich zu den Kennwerten des kommerziell erhältlichen Gussmaterials, dessen Daten [magn12] entnommen sind.

	Gussmaterial [magn12]	Dünnschichten
E-Modul	45 GPa	$45 \pm 2$ GPa
Dehngrenze $R_{p,0,2}$	182–276 MPa	$258 \pm 11$ MPa
Zugfestigkeit $R_m$	294–345 MPa	$291 \pm 9$ MPa
Bruchdehnung	11–14%	0–20 % abhängig von den Abscheideparametern

Für die Proben, die bei einem Kammerdruck von  $2,0 \times 10^{-2}$  mbar abgeschieden wurden, gelten die angegebenen Werte für Zugfestigkeit und Dehngrenze nicht, da sie schon im elastischen Bereich gerissen sind.

Abbildung 4.14 zeigt die Bruchdehnung der Dünnschichten beider Legierungen in Abhängigkeit des bei der Herstellung verwendeten Sputterdrucks. Man kann erkennen, dass beide Legierungen trotz des großen Unterschieds in der maximalen Löslichkeit des zweiten Legierungselements ein tendenziell ähnliches Verhalten zeigen, wobei die Bruchdehnung stetig mit Verringerung des Kammerdrucks ansteigt.

Um dieses Verhalten zu erklären, kann das Thornton Modell herangezogen werden, welches, wie in Kapitel 2.5 dargestellt, die Mikrostruktur und die daraus resultierenden Eigenschaften dünner Schichten beschreibt. Da die Temperatur während des Herstellungsprozesses annähernd konstant war, sind die Unterschiede im Gefüge der Dünnschichten vornehmlich dem Einfluss des Sputterdrucks während der Abscheidung zuzuschreiben. Hierbei gilt, dass ein erhöhter Sputterdruck zu einer Reduktion der durchschnittlichen Energie der schichtbildenden Atome führt, da sie auf ihrem Weg von Target zu Substrat mehr Stöße mit Ar-Atomen erleiden. Dies hat zur Folge, dass in der wachsenden Schicht weniger Diffusionsprozesse stattfinden können, was letztendlich zu einer reduzierten Duktilität der Dünnschicht führt.

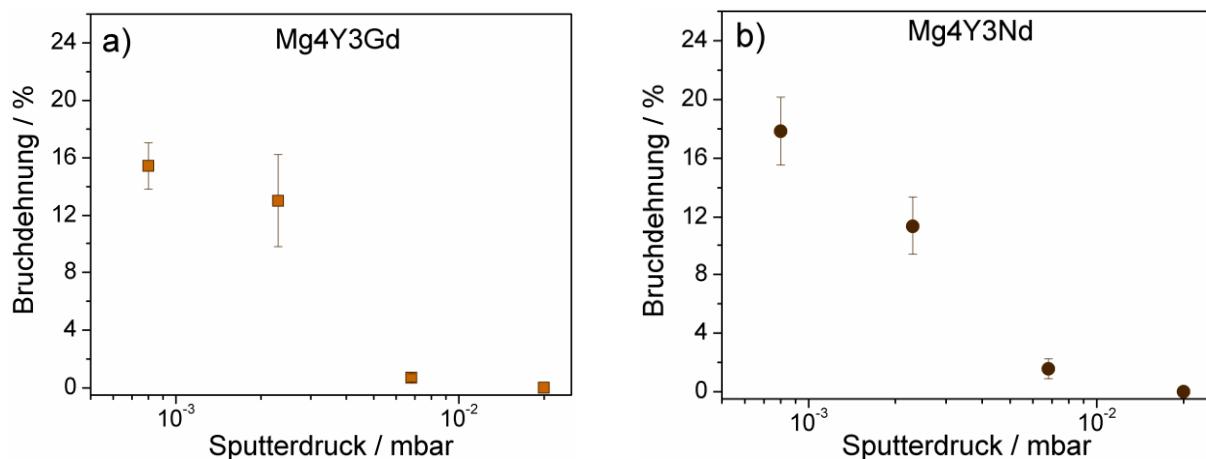


Abbildung 4.14: Bruchdehnungen der untersuchten Dünnschichten aus a) Mg4Y3Gd und b) Mg4Y3Nd in Abhängigkeit vom bei der Herstellung verwendeten Kammerdruck.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Ergebnisse der Zugtests darauf hindeuten, dass das zweite Legierungselement keinen signifikanten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der nicht wärmebehandelten Dünnschichten hat, da das Gefüge unabhängig von der chemischen Zusammensetzung und der Herstellungsparameter der Proben immer aus übersättigten, metastabilen Mischkristallen besteht. Aus diesem Grund kommen

## Ergebnisse und Diskussion

---

festigkeitssteigernder Mechanismen wie z.B. die Ausscheidungshärtung nicht zum Tragen, die ansonsten für Unterschiede im mechanischen Verhalten verantwortlich wären. Aus den hier genannten Gründen sind die Aussagen zu den Verformungsmechanismen der Dünnschichten, die im folgenden Abschnitt gemacht werden, für Proben beider Legierungen gleichermaßen gültig.

In Abbildung 4.15 sind exemplarisch zwei Rasterelektronenmikroskop (REM) Aufnahmen von Mg4Y3Gd Dünnschichten, die bei  $2,0 \times 10^{-2}$  mbar und  $8,0 \times 10^{-4}$  mbar abgeschieden wurden, dargestellt.

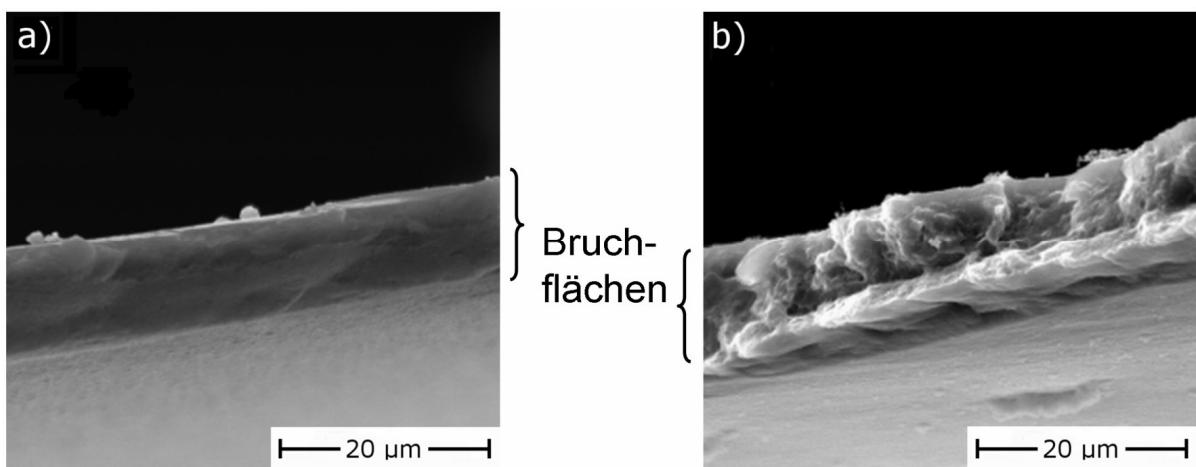


Abbildung 4.15: exemplarische REM Aufnahmen von Bruchflächen der Mg4Y3Gd Dünnschichten, die bei a)  $2,0 \times 10^{-2}$  mbar und b)  $8,0 \times 10^{-4}$  mbar abgeschieden wurden.

Während die Proben, die mit einem hohen Kammerdruck abgeschieden wurden, eine sehr glatte Bruchfläche aufweisen, kann man in der rechten Abbildung eine eher raue Oberfläche erkennen, die in dieser Form typisch für einen duktilen Bruch ist. Anhand dieser Abbildungen ist außerdem klar ersichtlich, dass die Dünnschichten unabhängig von den bei ihrer Herstellung verwendeten Parametern ein dichtes Gefüge ohne sichtbare Poren aufweisen.

Abbildung 4.16 a) zeigt exemplarisch eine Lichtmikroskopaufnahme einer verformten Dünnschicht, die in den Zugversuchen ein sehr duktiles Verhalten gezeigt hatte. Man kann erkennen, dass die Dünnschicht in zwei Punkten bereits makroskopische Risse aufweist, insgesamt aber noch nicht gebrochen ist. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Probe in der Mitte, wie auch in Abbildung 4.16 c) schematisch dargestellt, von ihrer ursprünglich parallelen Form abweicht und sich in diesem Bereich verjüngt hat. Abbildung 4.16 b) ist eine vergrößerte Aufnahme des in Abbildung 4.16 a) markierten Bereichs. Hier können deutlich Deformationslinien, die in einem Winkel von  $45^\circ$  zur Zugrichtung stehen, ausgemacht werden. Dieses makroskopische Verformungsverhalten stimmt mit der in Kapitel 2.6 beschriebenen Literatur überein, in der für polykristallines Magnesium gefunden wurde, dass

sich bei einachsiger Zugbelastung diejenigen Kristallite zuerst verformen, deren Basalebene in  $45^\circ$  zur Zugrichtung liegt, da dies die Richtung der höchsten Scherkräfte darstellt

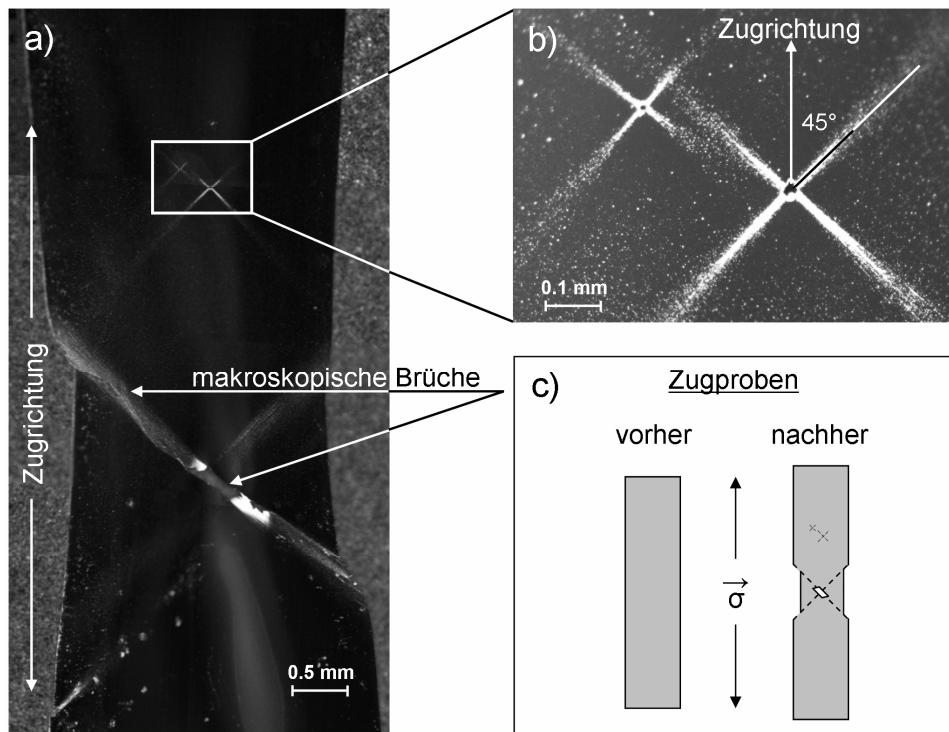


Abbildung 4.16: Lichtmikroskopaufnahmen einer verformten Dünnschicht, die mit einem Kammerdruck von  $8,0 \times 10^4$  mbar hergestellt wurde. a) Übersichtsaufnahme, b) Detailaufnahme des gekennzeichneten Bereichs, c) schematische Darstellung der Probengeometrie vor und nach dem Zugversuch.

Das Modell eines typischen polykristallinen Materials kann trotz der starken Vorzugsorientierung der Schichten angenommen werden, da zwar, wie in Abbildung 4.17 schematisch dargestellt, die c-Achsen sämtlich in eine Richtung zeigen, jedoch die Richtungen der a-Achsen, die das primäre Gleitsystem in Magnesiumlegierungen ausmachen, statistisch verteilt sind.

In Abbildung 4.18 ist eine STEM Abbildung eines Querschnitts von einer verformten Dünnschicht, der mit Hilfe der FIB Technik hergestellt wurde, zu sehen. Im Vergleich zu Abbildung 4.10, die einen Querschnitt einer unverformten Dünnschicht zeigt, sind in dieser Abbildung zusätzliche Linien zu erkennen, die einen Winkel von ca.  $58^\circ$  mit der c-Achse der Körner einschließen. Da Magnesium ein  $c/a$ -Verhältnis von 1,624 aufweist, beträgt der theoretische Winkel zwischen der c-Achse und den  $\{10\bar{1}1\}$  Gleitebenen  $58,38^\circ$ . Somit können die experimentell gefundenen Linien diesen Gleitebenen zugeordnet werden. Auch das hier beobachtete mikroskopische Verformungsverhalten stimmt mit der in Kapitel 2.6 beschriebenen Literatur überein, die ein Gleiten auf diesen Ebenen und auf der Basalebene voraussagt. Da der FIB-Querschnitt jedoch parallel zu den c-Achsen der Körner angefertigt

wurde, ist es in dieser Aufnahme nicht möglich das Gleiten auf der Basalebene zu beobachten.

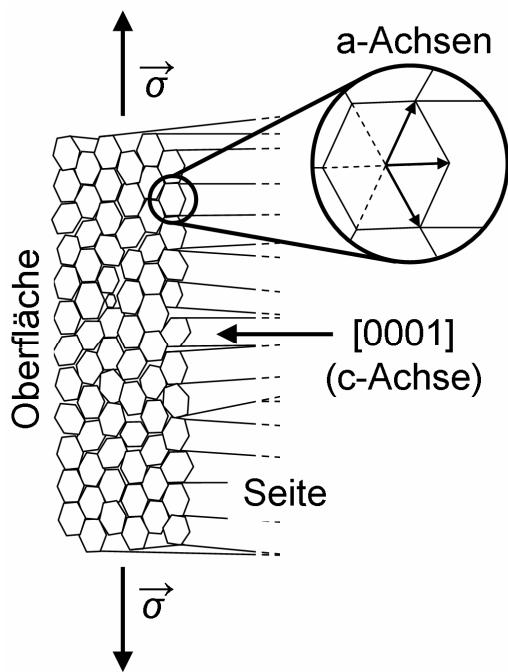


Abbildung 4.17: Schematische Darstellung der Kristallorientierung in den Dünnschichten und der Belastungsrichtung während der mechanischen Tests.

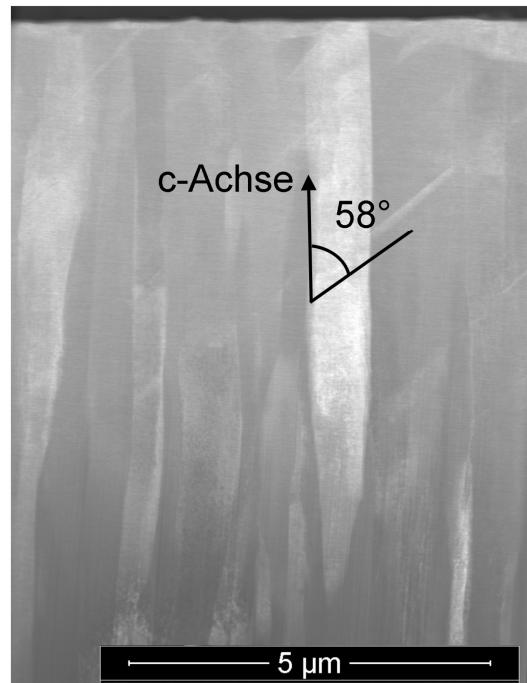


Abbildung 4.18: STEM Aufnahme eines FIB-Querschnitts von einer verformten Dünnschicht.

Aus der strukturellen Charakterisierung und der Untersuchung des Korrosionsverhaltens an ungeglühten und wärmebehandelten Dünnschichten sowie aus der Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften freitragender, ungeglühter Filme, die aus Mg4Y3Gd bzw. Mg4Y3Nd bestehen, können zusammenfassend folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

1. Im ungeglühten Zustand hat das zweite Legierungselement keinen signifikanten Einfluss auf die sich ausbildende Mikrostruktur, das Korrosionsverhalten oder die mechanischen Eigenschaften der Dünnschichten.
2. Sämtliche Dünnschichten weisen im ungeglühten Zustand unabhängig vom während des Abscheideprozesses verwendeten Sputterdruck eine extreme Vorzugsorientierung auf. Hierbei sind die c-Achsen der Kristallite in Wachstumsrichtung ausgerichtet, während die a-Achsen statistisch verteilt sind.

3. Eine Wärmebehandlung der Dünnschichten aus WE43-Legierungen hat nicht den gewünschten, Textur reduzierenden Effekt zur Folge, sondern überführt lediglich das Gefüge in seinen thermodynamischen Gleichgewichtszustand und trägt somit im Fall der Legierung Mg4Y3Nd zur Bildung von Ausscheidungen bei.
4. Die Bruchdehnung wird immens vom bei der Herstellung der Filme verwendeten Sputterdruck beeinflusst und erreicht im günstigsten Fall trotz der extremen Vorzugsorientierung Werte von 20 %.
5. Die Abscheideparameter wirken sich nicht signifikant auf das Korrosionsverhalten ungeglühter Dünnschichten aus. Die Korrosionsrate und die Tendenz zu lokaler Korrosion können jedoch stark durch eine geeignete Wärmebehandlung und die damit verbundene Bildung von Ausscheidungen erhöht werden, was für die hier angestrebte Anwendung als negative Entwicklung anzusehen ist.

### 4.3.2 Mg-xZn-5Ca

Im Gegensatz zu sämtlichen anderen in dieser Arbeit untersuchten Legierungen, die, in Atomprozent betrachtet, einen relativ geringen Anteil an Legierungselementen aufweisen, sind die Legierungen der Mg-Zn-Ca-Gruppe kaum noch als Magnesium-, sondern eher als Zinkbasislegierungen aufzufassen. Sie haben die Eigenschaft, dass sie sich ab einem Zinkgehalt von 28 at. % bzw. 50 wt. % als metallische Gläser herstellen lassen, die bei der *in vivo* Korrosion, d.h. im Tierexperiment, keine messbare Wasserstoffentwicklung aufweisen [zber09] und zudem eine signifikant reduzierte Korrosionsrate zeigen. Diese Eigenschaften sind für den Einsatz als biodegradierbares Implantatmaterial sehr vorteilhaft, da sich so keine subkutanen Gasansammlungen bilden können, die den Heilungsprozess behindern.

#### Strukturelle Charakterisierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Dünnschichten der Legierungen Mg45Zn5Ca und Mg30Zn5Ca mit dem Ziel ein amorphes Gefüge zu erzeugen hergestellt. Hierzu wurden sowohl der Sputterdruck als auch die Sputterleistung variiert. In Tabelle 4.3 sind die mit Hilfe von EDX Messungen bestimmten chemischen Zusammensetzungen der Targetmaterialien und der bei unterschiedlichen Abscheideparametern abgeschiedenen Dünnschichten beider Legierungen aufgeführt.

**Tabelle 4.3:** Mittels EDX bestimmte chemische Zusammensetzung der Targetmaterialien und der Dünnschichten in Abhängigkeit der Abscheideparametern in wt. %. Die Messgenauigkeit beträgt, wenn nicht anders angegeben, 0,5 %. Die relativ großen Messfehler der Targetzusammensetzung resultieren aus den unregelmäßig im Target verteilten Ausscheidungen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung.

		Typ	Zn	Ca	Mg
<b>Mg45Zn5Ca</b>					
Targetmaterial			$45,6 \pm 2$	5,1	$49,3 \pm 2$
500 W	$2,3 \times 10^{-3}$ mbar	<b>S1</b>	40,0	8,3	51,6
50 W	$2,3 \times 10^{-3}$ mbar	<b>S2</b>	50,9	4,2	44,9
50 W	$2,0 \times 10^{-2}$ mbar	<b>S3</b>	47,9	5,1	47,0
30 W	$2,0 \times 10^{-2}$ mbar	<b>S4</b>	47,5	5,2	47,3
20 W	$2,0 \times 10^{-2}$ mbar	<b>S5</b>	44,9	5,4	49,7
<b>Mg30Zn5Ca</b>					
Targetmaterial			$30,7 \pm 0,9$	4,6	$64,7 \pm 1$
500 W	$2,3 \times 10^{-3}$ mbar	<b>S1</b>	27,5	7,6	64,8
50 W	$2,3 \times 10^{-3}$ mbar	<b>S2</b>	33,0	4,9	62,1
50 W	$2,0 \times 10^{-2}$ mbar	<b>S3</b>	32,5	5,6	61,9
30 W	$2,0 \times 10^{-2}$ mbar	<b>S4</b>	31,7	5,6	62,8
20 W	$2,0 \times 10^{-2}$ mbar	<b>S5</b>	31,8	5,5	62,8

Zusätzlich wird der Übersichtlichkeit halber den unterschiedlichen Kombinationen aus Sputterdruck und –leistung, die bei der Herstellung der Dünnschichten verwendet wurden, eine Kurzbezeichnung zugewiesen. Man kann bei beiden Legierungen erkennen, dass die chemische Zusammensetzung der Dünnschichten vom Typ S2 bis S5 annähernd konstant ist und ungefähr der der Targets entspricht. Die S1 Dünnschichten zeigen hingegen einen deutlich geringeren Zinkgehalt, während der Calciumanteil im Vergleich zur Zusammensetzung der Targets angestiegen ist. Diese Beobachtung kann mit der erhöhten Substrattemperatur während des Abscheideprozesses erklärt werden, die zu einem Abdampfen des Zinks führt.

In Abbildung 4.19 sind die Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen dargestellt. Es ist eindeutig zu erkennen, dass die sich ausbildende Mikrostruktur signifikant von den Abscheideparametern beeinflusst wird.

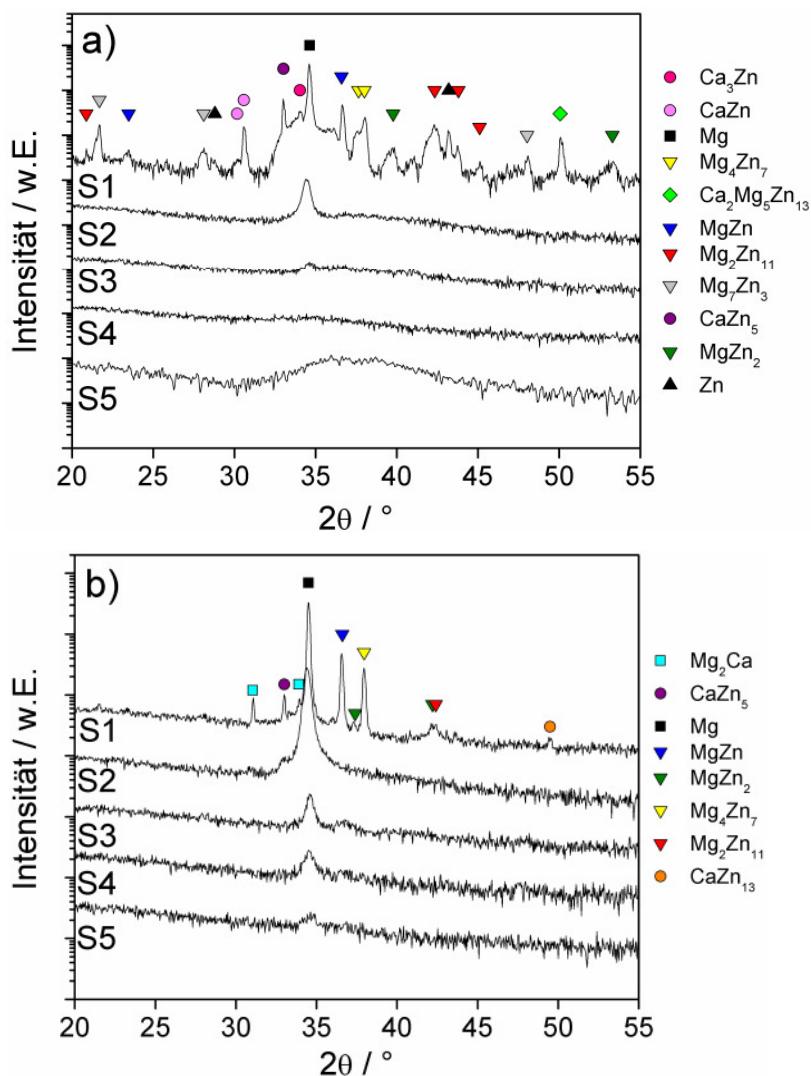


Abbildung 4.19: XRD-Diffraktogramme von Dünnschichten beider Legierungen, die mit unterschiedlichen Abscheideparametern hergestellt wurden. Um Peaks mit geringer Intensität besser sichtbar zu machen, wurde die y-Achse logarithmisch dargestellt.

## Ergebnisse und Diskussion

---

Die Dünnschichten vom Typ S1, zeigen für beide Legierungen eine große Anzahl von Beugungspeaks, die, wie in den Legenden der Abbildung zu sehen, Magnesium, Zink und vielen unterschiedlichen intermetallischen Phasen zugewiesen werden können. Die S2 und S3 Filme der Legierung Mg45Zn5Ca zeigen dagegen nur noch einen Peak, der Mg (0002) zugewiesen werden kann. Dies lässt darauf schließen, dass es sich hierbei um eine Mikrostruktur handelt, die aus übersättigten Mischkristallen besteht und die eine starke Vorzugsorientierung aufweist. Die Diffraktogramme der Dünnschichten der Typen S4 und S5 weisen keinerlei Beugungspeaks auf. Dies deutet darauf hin, dass diese Proben zumindest röntgenamorph sind.

Die XRD-Messungen an den Dünnschichten der Legierung Mg30Zn5Ca zeigen, dass die Variation der Abscheideparameter ähnliche Tendenzen, was die Gefügeausbildung betrifft, wie bei der zinkreicher Legierung hervorruft. Jedoch ist bei der S2 Dünnschicht zusätzlich zum Mg-Peak noch ein schwacher Beugungspeak von MgZn<sub>5</sub> zu sehen. Die Proben der Typen S3 bis S5 weisen ebenfalls alle einen Beugungsreflex bei 34,4° auf, der Mg zugeordnet werden kann, allerdings ist zu bemerken, dass die Intensität dieses Peaks von S2 zu S5 stetig abnimmt. Aus diesen Diffraktogrammen kann man schließen, dass das Gefüge aller Mg30Zn5Ca Dünnschichten kristallin ist, wobei in der Mikrostruktur der S1 Probe Ausscheidungen vorhanden sind, während die übrigen Filme ein stark vorzugsorientiertes Gefüge ausweisen, welches aus übersättigten Mischkristallen besteht.

Zur weiteren Charakterisierung der Mikrostruktur wurden an drei exemplarischen Dünnschichten jeder Legierung TEM Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse in den folgenden Abbildungen dargestellt sind. Abbildung 4.20 zeigt TEM-Querschnittsaufnahmen von Proben aus Mg45Zn5Ca. Für diese Untersuchungen wurden Dünnschichten vom Typ S1, S2 und S5 ausgewählt, da sie die unterschiedlichen Mikrostrukturen – polykristallin mit Ausscheidungen, einphasig polykristallin und amorph – repräsentieren. In Abbildung a) kann man ein dreigeteiltes Gefüge erkennen, das aus einer Startschicht, einer mittleren Schicht aus relativ kleinen Kristalliten und einer Schicht mit größer werdenden Körnern besteht, bei der es sich um ein Wachstumsgefüge handelt. Diese Struktur kann auf Aufheizungseffekte während des Abscheidevorgangs zurückgeführt werden, die die Ausprägung der Mikrostruktur beeinflussen. Das zugehörige Beugungsbild unterstreicht, dass die hier untersuchte Probe ein polykristallines Gefüge aufweist. Im Gegensatz dazu weist die in Abbildung b) dargestellte Mikrostruktur der Dünnschicht von Typ S2 ein Dendriten-ähnliches Wachstum und Kristallite mit Korngrößen im nm-Bereich auf. EDX Messungen konnten zudem bestätigen, dass die dunklen Areale im Gefüge Kavitäten sind, da sich die Signalstärke

in diesen Bereichen deutlich verringerte. Das TEM-Beugungsbild dieser Probe, von dem zusätzlich im Anhang B ein vergrößerter Ausschnitt gezeigt wird, um die Beugungsreflexe deutlicher herauszustellen, zeigt einzelne Reflexe auf Ringen mit diffuser Intensität, was auf eine Mikrostruktur schließen lässt, die aus einer amorph-nanokristallinen Mischstruktur besteht.

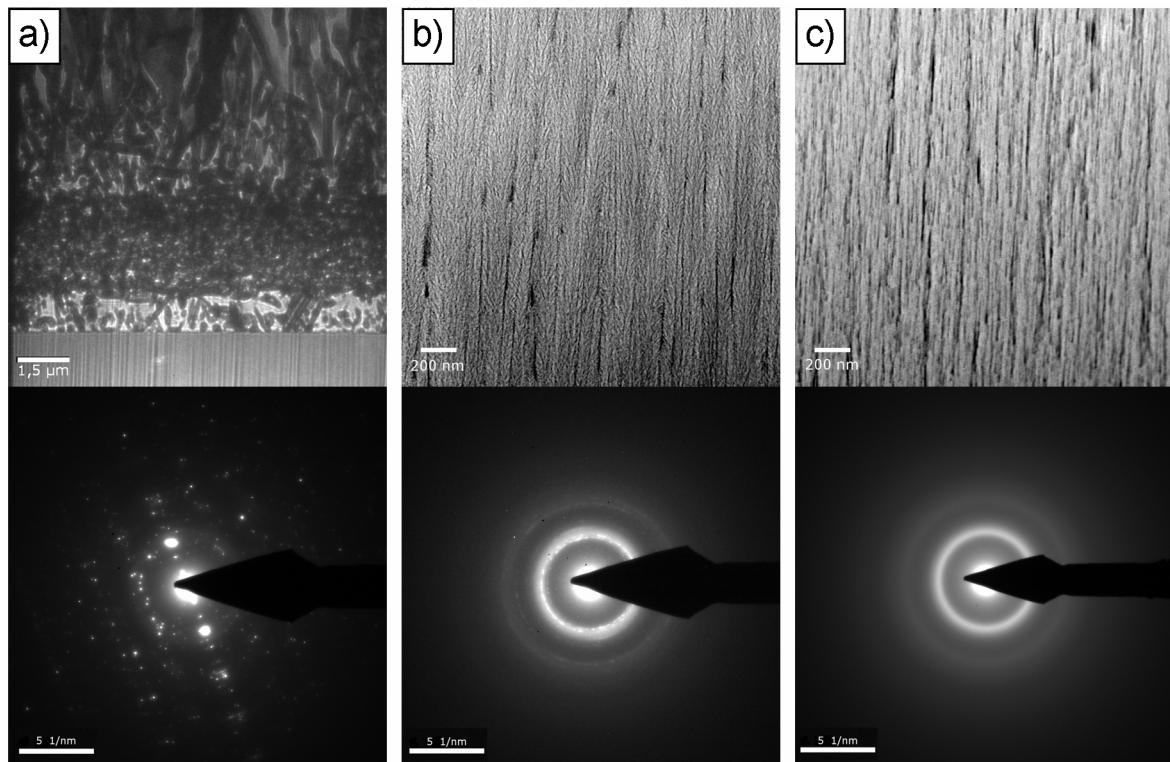


Abbildung 4.20: STEM Aufnahmen der FIB-Querschnitte von Dünnschichten aus Mg45Zn5Ca der Typen a) S1, b) S2 und c) S5 mit den zugehörigen *selected area electron diffraction pattern* (SAED).

Die Mikrostruktur des in Abbildung c) gezeigten Querschnitts durch eine S5 Typ Dünnschicht ähnelt dem der S2 Typ Probe jedoch fehlt die dentritenartige, fiedrige Struktur. Auch hier sind die dunkleren Bereiche einer offenen Mikrostruktur zuzuordnen. Das SAED-Bild zeigt hier nur noch diffuse Ringe ohne jegliche scharf begrenzte Spots. Dies lässt darauf schließen, dass das Gefüge der S5 Typ Dünnschicht amorph ist.

Zum Vergleich wurden von den entsprechenden Dünnschichten aus Mg30Zn5Ca ebenfalls TEM-Querschnittsaufnahmen angefertigt, die in Abbildung 4.21 zu sehen sind. Es sind prinzipiell die gleichen Tendenzen wie bei den Mg45Zn5Ca Dünnschichten zu erkennen, wobei einige kleine Unterschiede zu bemerken sind. So weist der Querschnitt durch die S1 Typ Probe zwar auch ein nach oben hin größeres Wachstumsgefüge auf, jedoch ist die Startschicht kaum ausgeprägt. Die S5 Dünnschichten aus Mg30Zn5Ca zeigen im Vergleich zu den entsprechenden Dünnschichten aus Mg45Zn5Ca das auch im Gefüge der S2 Proben

anzutreffende fiedrige, dendritenartige Gefüge. Hier unterstreicht auch das Elektronenbeugungsbild, das scharf begrenzte Kreissegmente und einzelne Spots aufweist, dass es sich bei dieser Dünnschicht nicht um einen amorphen Film handelt.

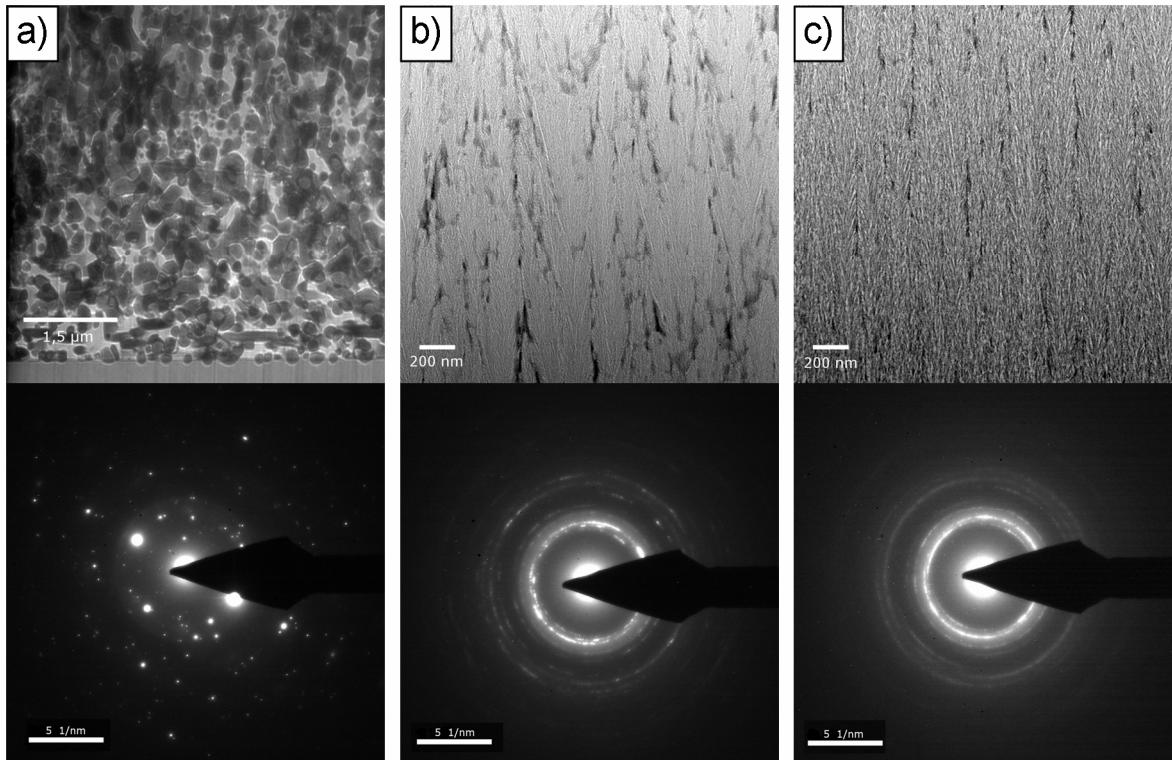


Abbildung 4.21: STEM Aufnahmen der FIB-Querschnitte von Dünnschichten aus Mg30Zn5Ca der Typen a) S1, b) S2 und c) S5 mit den zugehörigen *selected area electron diffraction pattern* (SAED).

### Untersuchung des Korrosionsverhaltens

In Abbildung 4.22 ist die Korrosionsrate in Abhängigkeit der Abscheideparameter für beide untersuchten Legierungen dargestellt. Man kann erkennen, dass die Auflösungsgeschwindigkeit der Dünnschichten von Typ S1 signifikant höher ist als die der restlichen Filme und von  $80 \mu\text{m/Monat}$  für Mg45Zn5Ca bzw.  $40 \mu\text{m/Monat}$  für Mg30Zn5Ca auf ca.  $10 \mu\text{m/Monat}$  fällt, sobald keine Ausscheidungen mehr im Gefüge vorhanden sind. Mit abnehmender Kristallinität der Dünnschichten kann eine weitere, jedoch weniger stark ausgeprägte Verringerung der Korrosionsrate für beide Legierungen beobachtet werden, wobei die niedrigste Rate mit  $3,5 \mu\text{m/Monat}$  für Dünnschichten des Typs S5 der Legierung Mg45Zn5Ca ermittelt wurde.

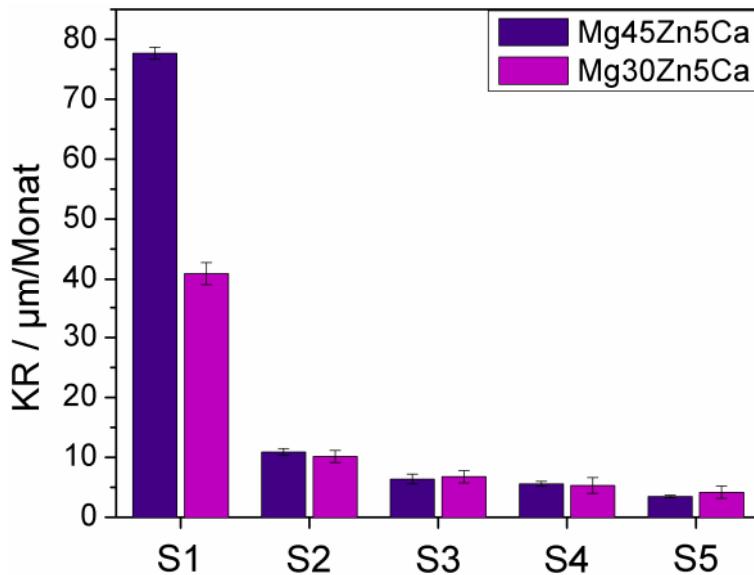


Abbildung 4.22: Korrosionsraten von Dünnschichten aus Mg45Zn5Ca und Mg30Zn5Ca, die mit unterschiedlichen Abscheideparametern hergestellt wurden.

In Abbildung 4.23 sind exemplarisch die mit potentiodynamischen Polarisationsmessungen ermittelten Tafel-Grafiken der Dünnschichten der Typen S1, S2 und S5 wiedergegeben. Vergleicht man die Potenzialdifferenzen zwischen Ruhe- und Pittingpotenzial der unterschiedlichen Dünnschichten einer Legierung, so kann man für beide untersuchten Legierungen schließen, dass die Neigung zu lokaler Korrosion von S1 zu S5 stetig abnimmt.

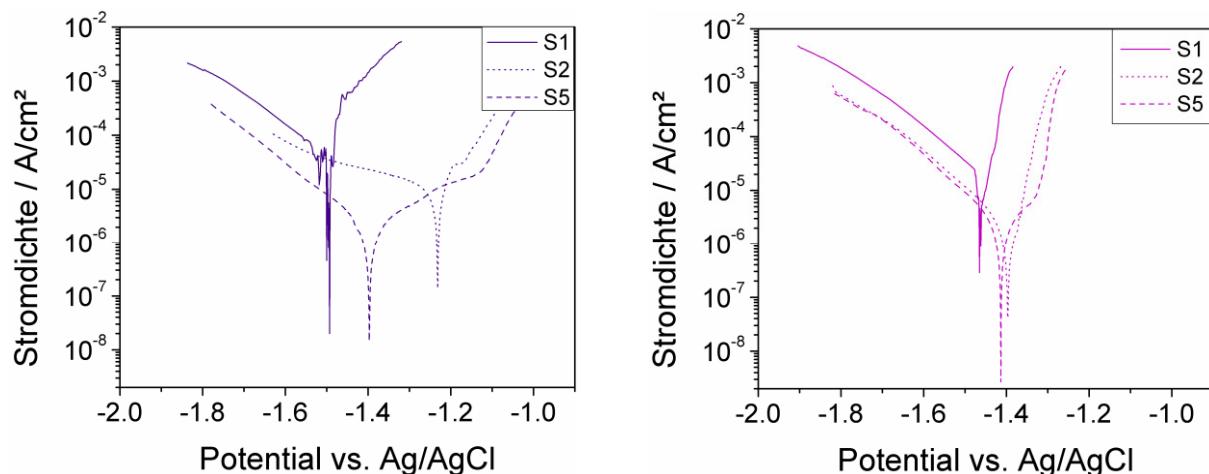


Abbildung 4.23: Tafel-Grafiken ausgesuchter Dünnschichten der Legierungen links Mg45Zn5Ca und rechts Mg30Zn5Ca. Für beide Legierungen ist zu erkennen, dass die Potenzialdifferenz zwischen Ruhe- und Pittingpotenzial von S1 zu S5 zunimmt, während sich die Kurven zu geringeren Stromdichten verschieben. Dies deutet darauf hin, dass sowohl die Tendenz zu lokaler Korrosion als auch die Korrosionsrate von S1 zu S5 abnimmt.

Ein Vergleich der Dünnschichten beider Legierungen miteinander ergibt, dass diejenigen Filme, die einen höheren Zinkanteil enthalten, eine geringere Tendenz zu lokaler Korrosion aufweisen als die entsprechenden Proben aus Mg30Zn5Ca. Dieses Verhalten ist besonders

## Ergebnisse und Diskussion

---

deutlich für Dünnschichten vom Typ S5 ausgeprägt. Die hier gemachte Beobachtung, dass die Korrosionsrate der Dünnschichten vom Typ S1, in deren Gefüge Ausscheidungen vorhanden sind, deutlich über der Rate derjenigen Filme liegt, die eine einphasige Mikrostruktur aufweisen, stimmt genauso mit der in Kapitel 2.8 beschriebenen Literatur überein, wie die Feststellung, dass Dünnschichten mit Ausscheidungen eine erhöhte Neigung zu lokaler Korrosion zeigen. Zusammenfassend lässt sich demnach sagen, dass das Korrosionsverhalten der S1 Dünnschichten beider Legierungen von den Ausscheidungen bestimmt wird, die als galvanische Elemente agieren und auf diese Weise sowohl die gesamte Auflösungsrate, wie auch die Tendenz zu lokaler Korrosion erhöhen.

Die weitere Reduktion der Korrosionsrate von Probentyp S2 zu Typ S5 kann der sich verringernden Korngröße zugeschrieben werden. Die Vermutung, dass sich bei den Dünnschichten vom Typ S2 bis S5 sowohl die Korngröße als auch die Kristallinität verringert, wird zum einen durch die XRD Diffraktogramme gestützt, die eine zunehmende Verbreiterung des Mg (0002) Peaks bei gleichzeitiger Abnahme seiner Intensität zeigen. Hierbei weist ersteres auf eine Verkleinerung der Korngröße hin, wobei die absolute Korngröße auf Grund der starken Vorzugsorientierung nicht über die Scherrer-Formel berechnet werden kann, während die abnehmende Intensität dahingehend interpretiert werden kann, dass der amorphe Anteil im Gefüge zunimmt. Zum anderen unterstützen auch die SAEDs diese Annahme, da bei einem Vergleich der Abbildung 4.21 b) und c) deutlich wird, dass sich die Struktur der Beugungsbilder von ringförmig angeordneten, scharf begrenzten Reflexen hin zu durchgängigeren, scharf begrenzten Ringen entwickelt.

Des Weiteren kann auch der beim Vergleich beider Legierungen festzustellende Unterschied in der Tendenz zu lokaler Korrosion über das Gefüge der Dünnschichten erklärt werden, da die Filme aus Mg45Zn5Ca im Vergleich zu den entsprechenden Proben aus Mg30Zn5Ca immer ein feineres Gefüge bzw. einen geringeren Grad an Kristallinität aufweisen. Diese Beobachtung konnte ebenfalls von Li et al. gemacht werden, die in ihrer Arbeit die Mikrostruktur von ternären Mg-Zn-Ca-Legierungen vergleichbarer chemischer Zusammensetzung untersucht haben [li08\_2]. Hier zeigte sich, dass eine Verringerung des Zn-Gehalts bei gleich bleibendem Ca-Anteil die Glasformungsfähigkeit verschlechtert und zur Bildung einer dendritischen Mikrostruktur führt, wie sie auch in einigen der in dieser Arbeit untersuchten Dünnschichten zu finden ist.

Generell lässt sich die in dieser Arbeit beobachtete Abhängigkeit der Mikrostruktur von den Abscheideparametern mit Hilfe des in Kapitel 2.5 vorgestellten Strukturzonenmodells erklären. Anhand dessen kann darauf geschlossen werden, dass die schichtbildenden Teilchen

der Proben vom Typ S1 ausreichend Energie besessen haben, um ein polykristallines Gefüge mit Ausscheidungen zu erzeugen. Bei abnehmender Teilchenenergie ist die Mobilität der schichtbildenden Atome zunächst noch ausreichend um ein einphasiges, kristallines Gefüge zu erhalten, jedoch deutet die offene Mikrostruktur der Schichten darauf hin, dass nur noch wenige Diffusionsprozesse während des Schichtwachstums stattfinden. Auch das dendritenartige Gefüge, das bei den einphasig-kristallinen Dünnschichten beobachtet werden kann, entsteht bei einer Reduktion der Teilchenenergie bzw. bei einer Erhöhung des Sputterdrucks. Eine weitere Verringerung der Energie der schichtbildenden Teilchen führt schließlich dazu, dass während des Schichtwachstums nahezu keine Diffusion mehr stattfindet und eine amorphe Mikrostruktur entsteht.

### **Mechanische Charakterisierung der Dünnschichten**

Da sämtliche Proben im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Dünnschichten aus Mg45Zn5Ca und Mg30Zn5Ca ein ausgeprägt sprödes Verhalten aufweisen, konnte an ihnen keine umfassende mechanische Charakterisierung vorgenommen werden. Dieses Verhalten kann für die Dünnschichten von Typ S1 auf die vielen im Gefüge vorhandenen Ausscheidungen zurückgeführt werden, die eine plastische Verformung be- bzw. verhindern. Für die übrigen Dünnschichten kann das in Abbildung 4.20 und Abbildung 4.21 gezeigte, offene Gefüge für die Sprödigkeit des Werkstoffs verantwortlich gemacht werden, das ebenso wie die Ausscheidungen eine plastische Verformung unmöglich macht.

Die Ergebnisse der strukturellen Charakterisierung mittels TEM, REM, STEM, EDX und XRD sowie die Untersuchung des Korrosionsverhaltens lassen zusammenfassend die folgenden Schlussfolgerungen bezüglich der ternären Dünnschichten aus Mg45Zn5Ca und Mg30Zn5Ca zu:

1. Mit Hilfe der Kathodenerstäubung können Phasen abgeschieden werden, die sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Daher ist es möglich, den minimalen Zn-Gehalt, der für die Herstellung von Dünnschichten mit amorphem Gefüge benötigt wird, im Vergleich zu den in [zber09] untersuchten metallischen Gläsern um 5 wt. % zu reduzieren.
2. Die Mikrostruktur der Dünnschichten beider Legierungen kann maßgeblich über die Abscheideparameter und die damit verbundene Energie der schichtbildenden Teilchen variiert werden und reicht von polykristallin mit Ausscheidungen über einphasig

## **Ergebnisse und Diskussion**

---

polykristallin bis hin zu amorph für die Legierung Mg45Zn5Ca. Hierbei konnte auch festgestellt werden, dass der Zn-Gehalt bei der Ausbildung des Gefüges eine maßgebliche Rolle spielt, wobei ein erhöhter Zink-Anteil eine feinere Mikrostruktur zur Folge hat.

3. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass die Korrosionsrate signifikant reduziert werden kann, wenn das Gefüge von einem polykristallinen Zustand mit Ausscheidungen in einen Zustand überführt werden kann, in dem eine einphasige Mikrostruktur vorliegt. Zusätzlich kann mit sinkender Korngröße bzw. zunehmender Amorphisierung des Gefüges eine weitere Reduktion der Auflösungsrate erreicht werden.
4. Aufgrund ihres offenen Gefüges zeigen die einphasigen Dünnschichten (S2 bis S5) jedoch eine ausgeprägte Sprödigkeit und auch die Filme vom Typ S1 zeigen ein sprödes Verhalten, da eine plastische Verformung durch die zahlreichen Ausscheidungen verhindert wird.

## 4.4 Binäre Magnesiumlegierungen

Dieses Kapitel widmet sich der Fragestellung inwieweit der Gehalt an Legierungselementen das Korrosionsverhalten und die mechanischen Eigenschaften gesputterter Dünnschichten beeinflusst. Hierfür kommen jeweils drei binäre Legierungen aus den Systemen Mg-Ca und Mg-Gd und vier Legierungen des Systems Mg-Y zum Einsatz. Wie in Abschnitt 4.3.1 vorgestellt, führt ein niedriger Sputterdruck zu vorteilhaften mechanischen Eigenschaften ohne sich nachteilig auf das Korrosionsverhalten auszuwirken. Aus diesem Grund wurden sämtliche in diesem Kapitel behandelten Dünnschichten bei dem niedrigsten Sputterdruck abgeschieden, bei dem ein Zünden aller Targets möglich war, d.h. bei  $2,3 \times 10^{-3}$  mbar.

### 4.4.1 Mg-Ca

Magnesium-Calcium Legierungen sind potenzielle Kandidaten für den Einsatz als biodegradierbare Implantatmaterialien, da sowohl Magnesium als auch Calcium in großen Mengen im menschlichen Körper vorkommen und toxikologisch unbedenklich sind.

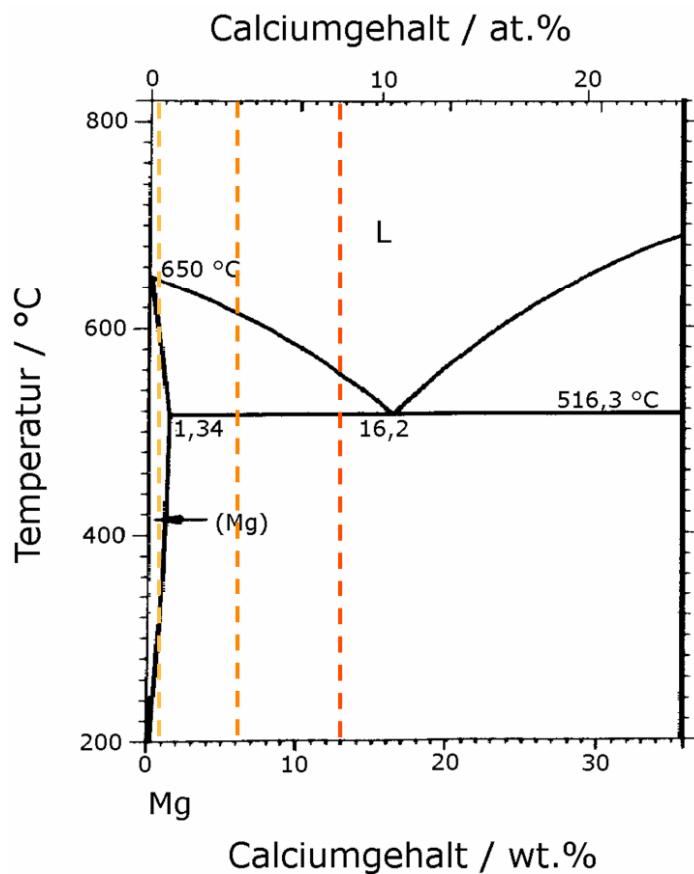


Abbildung 4.24: magnesiumreicher Ausschnitt des Mg-Ca Phasendiagramms. Die eingezeichneten Linien geben die Ca-Konzentration der in dieser Arbeit verwendeten Mg-Ca Legierungen an; nach [mass90 (a)].

## Ergebnisse und Diskussion

---

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen an den drei Magnesium-Calcium Legierungen Mg0,6Ca, Mg6Ca und Mg13Ca hinsichtlich ihrer Tauglichkeit als potenzielles biodegradierbares Stentmaterial vorgestellt. In Abbildung 4.24 ist der magnesiumreiche Ausschnitt des Mg-Ca Phasendiagramms nach Massalski et al. [mass90 (a)] dargestellt. Die eingezeichneten gestrichelten Linien repräsentieren die in dieser Arbeit verwendeten Legierungen. Sie wurden derart gewählt, um einen Überblick über das Verhalten von Dünnschichten mit einem Calciumgehalt innerhalb des Löslichkeitsbereichs, deutlich außerhalb des Löslichkeitsbereichs und nahe der eutektischen Zusammensetzung zu erhalten.

### Strukturelle Charakterisierung

Die chemische Zusammensetzung der verwendeten Targets und der Dünnschichten wurde mittels EDX bestimmt und ist in Tabelle 4.4 aufgelistet.

**Tabelle 4.4: Chemische Zusammensetzung der Dünnschichten aus den unterschiedlichen Mg-Ca Legierungen in wt. % und at. %. Der Messfehler beträgt in allen Fällen 0,5 at. %.**

Legierung	Ca-Gehalt		Mg-Gehalt	
	wt. %	at. %	wt. %	at. %
Mg0,6Ca (Target)	0,8	0,5	99,2	99,5
Mg0,6Ca (Schicht)	0,6	0,3	99,4	99,7
Mg6Ca (Target)	8,3	5,2	91,7	94,8
Mg6Ca (Schicht)	6,6	4,1	93,4	95,9
Mg13Ca (Target)	16,2	10,5	83,8	89,5
Mg13Ca (Schicht)	13,2	8,4	86,8	91,6

Die XRD-Diffraktogramme der Dünnschichten sind in Abbildung 4.25 dargestellt. Aus ihnen kann darauf geschlossen werden, dass der Teil des Gefüges aller untersuchten Dünnschichten, der aus übersättigten Mischkristallen besteht, stark vorzugsorientiert ist, da in allen Diffraktogrammen nur die (0002)-Peaks des Magnesiums zu erkennen sind. Das Diffraktogramm der Legierung Mg0,6Ca weist keine weiteren Peaks auf, was darauf hindeutet, dass keine Ausscheidungen im Gefüge vorhanden sind, während das Diffraktogramm der Dünnschicht aus Mg6Ca einen schwachen, sehr breiten Peak bei ca. 51 ° zeigt. Das Diffraktogramm des Films aus der Legierung Mg13Ca weist dagegen deutliche zusätzliche Peaks auf, die der Ausscheidung Mg<sub>2</sub>Ca zugeordnet werden können, wie es auch nach dem in Abbildung 4.24 dargestellten Phasendiagramm erwartet werden kann.

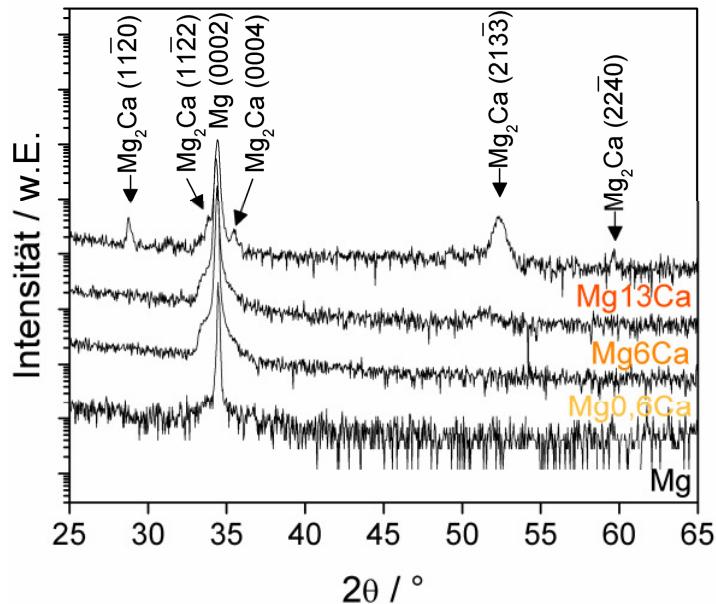


Abbildung 4.25: XRD-Diffraktogramme der Dünnschichten aus reinem Magnesium und den untersuchten Mg-Ca Legierungen. Die Intensität ist logarithmisch dargestellt, um Peaks niedrigerer Intensität besser erkennen zu können.

In Abbildung 4.26 sind STEM Querschnittsaufnahmen von Dünnschichten aus Mg0,6Ca, Mg6Ca und Mg13Ca dargestellt. Diese Aufnahmen zeigen alle ein kolumnares Gefüge und unterstützen zum einen damit die Aussage der XRD-Diffraktogramme bezüglich des Magnesium-Hauptpeaks.

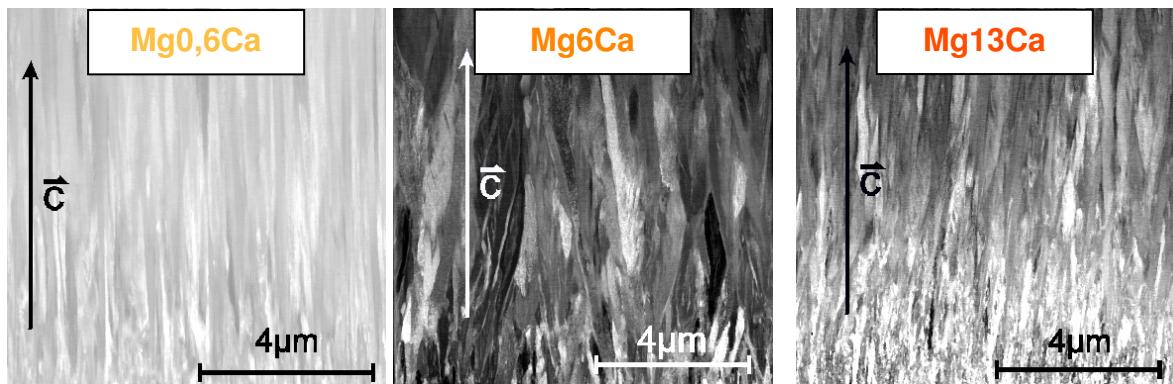
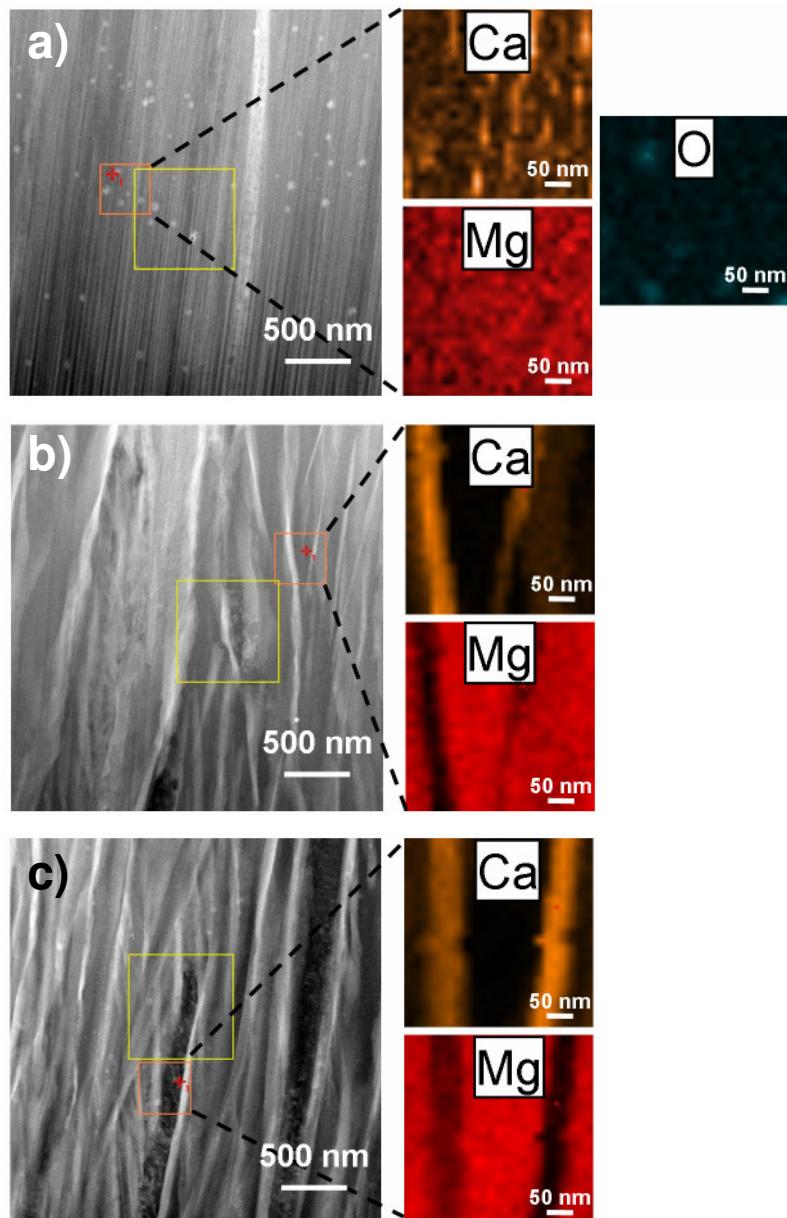


Abbildung 4.26: STEM Querschnittsaufnahmen von Dünnschichten aus Mg0,6Ca, Mg6Ca und Mg13Ca.

Zusätzlich wurden an diesen Proben, um die Elementverteilung in den Dünnschichten zu bestimmen, EDX Mappings im TEM durchgeführt, die in Abbildung 4.27 zu sehen sind. Aus diesen Abbildungen lässt sich schließen, dass in der Dünnschicht aus Mg0,6Ca die Verteilung der Elemente Magnesium und Calcium relativ homogen ist. Die hellen Bereiche, die in der STEM Aufnahme auf der linken Seite zu erkennen sind, weisen einen erhöhten Sauerstoffanteil auf und deuten somit auf eine Oxidbildung an der Probenoberfläche hin. Anhand der Mappings der dünnen Schichten aus Mg6Ca und Mg13Ca ist zu erkennen, dass

## Ergebnisse und Diskussion

die Regionen, die in den STEM Aufnahmen hell gefärbt sind und sich an den Korngrenzen zu befinden scheinen, einen höheren Calciumgehalt aufweisen. Im Fall der Dünnschichten aus Mg13Ca kann in Kombination mit dem Diffraktogramm aus Abbildung 4.25 somit darauf geschlossen werden, dass es sich hierbei um die Mg<sub>2</sub>Ca Ausscheidungen handelt.



**Abbildung 4.27:** EDX Mapping der Elemente Magnesium und Calcium an einer Dünnschichtprobe aus a) Mg0,6Ca, b) Mg6Ca und c) Mg13Ca. Für die Dünnschicht aus Mg0,6Ca wurde zusätzlich noch ein Elementmapping für Sauerstoff durchgeführt.

Zusätzlich zur strukturellen Charakterisierung der intakten Dünnschichten wurden pulvermetallurgische Untersuchungen an pulverisierten freitragenden Filmen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 4.28 dargestellt. Wie in Kapitel 3.2.1 erläutert, können aus der Position der Beugungspeaks die Gitterkonstanten des

entsprechenden Materials berechnet werden. Für die hier untersuchten Mg-Ca Dünnschichten ergeben sie sich zu:

Mg0,6Ca:  $a = 3,21 \text{ \AA}$  und  $c = 5,21 \text{ \AA}$ ,

Mg6Ca:  $a = 3,21 \text{ \AA}$  und  $c = 5,21 \text{ \AA}$  und

Mg13Ca:  $a = 3,22 \text{ \AA}$  und  $c = 5,22 \text{ \AA}$ .

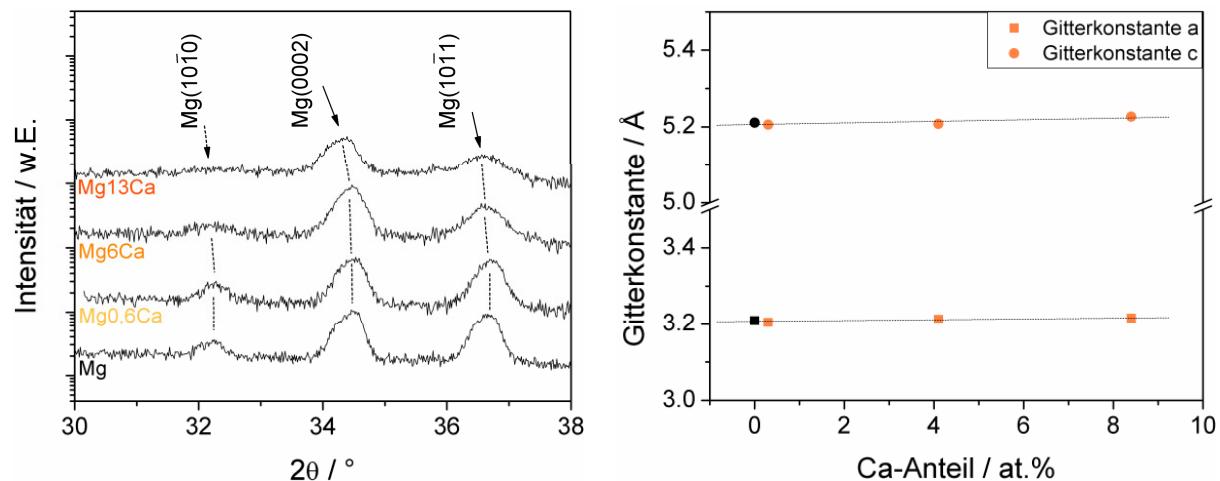


Abbildung 4.28: links: XRD-Diffraktogramm von pulverisierten freitragenden Dünnschichten aus Mg0,6Ca und Mg6Ca. Die gestrichelten Linien sind zur Verdeutlichung der Peakverschiebung eingezeichnet; rechts: Änderung der Gitterparameter mit dem Anteil an Calcium. Zum Vergleich sind auch die Werte für reines Magnesium in schwarz eingezeichnet.

In der rechten Grafik ist die Veränderung der Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  in Abhängigkeit vom Calciumgehalt abgebildet. Im Rahmen der Messgenauigkeit ergibt sich für die untersuchten Legierungen mit bis zu 8,4 at. % Calcium ein annähernd linearer Verlauf.

### Untersuchung des Korrosionsverhaltens

Abbildung 4.29 zeigt die Korrosionsraten und repräsentative Tafel-Grafen der untersuchten Mg-Ca Legierungen. Es ist zu erkennen, dass die Korrosionsraten von Mg0,6Ca und Mg6Ca mit  $18 \pm 1 \text{ \mu m/Monat}$  und  $13 \pm 0,8 \text{ \mu m/Monat}$  geringfügig über und unter der Rate des reinen Magnesiums liegen. Die Legierung Mg13Ca hingegen weist mit ca.  $53 \pm 1,2 \text{ \mu m/Monat}$  eine nahezu viermal größere Auflösungsrate auf als reines Magnesium. Auch die exemplarisch dargestellten Tafel-Grafen für Mg0,6Ca und Mg6Ca weisen mit  $\Delta E_{\text{Mg0,6Ca}} = 0,34 \text{ V}$  und  $\Delta E_{\text{Mg6Ca}} = 0,3 \text{ V}$  ähnliche Potenzialdifferenzen wie reines Magnesium auf, während die Dünnschichten aus Mg13Ca mit  $\Delta E_{\text{Mg13Ca}} = 0,008 \text{ V}$  einen deutlich niedrigeren Wert zeigen.

## Ergebnisse und Diskussion

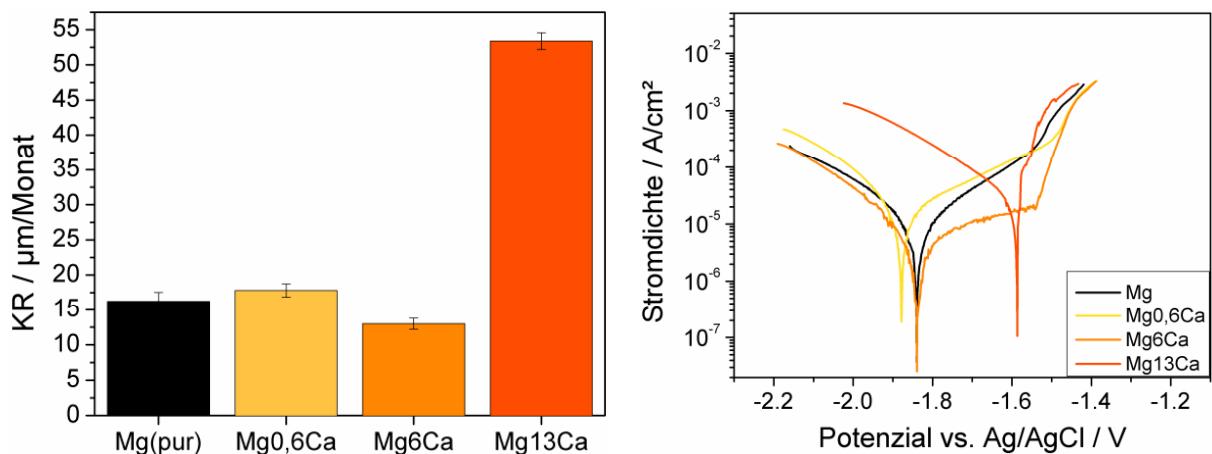


Abbildung 4.29: links: Korrosionsraten in  $\mu\text{m/Monat}$ ; rechts: Tafel-Grafen der untersuchten Mg-Ca Legierungen und reinem Magnesium.

## Mechanische Charakterisierung

In Abbildung 4.30 sind links die mechanischen Kennwerte und rechts Zugkurven der in dieser Arbeit untersuchten Dünnschichten aus Mg-Ca Legierungen dargestellt. Während die Dünnschichten der Legierung Mg0,6Ca eine Bruchdehnung von ca. 2 % aufweisen, brechen die Dünnschichten aus Mg6Ca bereits im elastischen Bereich. Die Zugkurve der Dünnschichten der Legierung Mg13Ca fehlt in diesem Diagramm, da eine mechanische Charakterisierung der Proben auf Grund ihrer ausgeprägten Sprödigkeit nicht möglich war. Auch konnten nur für Filme aus Mg0,6Ca die Werte für die technische Dehngrenze und die Zugfestigkeit angegeben werden, da die übrigen Legierungen den für die Bestimmung dieser Kennwerte nötigen Grad der plastischen Verformung nicht erreicht haben.

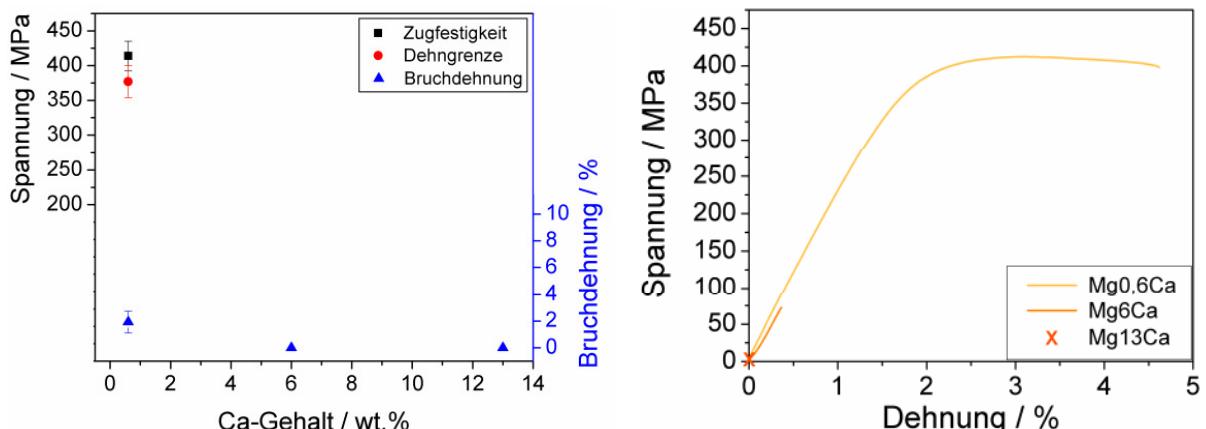


Abbildung 4.30: links: Übersicht über die mechanischen Kennwerte der untersuchten Mg-Ca-Legierungen; rechts: charakteristische Zugkurven für die Legierungen Mg0,6Ca und Mg6Ca. Die freitragenden Dünnschichten der Legierung Mg13Ca waren zu spröde, um an ihnen Zugtests durchzuführen. Sie sind dementsprechend nicht in dieser Grafik dargestellt.

#### 4.4.2 Mg-Gd

Abbildung 4.31 zeigt den magnesiumreichen Teil des Phasendiagramms Magnesium-Gadolinium nach [mass90 (b)]. Die chemischen Zusammensetzungen der in dieser Arbeit verwendeten binären Legierungen werden durch die in das Diagramm eingezeichneten gestrichelten Linien verdeutlicht. Wie aus der Abbildung ersichtlich, liegt der Gd-Anteil bei allen Legierungen unterhalb der maximalen Löslichkeit von Gadolinium in Magnesium. Diese Legierungen sind potenzielle Kandidaten für den Einsatz als biodegradierbare Implantatmaterialien, da Gadolinium in den Zytotoxizitätsuntersuchungen keine negativen Einflüsse auf die Zellviabilität aufweist [feye10]. Die letale Dosis für intravenös injiziertes Gadolinium liegt im Tierversuch bei  $LD_{50} = 550 \text{ mg/kg}$  Körpergewicht [hale61]. Nimmt man nun einen Stent mit einem Durchmesser von 3 mm, einer Länge von 15 mm und einer Schichtdicke von  $200 \mu\text{m}$  an, so hätte dieser, wenn das Stentgeflecht 50 % der Gesamtfläche ausmacht und er aus Mg20Gd besteht, ein Gewicht von ca. 4,2 mg mit einem Gadoliniumanteil von ca. 0,84 mg. Dies entspricht bei einem Menschen von 80 kg Körpergewicht einer Dosis von 0,011 mg/kg und ist somit weit unterhalb der letalen Dosis. Des Weiteren konnte von Haley et al. keine chronische Toxizität von Gadolinium festgestellt werden [hale61].

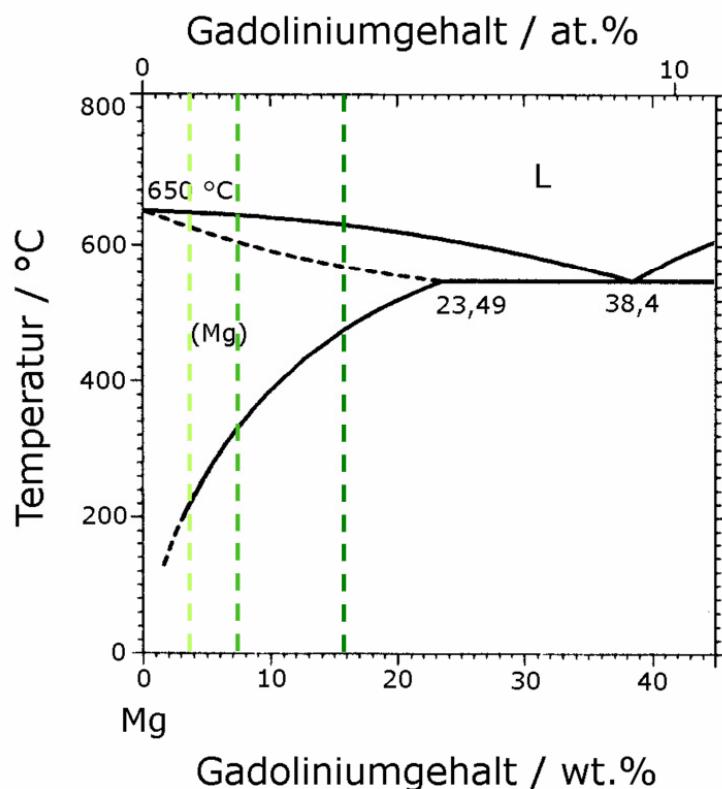


Abbildung 4.31: Ausschnitt aus dem magnesiumreichen Bereich des Mg-Gd Phasendiagramms. Die gestrichelten Linien markieren die Zusammensetzung der untersuchten Legierungen nach [mass90 (b)].

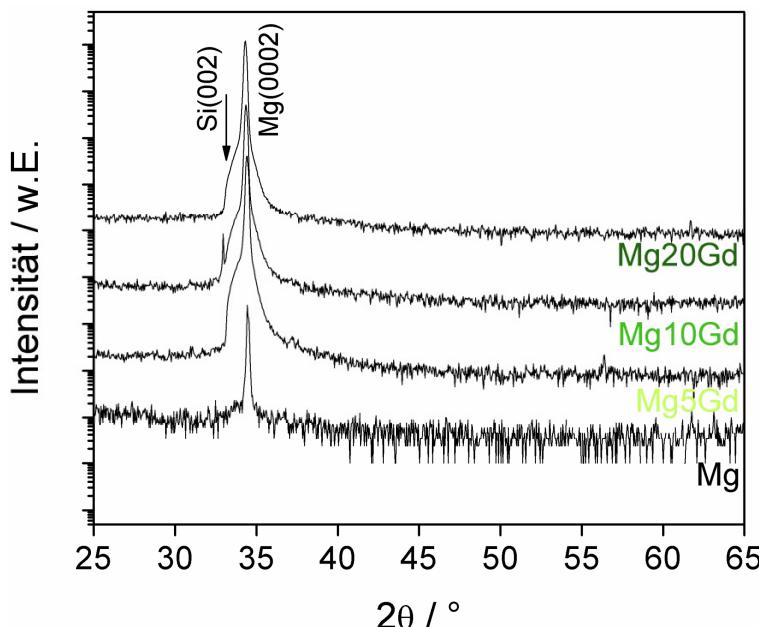
### Strukturelle Charakterisierung

In Tabelle 4.5 ist die mit Hilfe von EDX Messungen ermittelte chemische Zusammensetzung der verwendeten Targets und der hier charakterisierten Dünnschichten aus den Mg-Gd Legierungen aufgelistet. Die Bezeichnung der Legierungen lehnt sich an den Anteil des Legierungselements in Gewichtsprozent an und bezeichnet die nominelle chemische Zusammensetzung.

**Tabelle 4.5: mittels EDX bestimmte chemische Zusammensetzung der Mg-Gd Dünnschichten in Gewichts- und Atomprozent. Der Messfehler beträgt in allen Fällen 0,5 at.-%.**

Legierung	Gd-Gehalt		Mg-Gehalt	
	wt. %	at. %	wt. %	at. %
Mg5Gd (Target)	4,7	0,8	95,3	99,2
Mg5Gd (Schicht)	3,8	0,6	96,2	99,4
Mg10Gd (Target)	9,2	1,6	90,8	98,4
Mg10Gd (Schicht)	7,2	1,2	92,8	98,8
Mg20Gd (Target)	15,1	2,7	84,9	97,3
Mg20Gd (Schicht)	15,8	2,8	84,2	97,2

In Abbildung 4.32 sind die XRD Diffraktogramme der auf Siliziumsubstraten abgeschiedenen Dünnschichten aus reinem Magnesium, Mg5Gd, Mg10Gd und Mg20Gd dargestellt. Wie auch die in Abbildung 4.25 gezeigten Diffraktogramme der Mg-Ca Dünnschichten, weisen die Diffraktogramme der Mg-Gd Filme nur einen Peak bei ca.  $34,4^\circ$  auf, der Magnesium (0002) zugeordnet werden kann.



**Abbildung 4.32: XRD Diffraktogramme der charakterisierten Dünnschichten aus reinem Magnesium, Mg5Gd, Mg10Gd und Mg20Gd. Die y-Achse ist logarithmisch dargestellt, um Peaks niedrigerer Intensität besser erkennen zu können.**

Die Deformation an der linken Flanke des Peaks wird hierbei durch den (002) Reflex des Siliziumsubstrats verursacht. Diese zwei Peaks liegen so nah beieinander, dass sie oftmals wie einer erscheinen. Des Weiteren wurden auch an pulverisierten freitragenden Dünnschichten der unterschiedlichen Mg-Gd Legierungen XRD-Untersuchungen in einem Winkelbereich von  $30^\circ$  –  $38^\circ$  durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 4.33 dargestellt sind. Im Gegensatz zu den Diffraktogrammen der auf Substrat abgeschiedenen Dünnschichten können in den in Abbildung 4.33 gezeigten Diffraktogrammen weitere Peaks gefunden werden, die ebenfalls Magnesium zuzuordnen sind. Des Weiteren ist zu erkennen, dass sich die Position der Peaks mit steigendem Gadoliniumanteil stetig zu kleineren Winkeln verschiebt. Wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, können aus den Peakpositionen die Gitterkonstanten eines Materials bestimmt werden; in diesem Fall berechnen sie sich zu:

Mg5Gd:  $a = 3,22 \text{ \AA}$  und  $c = 5,22 \text{ \AA}$ ,

Mg10Gd  $a = 3,22 \text{ \AA}$  und  $c = 5,23 \text{ \AA}$  und

Mg20Gd:  $a = 3,23 \text{ \AA}$  und  $c = 5,24 \text{ \AA}$ .

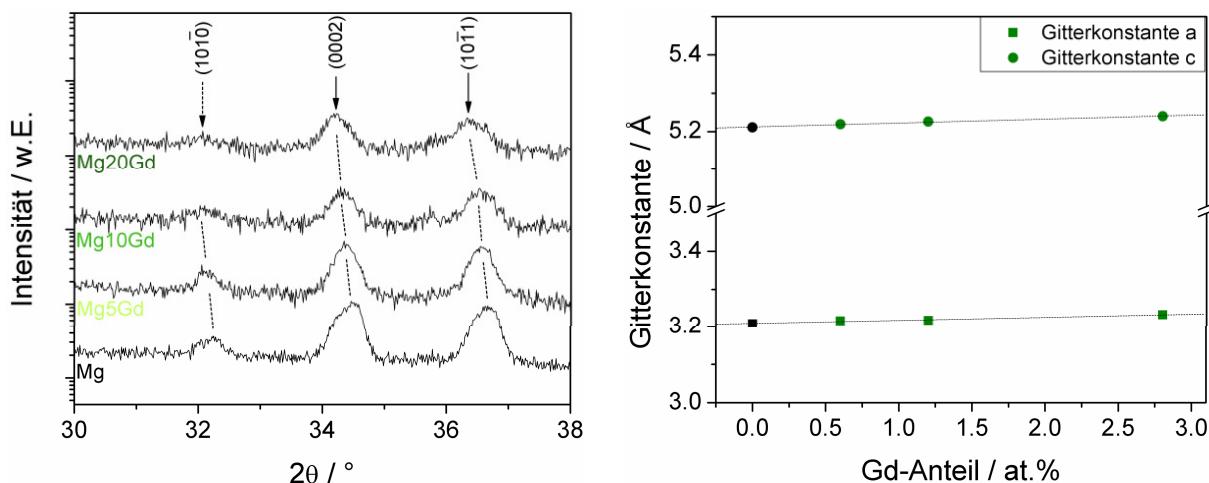


Abbildung 4.33: links: XRD-Diffraktogramme der pulverisierten freitragenden Dünnschichten aus reinem Magnesium, Mg5Gd, Mg10Gd, Mg20. Die gestrichelten Linien sind zur Verdeutlichung der Peakverschiebung eingezeichnet; rechts: Änderung der Gitterparameter mit dem Anteil an Gadolinium. Zum Vergleich sind auch die Werte für reines Magnesium in schwarz eingezeichnet.

In der rechten Grafik ist die Veränderung der Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  in Abhängigkeit vom Gadoliniumanteil dargestellt. Im Rahmen der Messgenauigkeit ergibt sich im Rahmen der Messgenauigkeit für die drei untersuchten Legierungen mit bis zu 3 at. % Gadolinium ein linearer Verlauf.

### Untersuchung des Korrosionsverhaltens

In Abbildung 4.34 sind die Korrosionsraten und Tafel-Grafen der untersuchten Mg-Gd Legierungen und reinem Magnesium zu sehen.

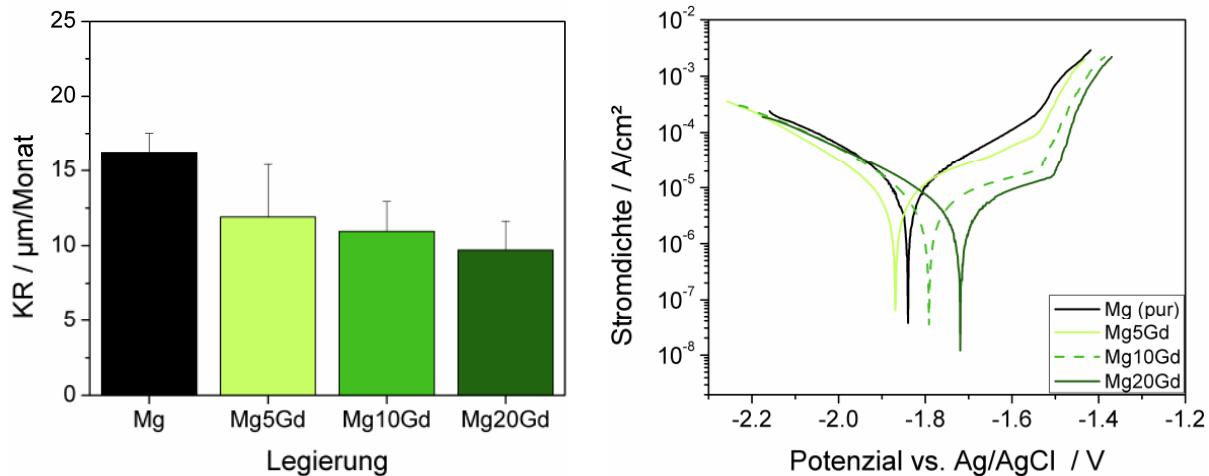


Abbildung 4.34: links: Korrosionsraten rechts: Tafel-Grafen der in dieser Arbeit untersuchten Dünnschichten aus Magnesium-Gadolinium Legierungen und reinem Magnesium.

Es ist zu erkennen, dass die Korrosionsraten aller hier untersuchten Dünnschichten aus Mg-Gd Legierungen niedriger als die von reinem Magnesium sind. Zudem sinkt die Korrosionsrate stetig mit steigendem Gadoliniumgehalt von  $12 \mu\text{m/Monat}$  für Mg5Gd auf  $9,5 \mu\text{m/Monat}$  für Mg20Gd. Aus den Tafel-Grafen für reines Magnesium, Mg5Gd, Mg10Gd und Mg20Gd lässt sich ableiten, dass die Neigung zu lokaler Korrosion leicht mit steigendem Gadoliniumanteil zunimmt, da sich die Mittelwerte für die Potenzialdifferenz zwischen dem Ruhe- und dem Pittingpotenzial,  $\Delta E$ , mit  $\Delta E_{\text{Mg5Gd}} = 0,28 \text{ V}$ ,  $\Delta E_{\text{Mg10Gd}} = 0,26 \text{ V}$  und  $\Delta E_{\text{Mg20Gd}} = 0,22 \text{ V}$  verringern.

### Mechanische Charakterisierung

Im Folgenden sind die aus den Zugtests an freitragenden Dünnschichten ermittelten Materialkennwerte Zugfestigkeit, Dehngrenze und Bruchdehnung der Legierungen aus der Gruppe Mg-Gd in Abhängigkeit vom Gehalt des entsprechenden Legierungselements dargestellt. Zusätzlich ist auch in der rechten Grafik für jede Legierung eine exemplarische Zugkurve abgebildet. Während die freitragenden Schichten aus Mg5Gd eine Bruchdehnung von  $18,9 \pm 3 \%$  zeigen, weisen die Dünnschichten der Legierung Mg10Gd eine plastische Verformung von nur noch  $5,7 \pm 1,5 \%$  auf, bevor sie brechen. Das plastische Verformungsvermögen der Filme aus Mg20Gd ist noch weiter eingeschränkt und zeigt eine Bruchdehnung von  $1,2 \pm 0,6 \%$ . Im Gegensatz dazu steigen die Werte für die technische

Dehngrenze und die Zugfestigkeit wie in der linken Abbildung zu erkennen mit steigendem Gadoliniumgehalt stetig an. Im Vergleich zu den Dünnschichten aus reinem Magnesium, deren mechanisches Verhalten in Kapitel 4.1 dargestellt ist, weisen die freitragenden Mg-Gd Filme generell eine deutlich reduzierte Bruchdehnung bei gleichzeitig signifikant erhöhter Zugfestigkeit auf.

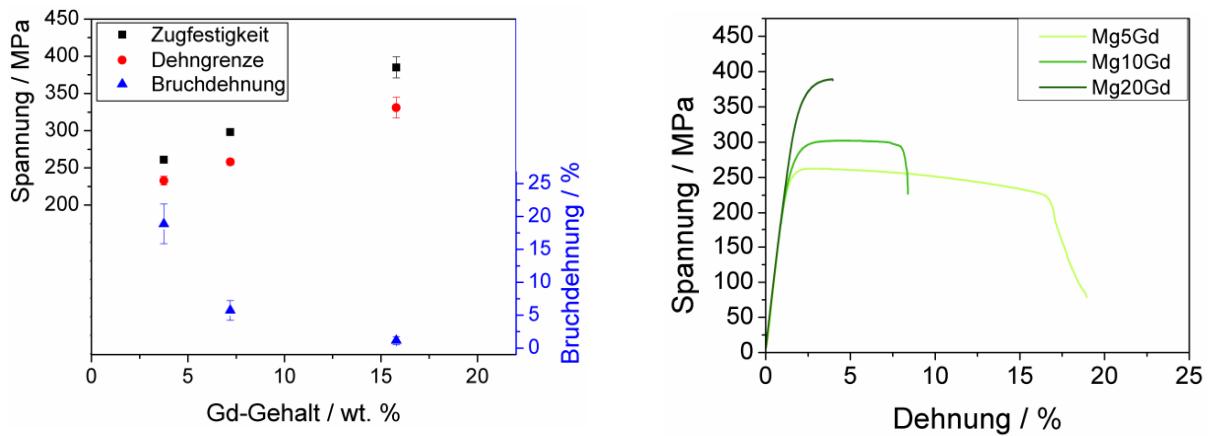


Abbildung 4.35: links: Übersicht über die mechanischen Kennwerte der untersuchten Mg-Gd Legierungen; rechts: charakteristische Zugkurven für die Legierungen Mg5Gd, Mg10Gd und Mg20Gd.

#### 4.4.3 Mg-Y

Binäre Magnesium-Yttrium Legierungen sind für die Anwendung in biodegradierbaren Implantaten interessant, da beide Komponenten, wie in Tabelle 2.2 in Kapitel 2.8 gezeigt, sehr ähnliche elektrochemische Potentiale besitzen [hama07]. Dies wirkt sich, solange das Yttrium in der Magnesiummatrix gelöst ist, positiv auf das Korrosionsverhalten aus, da auf diese Weise keine galvanischen Elemente gebildet werden. Des Weiteren sind magnesiumbasierte Legierungen mit Yttrium, wie bereits in Kapitel 0 erläutert, für ihre guten mechanischen Eigenschaften bekannt [gao09\_2]. Zur Toxizität von Yttrium ist in der Literatur wenig bekannt. Feyerabend et al. konnten zeigen, dass die Zellviabilität durch Zugaben von Yttrium bis zu einer Dosis von 1 mMol/l nicht negativ beeinflusst wird [feye10]. Jedoch wurde gleichzeitig eine erhöhte Entzündungsreaktion festgestellt, so dass Feyerabend et al. zu dem Schluss kommen, dass Yttrium in hohen Konzentrationen weniger gut als Legierungselement für biodegradierbare Implantate geeignet ist, als Gadolinium. Nichtsdestotrotz werden bioresorbierbare Stents aus der Legierung WE43, die einen Yttriumgehalt von 4 wt.% aufweisen, im Menschen eingesetzt [erbe07].

In Abbildung 4.36 ist der magnesiumreiche Teil des Mg-Y Phasendiagramms nach [mass90 (d)] dargestellt. Die darin eingezeichneten gestrichelten Linien markieren die chemische Zusammensetzung der in dieser Arbeit untersuchten Legierungen. Sie wurde so gewählt, um

## Ergebnisse und Diskussion

einen Überblick über die Mikrostruktur, die mechanischen Eigenschaften und das Korrosionsverhalten gesputterter Dünnschichten mit Yttriumkonzentrationen innerhalb des Löslichkeitsbereichs und bei Konzentrationen außerhalb des Löslichkeitsbereichs und jenseits der eutektischen Zusammensetzung zu erhalten.

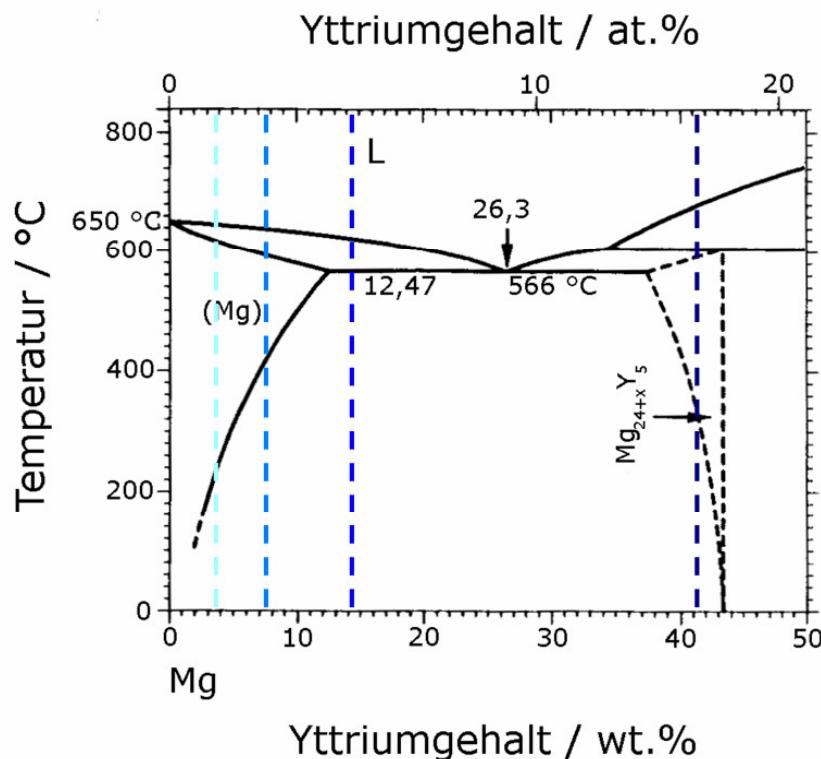


Abbildung 4.36: Ausschnitt der magnesiumreichen Seite des Phasendiagramms Mg-Y nach [mass90 (d)]. Die gestrichelten Linien markieren die Zusammensetzung der untersuchten Legierungen.

### Strukturelle Charakterisierung

Die mittels EDX-Messungen bestimmte chemische Zusammensetzung der Targets und der untersuchten Mg-Y Dünnschichten ist in Tabelle 4.6 angegeben.

Tabelle 4.6: mittels EDX bestimmte chemische Zusammensetzung der Mg-Y Dünnschichten in Gewichts- und Atomprozent. Der Messfehler beträgt in allen Fällen 0,5 at.-%.

Legierung	Y-Gehalt		Mg-Gehalt	
	wt. %	at. %	wt. %	at. %
Mg5Y (Target)	4,7	1,3	95,3	98,7
Mg5Y (Schicht)	3,7	1,0	96,3	99,0
Mg10Y (Target)	8,7	2,5	91,3	97,5
Mg10Y (Schicht)	7,4	2,1	92,6	97,9
Mg20Y (Target)	16,3	5,0	83,7	95,0
Mg20Y (Schicht)	14,5	4,4	85,5	95,6
Mg40Y (Target)	37,9	14,3	62,1	85,7
Mg40Y (Schicht)	41,2	16,1	58,8	83,9

Die Bezeichnung der Legierungen lehnt sich wie auch bei den Mg-Gd Legierungen an den Anteil des Legierungselements in Gewichtsprozent an und bezeichnet die nominelle chemische Zusammensetzung. Abbildung 4.37 zeigt die Röntgen-Diffraktogramme der Dünnschichten aus den unterschiedlichen Mg-Y Legierungen. In dieser Abbildung ist wiederum zu erkennen, dass auch hier alle Dünnschichten nur einen Peak bei ca.  $34,4^\circ$  aufweisen, der Magnesium (0002) zuzuordnen ist. Somit zeigen auch die Dünnschichten dieser Legierungsgruppe ein stark vorzugsorientiertes Gefüge. Obwohl sich Mg20Y und Mg40Y weit außerhalb des Löslichkeitsbereichs, wie im Gleichgewichtsphasendiagramm angegeben, befinden, sind in den Dünnschichten dieser Legierungen mittels XRD keine Ausscheidungen zu detektieren.

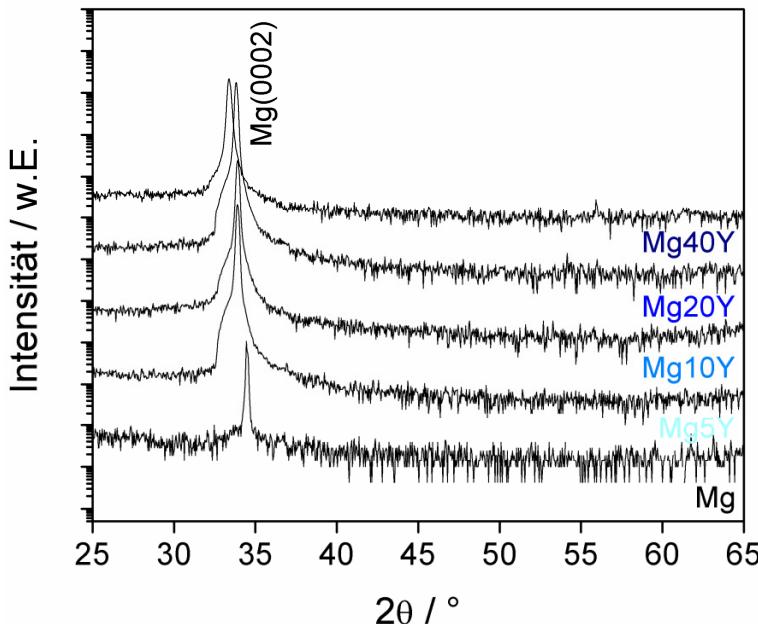


Abbildung 4.37: XRD Diffraktogramme der untersuchten Dünnschichten aus reinem Magnesium und der Mg-Y Legierungen. Die y-Achse ist logarithmisch dargestellt, um Peaks niedrigerer Intensität besser erkennen zu können.

Auch an den freitragenden Dünnschichten aus Mg-Y Legierungen wurden pulvemetallurgische Untersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 4.38. zu sehen. Für jede Legierung sind, wie in Abbildung 4.33, zwei bzw. drei Peaks, die Mg (1010), Mg(0002) und Mg(1011) zugeordnet werden können, zu erkennen. Auch bei den Mg-Y Legierungen ist mit steigendem Yttriumgehalt eine, insbesondere für Mg40Y, ausgeprägte Verschiebung der Peakpositionen hin zu niedrigeren Winkeln zu beobachten. Die Gitterkonstanten dieser Dünnschichten berechnen sich nach Kapitel 3.2.1 zu:  
 Mg5Y :  $a = 3,22 \text{ \AA}$  und  $c = 5,22 \text{ \AA}$ ,  
 Mg10Y :  $a = 3,22 \text{ \AA}$  und  $c = 5,23 \text{ \AA}$ ,

## Ergebnisse und Diskussion

Mg20Y:  $a = 3,23 \text{ \AA}$  und  $c = 5,24 \text{ \AA}$  und

Mg40Y  $a = 3,29 \text{ \AA}$  und  $c = 5,30 \text{ \AA}$ .

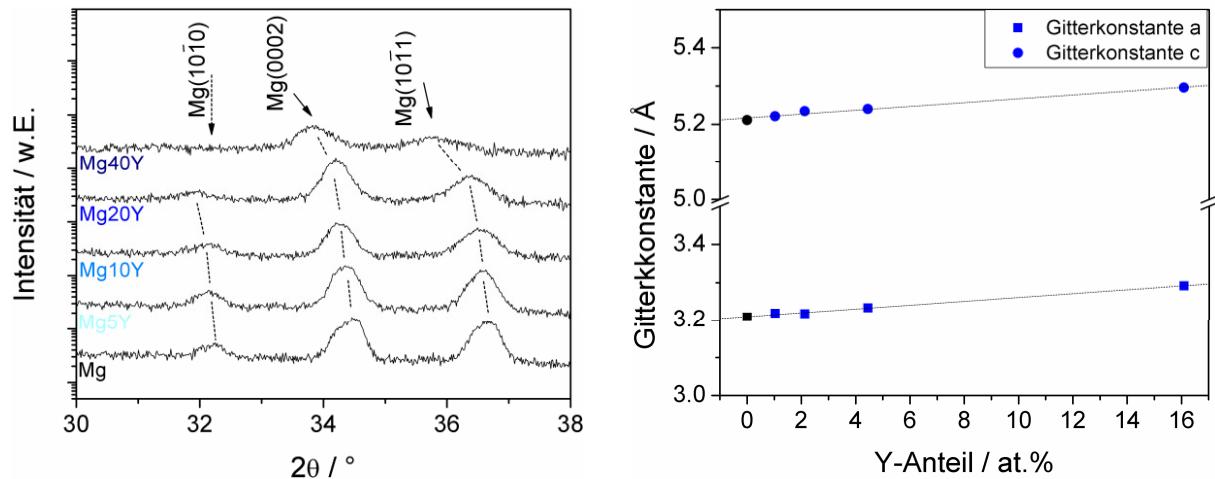


Abbildung 4.38: links: XRD-Diffraktogramm von pulverisierten freitragenden Dünnsschichten aus reinem Magnesium, Mg5Y, Mg10Y, Mg20Y und Mg40Y. Die gestrichelten Linien sind zur Verdeutlichung der Peakverschiebung eingezeichnet; rechts: Änderung der Gitterparameter mit dem Anteil an Yttrium. Zum Vergleich sind auch die Werte für reines Magnesium in schwarz eingezeichnet.

Die rechte Grafik zeigt die Veränderung der Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  in Abhängigkeit vom Yttriumgehalt. Im Rahmen der Messgenauigkeit ergibt sich für die untersuchten Legierungen mit bis zu 16 at. % Yttrium ein linearer Verlauf.

### Untersuchung des Korrosionsverhaltens

Abbildung 4.39 zeigt die Korrosionsraten und Tafel-Grafen der untersuchten Mg-Y Legierungen.

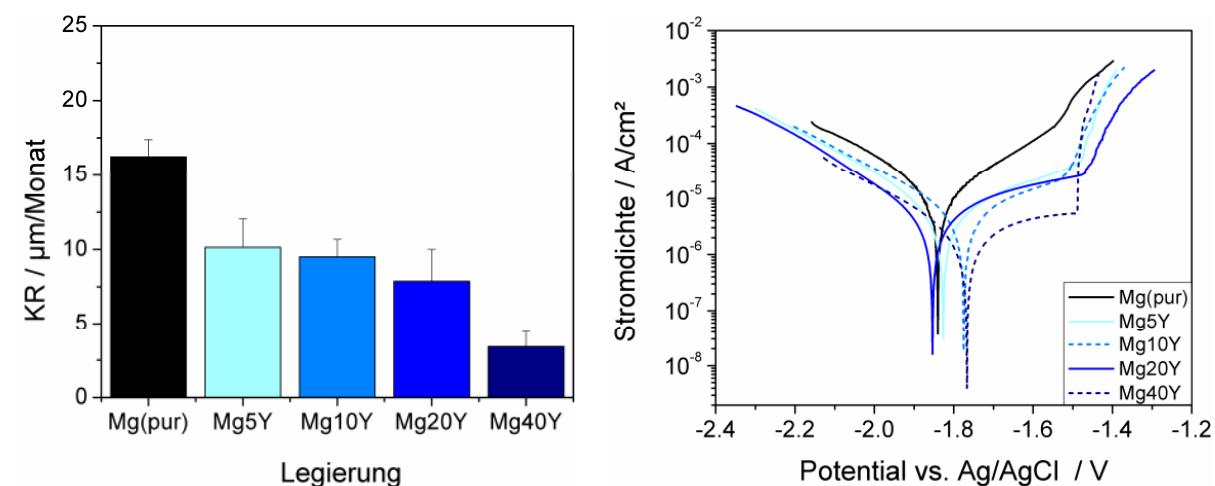


Abbildung 4.39: links: Korrosionsraten, rechts: Tafel-Grafen der in dieser Arbeit untersuchten Dünnsschichten aus reinem Magnesium und den Magnesium-Yttrium Legierungen.

Auch für diese Legierungsgruppe nimmt die Korrosionsrate mit steigendem Yttriumgehalt stetig von ca. 10  $\mu\text{m}/\text{Monat}$  für Mg5Y auf 3,5  $\mu\text{m}/\text{Monat}$  für Mg40Y ab. Die auf der rechten Seite der Abbildung dargestellten Tafel-Grafen für reines Magnesium, Mg5Y, Mg10Y, Mg20Y und Mg40Y zeigen, dass die Tendenz zu lokaler Korrosion ähnlich wie bei reinem Magnesium einzustufen ist, da die Werte für die Potenzialdifferenz zwischen dem freien Korrosionspotenzial und dem Pittengpotenzial für alle Dünnschichten aus Mg-Y Legierungen im Mittel bei  $\Delta E = 0,33 \pm 0,04 \text{ V}$  und damit relativ nah am Wert von reinem Magnesium mit  $\Delta E_{\text{Mg}} = 0,3 \text{ V}$  liegen.

### Mechanische Charakterisierung

Die mechanischen Kennwerte der in dieser Arbeit untersuchten Mg-Y Dünnschichten und die zugehörigen exemplarischen Zugkurven sind in Abbildung 4.40 abgebildet. Die Zugkurve der Dünnschichten aus Mg40Y fehlt in diesem Diagramm, da eine mechanische Charakterisierung der Proben auf Grund ihrer ausgeprägten Sprödigkeit nicht möglich war.

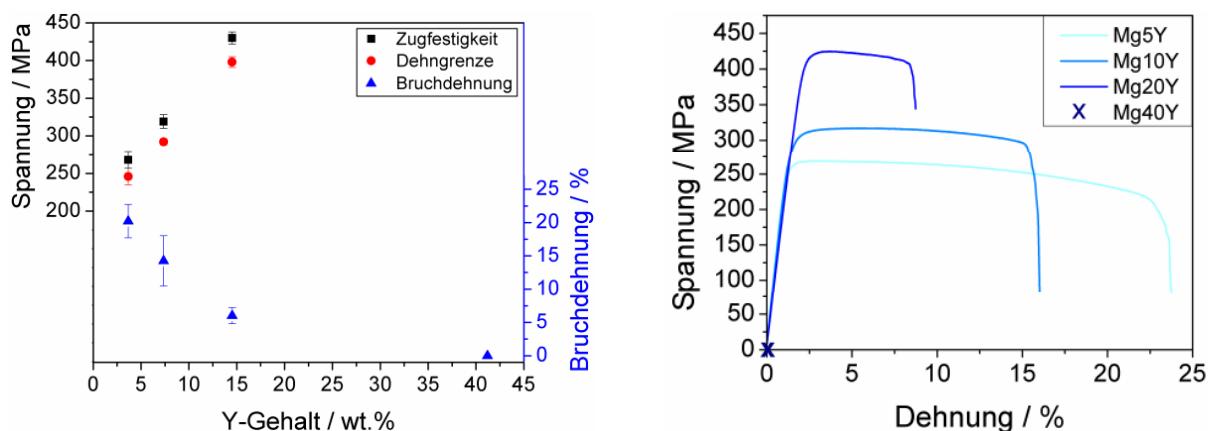


Abbildung 4.40: links: Übersicht über die mechanischen Kennwerte der untersuchten Mg-Y-Legierungen; rechts: charakteristische Zugkurven für die Legierungen Mg5Y, Mg10Y und Mg20Y. Die freitragenden Dünnschichten der Legierung Mg40Y waren zu spröde, um an ihnen Zugtests durchzuführen. Sie sind dementsprechend nicht in dieser Grafik dargestellt.

Aus diesem Grund können auch keine Werte für die technische Dehngrenze und die Zugfestigkeit dieser Filme angegeben werden.

Wie auch im Fall der Dünnschichten aus Mg-Gd kann auch bei freitragenden Mg-Y Filmen ein stetiger Anstieg der technischen Dehngrenze und der Zugfestigkeit mit zunehmendem Yttriumgehalt beobachtet werden. Im Gegensatz dazu nimmt die mittlere Bruchdehnung stetig mit steigendem Yttriumanteil ab und fällt von gut 20 % für Mg5Y auf ca. 15 % für Mg10Y und nur noch 6 % für freitragende Filme aus Mg20Y, während die Dünnschichten aus Mg40Y extrem spröde sind und somit eine Bruchdehnung von 0 % aufweisen. Im Vergleich

zu den Filmen aus reinem Magnesium weisen alle hier untersuchten Schichten aus Mg-Y, wie auch die Schichten aus Mg-Gd, eine deutlich reduzierte Bruchdehnung bei gleichzeitig signifikant erhöhter Zugfestigkeit auf.

### Diskussion

Im Folgenden werden die Mikrostruktur, das Korrosionsverhalten und die mechanischen Eigenschaften der in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten binären Legierungen diskutiert. Des Weiteren findet ein Vergleich der Legierungen miteinander und mit reinem Magnesium statt.

### Mikrostruktur

Wie auch für die übrigen in dieser Arbeit untersuchten Dünnschichten aus Magnesiumbasislegierungen, konnte auch für reines Magnesium und sämtliche binären Legierungen ein vorzugsorientiertes Gefüge festgestellt werden. Dieser Effekt ist unabhängig davon, welche Elemente zulegiert wurden und wie hoch die Konzentration an Legierungselementen ist. Für die untersuchten Schichten der Legierungssysteme Mg-Ca, Mg-Gd und Mg-Y sind zusammenfassend in Abbildung 4.41 die Gitterkonstanten in Abhängigkeit vom Legierungselementanteil in Atomprozent aufgetragen. Zusätzlich sind ebenfalls die Werte der Gitterkonstanten für reines Magnesium eingezeichnet. Für die Legierungen aus Mg-Gd und Mg-Y ist eine stetige Aufweitung des Gitters mit steigenden Gadolinium- und Yttriumzugaben zu erkennen, die einem nahezu linearen Verlauf folgt. Des Weiteren kann man dem Diagramm entnehmen, dass Gadolinium und Yttrium die Kristallstruktur des Magnesiums in gleichem Maße verzerren. Dagegen führt eine Zulegierung mit Calcium jedoch zu einer deutlich geringeren Verzerrung des Magnesiumgitters, obwohl der Atomradius von Calcium mit 0,197 nm deutlich größer als der von Yttrium und Gadolinium ist, die einen Atomradius von 0,178 bzw. 0,179 nm aufweisen. Dieses Verhalten kann ansatzweise über die in Kapitel 2.4 dargelegten Hume-Rothery-Regeln erklärt werden [voll89]. Der Quotient der Atomradien von Magnesium und Yttrium bzw. Gadolinium liegt bei 1,11 bzw. 1,12 und ist damit innerhalb des Intervalls, in dem die Bildung von Substitutionsmischkristallen stattfindet. Der Quotient aus den Atomradien von Magnesium und Calcium hingegen liegt bei 1,23 und damit deutlich außerhalb des besagten Intervalls, so dass eine Bildung von regulären Substitutionsmischkristallen, die zu einer Verzerrung des Matrixgitters führen, für das System Mg-Ca unwahrscheinlicher ist.

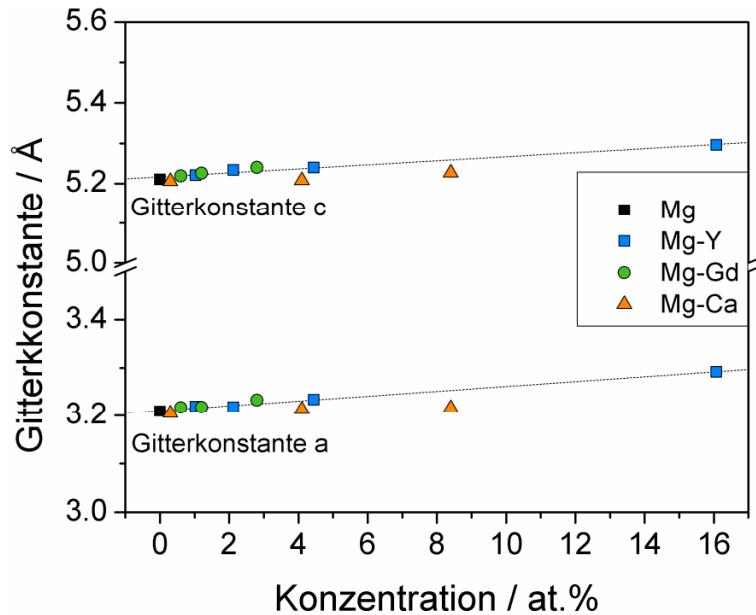


Abbildung 4.41: Änderung der Gitterparameter in Abhängigkeit des Legierungselementanteils in Atomprozent für alle untersuchten Dünnschichten aus Mg-Y, Mg-Gd und Mg-Ca Legierungen und die Werte für reines Magnesium.

Stattdessen kann, wie ebenfalls in Kapitel 2.4 erläutert, angenommen werden, dass die Calciumatome zusammen mit Fehlstellen in das Kristallgitter eingebaut werden oder sich an Korngrenzen oder anderen Gitterbaufehlern anlagern und somit das Kristallgitter weniger verzerrt wird. Dieses Verhalten ist auch eine Erklärung für die in Abbildung 4.27 gezeigten Ca-Anreicherungen in den Dünnschichten aus Mg<sub>6</sub>Ca, die in Kombination mit dem entsprechenden XRD-Diffraktogramm als Vorstufe von Ausscheidungen betrachtet werden können.

### Korrosionsverhalten

Für alle in dieser Arbeit untersuchten binären Legierungen kann, solange die entsprechende Dünnschicht ein einphasiges Gefüge aufweist, eine stetige Reduktion der Korrosionsrate mit steigendem Gehalt an Legierungselementen beobachtet werden. Wie aus Abbildung 4.42 ersichtlich, besteht zwischen der Konzentration des jeweiligen Legierungselementes in Atomprozent und der Korrosionsrate ein näherungsweise linearer Zusammenhang. Aussagen, ob es sich hierbei um eine nichtlineare Korrelation handelt, können zum einen auf Grund der geringen Anzahl der Messpunkte und zum anderen wegen der relativ großen Messfehler nicht getroffen werden. Dieses Verhalten konnte qualitativ, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, auch von anderen Gruppen für Gussproben mit einphasiger Mikrostruktur der Systeme Mg-Ca, Mg-Gd und Mg-Y festgestellt werden. Es wird allgemein auf eine zunehmende Stabilisierung des Oxidfilms durch den Einbau der Legierungselemente in denselben zurückgeführt.

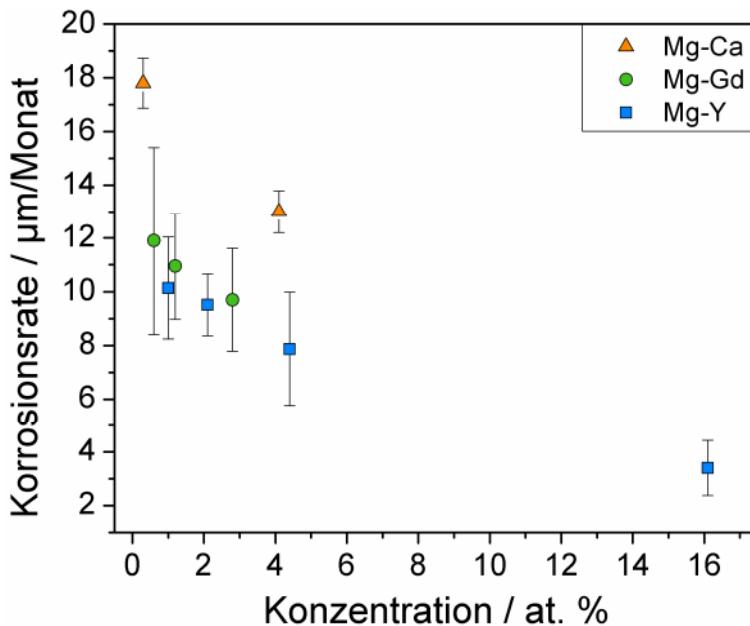


Abbildung 4.42: Korrosionsrate in Abhängigkeit von der Konzentration an Legierungselementen. Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde die Darstellung der Konzentration in Atomprozent vorgenommen. Dargestellt sind nur Legierungen, die ein einphasiges Gefüge aufweisen.

Die Tatsache, dass die Korrosionsraten tendenziell in der Reihenfolge Magnesium-Calcium, Magnesium-Gadolinium, Magnesium-Yttrium abnehmen, kann auf die unterschiedlichen elektrochemischen Ruhepotenziale der Reinstoffe zurückgeführt werden (siehe auch Tabelle 2.2). Bei einer Betrachtung der Potenzialdifferenzen der Legierungselemente zu Magnesium, ergeben sich folgende Werte:  $\Delta E_{corr}(Mg-Y) = 0,003$  V,  $\Delta E_{corr}(Mg-Gd) = 0,095$  V und  $\Delta E_{corr}(Mg-Ca) = 0,493$  V. Berücksichtigt man, dass die Korrosionsgeschwindigkeit im Allgemeinen umso höher ist, je unterschiedlicher die elektrochemischen Ruhpotentiale der beteiligten Komponenten sind, so lässt sich schlussfolgern, dass sich mit zunehmender Potenzialdifferenz vermehrt mikrogalvanische Elemente bilden, die die Korrosionsrate erhöhen.

Die signifikante Erhöhung sowohl der Korrosionsrate als auch der Neigung zu lokaler Korrosion der Dünnsschichten aus Mg13Ca ist auf das Vorhandensein von Ausscheidungen aus Mg<sub>2</sub>Ca in der Schicht zurückzuführen. Diese bilden, da sie elektrochemisch gesehen edler sind, mit der sie umgebenden Magnesiummatrix galvanische Elemente und führen so zu einem Anstieg der Korrosionsgeschwindigkeit wie auch der Tendenz zu Lokalkorrosion.

### Mechanische Eigenschaften

Bezüglich ihrer mechanischen Eigenschaften haben alle drei Legierungstypen gemein, dass die Bruchdehnung mit steigendem Gehalt der Legierungselemente abnimmt, während

Dehngrenze und Zugfestigkeit der Mg-Y und Mg-Gd Legierungen ansteigen. Für die Mg-Ca Legierungen kann diesbezüglich keine Aussage getroffen werden, da sie im Vergleich zu den Mg-Y und Mg-Gd Legierungen schon bei deutlich geringeren Legierungselementanteilen spröde brechen und nur die Proben der Legierung Mg0,6Ca ein ansatzweise duktiles Verhalten zeigen. Weiterhin kann festgestellt werden, dass sich die Werte der Mg-Y und der Mg-Gd Legierungen für Zugfestigkeit und Dehngrenze ähneln, während die Dünnschichten aus Mg0,6Ca deutlich höhere Werte aufweisen. In Abbildung 4.43 ist die Dehngrenze der untersuchten Dünnschichten als Funktion von  $c^{2/3}$ , d.h. der Konzentration des jeweiligen Legierungselements hoch 2/3, aufgetragen.

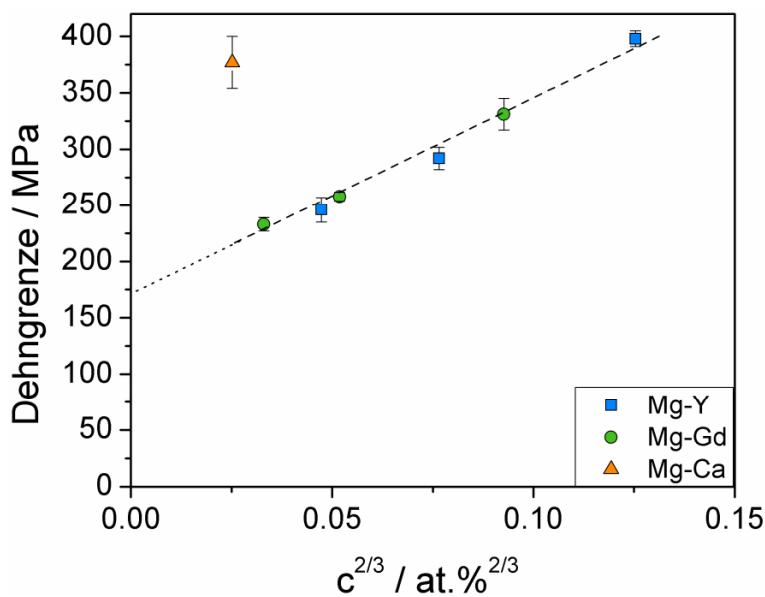


Abbildung 4.43: Dehngrenze als Funktion von  $c^{2/3}$  – der Konzentration der Legierungselemente in Atomprozent – für die in dieser Arbeit untersuchten binären Dünnschichten. Diese Art der Auftragung wurde gewählt, um festzustellen, ob das mechanische Verhalten der Dünnschichten der Theorie der Mischkristallverfestigung folgt.

Die Werte für die Dehngrenzen der Dünnschichten aus Mg-Y und Mg-Gd weisen in dieser Darstellung einem nahezu linearen Verlauf auf und folgen somit der in Kapitel 2.6 vorgestellten Theorie der Mischkristallverfestigung, während die Dehngrenze der Mg0,6Ca Filme bei deutlich höheren Werten liegt.

In der folgenden Tabelle sind die Atomradien und Schubmoduln für die in den binären Legierungen verwendeten Elemente, sowie die zugehörigen Mischkristallverfestigungsparameter angegeben. Aus ihr ist ersichtlich, dass Y und Gd, da sie nahezu identische Atomradien und nur leicht unterschiedliche Schubmoduln aufweisen, annähernd gleiche Wechselwirkungsparameter mit Magnesium haben. Dies erklärt die sehr ähnlichen Auswirkungen auf die Mischkristallverfestigung dieser beiden Legierungen.

**Tabelle 4.7: Atomradien und Schubmoduln für die in den binären Legierungen verwendeten Elemente, sowie die zugehörigen Mischkristallverfestigungsparameter.**

Element	Atomradius	Schubmodul	Unterschiede im:		Wechselwirkungsparameter $\varepsilon$
			Atomradius $\delta$	Schubmodul $\eta$	
Mg	0,160 nm	16,6 GPa	-	-	-
Ca	0,197 nm	7,4 GPa	+ 23 %	- 0,767	3,76
Y	0,178 nm	25,6 GPa	+ 11 %	+ 0,427	1,81
Gd	0,179 nm	21,8 GPa	+ 12 %	+ 0,271	1,94

Die im Vergleich zu den Dünnschichten der anderen beiden binären Systeme deutlich erhöhte Zugfestigkeit der Filme aus Mg0,6Ca kann auf das Zusammenwirken von zwei Faktoren zurückgeführt werden. Zum einen hat Calcium bedingt durch die deutlich größeren Unterschiede im Atomradius und Schubmodul einen signifikant größeren Wechselwirkungsparameter mit Magnesium als Yttrium oder Gadolinium. Dies lässt den Schluss zu, dass Calcium einen deutlich stärkeren Effekt in der Mischkristallverfestigung erzielt. Zum anderen ist für Magnesium-Calcium, wie am Anfang dieses Kapitels dargestellt, die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von regulären Substitutionsmischkristallen wegen des zu großen Unterschieds der Atomradien geringer. Es ist hingegen wahrscheinlicher, dass es zu einem Einbau von zusätzlichen Fehlstellen in das Kristallgitter kommt. Diese führen zu einer erhöhten Dehngrenze und verursachen zudem eine schwere plastische Verformung, was das im Vergleich zu den Dünnschichten der anderen beiden binären Systeme spröde Verhalten erklärt. Bei der Legierung Mg13Ca kommt des Weiteren erschwerend hinzu, dass sich Ausscheidungen im Gefüge gebildet haben, die eine plastische Verformung zusätzlich behindern.

Somit können zusammenfassend folgende Schlussfolgerungen bezüglich der binären Dünnschichten aus Mg-Ca, Mg-Gd und Mg-Y Legierungen gezogen werden:

1. Für die Dünnschichten aus den Legierungen der Systeme Mg-Gd und Mg-Y konnte eine lineare Aufweitung des Gitters mit zunehmendem Gehalt an Legierungsatomen festgestellt werden. Hierbei verzerren Yttrium und Gadolinium das Gitter des Magnesiums gleich stark, da sie annähernd gleiche Atomradien haben und nach den Regeln von Hume-Rothery zusammen mit Magnesium Substitutionsmischkristalle bilden.

2. Calcium bildet auf Grund seines großen Atomradius' nach den Regeln von Hume-Rothery mit Magnesium keinen Substitutionsmischkristall, sondern wird entweder zusammen mit Fehlstellen in das Kristallgitter eingebaut oder lagert sich an Gitterbaufehlern an, so dass die Gitteraufweitung weniger stark ausgeprägt ist, als bei den Legierungen aus Mg-Gd und Mg-Y.
3. Des Weiteren konnte für alle untersuchten Legierungen festgestellt werden, dass sich die Korrosionsrate mit steigendem Gehalt an Legierungselementen verringert, solange das Gefüge der Dünnschicht aus einem (übersättigten) Mischkristall besteht, da sie die Oxidschicht stabilisieren. Sind, wie bei den Dünnschichten aus Mg13Ca, Ausscheidungen im Gefüge vorhanden, so erhöht sich die Korrosionsrate signifikant, da die Ausscheidungen als galvanische Elemente fungieren.
4. Bezuglich der mechanischen Eigenschaften der Dünnschichten aus binären Legierungen konnte in Übereinstimmung mit der Mischkristallverfestigungstheorie festgestellt werden, dass sich die Bruchdehnung mit steigendem Gehalt an Legierungselementen verringert, während die Werte für die Dehngrenze ansteigen.
5. Somit sind sämtliche in dieser Arbeit untersuchten binären Mg-Ca Legierungen auf Grund ihrer geringen Bruchdehnung ebenso wenig als potenzielles biodegradierbares Implantatmaterial geeignet wie die Legierungen Mg20Gd und Mg40Y. Die aussichtsreichsten Kandidaten für eine Anwendung als Stentmaterial sind Mg-Gd Legierungen mit einem Gadoliniumanteil von maximal 10 % und Mg-Y Legierungen, die einen Yttriumgehalt von bis zu 20 %.

## **5 Zusammenfassung und Ausblick**

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, für den Einsatz als biodegradierbares Stentmaterial geeignete Legierungen auf Magnesiumbasis zu finden und daraus mittels Magnetronputtern dünne Schichten herzustellen. Die Anforderungen, die derartige Dünnschichten gleichzeitig erfüllen müssen, umfassen einerseits das Korrosionsverhalten, d.h. eine möglichst gleichmäßige Korrosion und eine Korrosionsrate von ca. 10  $\mu\text{m}/\text{Monat}$ , so dass das Implantat nach drei bis sechs Monaten abgebaut ist. Andererseits müssen die Schichten eine für die Implantation mittels Ballonkatheter ausreichende Duktilität aufweisen, die je nach Stentdesign zwischen 5 und 20 % liegt, sowie über eine hinreichende Zugfestigkeit verfügen, um für die Anwendung geeignete Radialkräfte aufbringen zu können. Nicht zuletzt muss das Augenmerk auf die chemische Zusammensetzung der Magnesiumbasislegierungen gelegt werden, da nur solche Legierungen in Frage kommen, die keine für den menschlichen Metabolismus schädlichen Elemente enthalten.

Ein erster Ansatz, die Korrosionsgeschwindigkeit gezielt über eine Kombination aus Materialien mit unterschiedlichem Korrosionsverhalten in Form von Multilagen zu steuern, erwies sich als nicht praktikabel, da es während der Korrosion zur Bildung von galvanischen Elementen zwischen den Schichten kommt, die die Korrosionsgeschwindigkeit enorm beschleunigen. Somit kommen Multilagensysteme auf Grund ihrer immensen Korrosionsraten von teilweise über 5000  $\mu\text{m}/\text{Monat}$  für einen Einsatz als Implantatmaterial nicht in Frage.

In Tabelle 5.1 ist eine Übersicht über die mechanischen Eigenschaften und das Korrosionsverhalten der in dieser Arbeit untersuchten Einschichtsysteme aus binären und ternären Legierungen zusammengestellt. Zusätzlich wird anhand der im Anhang beschriebenen Kriterien die Eignung der Legierungen als Implantatmaterial abgeschätzt. Für die untersuchten binären Legierungen konnte festgestellt werden, dass sich die Korrosionsrate mit steigendem Gehalt des jeweiligen Legierungselements verringert, solange die betreffende Dünnschicht ein einphasiges Gefüge aufweist. Ebenfalls wirkt sich eine Amorphisierung der Mikrostruktur, wie sie in Dünnschichten aus Mg-Zn-Ca Legierungen erreicht werden konnte, positiv auf das Korrosionsverhalten aus. Zudem konnte allgemein festgestellt werden, dass sich sowohl die Korrosionsrate als auch die Tendenz zu lokaler Korrosion erhöhen, sobald Ausscheidungen im Gefüge der Dünnschichten vorhanden sind. Der Grund für dieses Verhalten ist die Tatsache, dass Ausscheidungen generell ein positiveres elektrochemisches Potenzial aufweisen als die sie umgebende Magnesiummatrix und sie somit als galvanische Elemente fungieren.

**Tabelle 5.1: bewertende Übersicht über die untersuchten Einschichtsysteme aus binären und ternären Magnesiumlegierungen. Bewertet werden Korrosionsverhalten und mechanische Eigenschaften und daraus resultierend die potentielle Eignung des Materials als Implantatmaterial. Die Bewertungskriterien sind in den Tabellen im Anhang näher erläutert. Bei der Bewertung zur Eignung als Implantatmaterial wiegt hierbei ein „-“ stärker als ein „+“.**

Legierung	Korrosionsverhalten	mechanische Eigenschaften		Eignung als Implantatmaterial
		Bruchdehnung	Zugfestigkeit	
Mg (pur)	o	++	--	--
Mg0,6Ca	o	-	+	-
Mg6Ca	+	--	k. A.	--
Mg13Ca	--	--	k. A.	--
Mg5Y	+	++	o	+
Mg10Y	+	+	o	+
Mg20Y	+	o	+	+
Mg40Y	++	--	k. A.	--
Mg5Gd	o	+	o	+
Mg10Gd	o/+	o	o	o
Mg20Gd	+	-	o/+	-
Mg4Y3Nd	o	+ <sup>1</sup>	o	+
Mg4Y3Gd	o	+ <sup>1</sup>	o	+
Mg30Zn5Ca	++ <sup>1</sup>	--	k. A.	--
Mg45Zn5Ca	++ <sup>1</sup>	--	k. A.	--

<sup>1</sup> ausschlaggebend für die Bewertung ist hier das beste erzielte Ergebnis

Anhand der Untersuchungen an den Dünnschichten aus Mg4Y3Nd und Mg4Y3Gd konnte festgestellt werden, dass eine Variation der Abscheideparameter zwar nicht das kolumnare Wachstum der Filme beeinflusst, jedoch signifikante Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften hat. Dies kann auf die unterschiedlichen Energien der schichtbildenden Teilchen während des Abscheideprozesses zurückgeführt werden, die für höhere Energien ein defekträmeres Gefüge erzeugen, das wiederum eine höhere plastische Verformung aufweist. Die mechanischen Eigenschaften können zusätzlich, wie die Untersuchungen an den binären Legierungen zeigen, signifikant über den Gehalt an Legierungselementen beeinflusst werden. Hierbei gilt, dass sich mit zunehmender Konzentration der Legierungselemente die Dehngrenze und Zugfestigkeit erhöhen, während die Bruchdehnung abnimmt. Dieses Verhalten kann für die Dünnschichten aus Mg-Gd und Mg-Y der Mischkristallverfestigung zugeschrieben werden, da diese Filme eine einphasige Mikrostruktur aufweisen.

Zusammenfassend kann anhand der in Tabelle 5.1 aufgelisteten Eigenschaften geschlossen werden, dass Filme aus binären Magnesium-Calcium Legierungen als generell eher

## **Zusammenfassung und Ausblick**

---

ungeeignet angesehen werden müssen, da die mechanischen Eigenschaften schon bei geringen Zulegierungen nicht ausreichend für den Einsatz als Stentmaterial sind. Die hier untersuchten Dünnschichten aus ternären Mg-Zn-Ca Legierungen kommen ebenfalls nicht in Frage, da auch sie trotz ihres sehr guten Korrosionsverhaltens deutlich zu spröde sind, um mit Hilfe eines Ballonkatheters implantiert werden zu können. Schichten aus binären und ternären Magnesium-Seltene Erden Legierungen hingegen zeigen von den hier charakterisierten Legierungen die vielversprechendsten Eigenschaften für den Einsatz als Implantatmaterial. Es gibt für beide binären Legierungen ein „Legierungselementgehaltsfenster“, in dem sowohl die mechanischen Eigenschaften als auch das Korrosionsverhalten für die Verwendung als Stentmaterial geeignet erscheinen.

Die vorliegende Arbeit konnte zeigen, dass die Entwicklung von Dünnschichten auf Basis von Magnesiumlegierungen für die Anwendung als biodegradierbares Stentmaterial ein Erfolg versprechender Ansatz ist. Zur Weiterentwicklung dieser Thematik und um einem Einsatz im Menschen näher zu kommen bieten sich folgende Ansätze an: Zum einen muss die Entwicklung von Fügetechniken zur Herstellung von zylinderförmigen Strukturen aus freitragenden, planaren, strukturierten Dünnschichten realisiert werden ohne dass es zu negativen Auswirkungen auf das Korrosionsverhalten oder die mechanischen Eigenschaften kommt. Des Weiteren sind Ermüdungstests in körperähnlichen Flüssigkeiten eine wichtige Ergänzung zu der hier durchgeführten mechanischen Charakterisierung, um das Langzeitverhalten der Dünnschichten zu erforschen. Außerdem ist eine Erforschung des Einflusses von Proteinen auf das Korrosionsverhalten und damit auch langfristig eine Erforschung des Degradationsverhaltens *in vivo* anzustreben.

## 6 Literatur

- [alum00] Aluminium Zentrale (Hrsg.), Magnesium Taschenbuch, Aluminium-Verlag, Düsseldorf, 2000 (a) S. 89 ff., (b) S. 79, (c) S. 158 – 162, (d) S. 249, (e) 173, (f) 289.
- [aung10] N. N. Aung, W. Zhou, Effect of grain size and twins on corrosion behaviour of AZ31B magnesium alloy, *Corrosion Science* 52 (2010) 589–594.
- [aved99] M. M. Avedesian, H. Baker (Hrsg.), *ASM Specialty Handbok – Magnesium and Magnesium Alloys*, ASM International, Materials Park, 1999, (a) S. 197, (b) S. 14 f., (c) S. 1.
- [bab05] R. Baboian (Hrsg.), *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation*, Second Edition, ASTM International, Baltimore, 2005, S. 244 f.
- [barg08] H.-J. Bargel, G. Schulze (Hrsg.), *Werkstoffkunde*, 10., bearbeitete Ausgabe, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008, S. 54.
- [beck01] A. Beck, *Magnesium und seine Legierungen*, Springer Verlag, Berlin, 1939 und 2001, (a) S. 29 ff., (b) S. 300.
- [berg08] W. Bergmann, *Werkstofftechnik 1, 6.*, aktualisierte Auflage, Carl Hanser Verlag, München, 2008, (a) S. 63 ff., (b) S. 112 f.
- [birb09] N. Birbilis, M. A. Easton, A. D. Sudholz, S. M. Zhu, M. A. Gibson, On the corrosion of binary magnesium-rare earth alloys, *Corrosion Science* 51(2009) 683 – 689.
- [blum94] H. Blumenauer, Hrsg., *Werkstoffprüfung*, 6., stark überarbeitete Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart, 1994, S. 112 – 120.
- [blaw07] C. Blawert, V. Heitmann, W. Dietzel, M. Störmer, Y. Bohne, S. Mändl, B. Rauschenbach, Corrosion properties of supersaturated magnesium alloy systems, *Materials Science Forum* 539 – 543 (2007) 1679 – 1684.
- [blaw08] C. Blawert, D. Manova, M. Störmer, J. W. Gerlach, W. Dietzel, S. Mändl, Correlation between texture and corrosion properties of magnesium coatings produced by PVD, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 2236 – 2240.
- [blaw09] C. Blawert, V. Heitmann, N. Scharnagl, M. Störmer, J. Lutz, A. Prager-Duschke, D. Manova, S. Mändl, Different underlying corrosion mechanism for Mg bulk alloys and Mg thin films, *Plasma Processes and Polymers* 6 (2009)

- 690 – 694.
- [bohn06] Y. Bohne, D. M. Seeger, C. Blawert, W. Dietzel, S. Mändl, B. Rauschenbach, Influence of ion energy on properties of Mg alloy thin films formed by ion beam sputter deposition, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 6527 – 6532.
- [bohn07] Y. Bohne, D. Manova, C. Blawert, M. Störmer, W. Dietzel, S. Mändl, Influence of ion energy on morphology and corrosion properties of Mg alloys formed by energetic PVD processes, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 257 (2007) 392 – 396.
- [cace02] C. H. Cáceres, A. Blake, The strength of Concentrated Mg-Zn Solid Solutions, *Physica Status Solidi (A)* 194 (2002) 147 – 158.
- [chia09] T. L. Chia, M. A. Easton, S. M. Zhu, M. A. Gibson, N. Birbilis, J. F. Nie, The effect of alloy composition on the microstructure and tensile properties of binary Mg-rare earth alloys, *Intermetallics* 17 (2009) 481 – 490.
- [cull56] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Massachusetts, 1956, S. 309.
- [davi00] J. R. Davis (Hrsg.), *Corrosion: understanding the basics*, ASM International, Materials Park, Ohio, 2000 (a) S. 5 f., (b) S. 102 f.
- [davi01] J. R. Davis (Hrsg.), *Surface engineering for corrosion and wear resistance*, ASM International, Materials Park, Ohio, 2001, S. 15.
- [davi99] J. R. Davis (Hrsg.), *Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys*, ASM International, Materials Park, OH, 1999, S. 75.
- [dgfe12] Deutsche Gesellschaft für Ernährung e.V., Die Referenzwerte für die Nährstoffzufuhr D-A-CH Referenzwerte der DGE, ÖGE, SGE/SVE (Stand: 17.02.2012).
- [dima04] C. di Mario, H. Griffiths, O. Goktekin, N. Peters, J. Verbist, M. Bosiers, K. Deloose, B. Heublein, R. Rhode, V. Kasese, C. Ilsley, R. Erbel, Drug-Eluting Bioabsorbable Magnesium Stent, *Journal of Interventional Cardiology* 6 (2004) 391 – 395.
- [dott83] C. T. Dotter, R. W. Buschmann, M. K. McKinney, J. Rösch, Transluminal expandable Nitinol coil stent grafting: preliminary report, *Radiology*, 147 (1983) 259-260.

- [dryn10] A. Drynda, T. Hassel, R. Hoehn, A. Perz, F.-W. Bach, M. Peuster, Development and biocompatibility of a novel corrodible Fluoride-coated magnesium-calcium alloy with improved degradation kinetics and adequate mechanical properties for cardiovascular applications, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 93 (2010) 763 – 775.
- [emle66] E. F. Emley, *Principles of Magnesium Technology*, Pergamon Press Ltd., Oxford, 1966, S. 671.
- [erbe07] R. Erbel, C. Di Mario, J. Bartunek, J. Bonnier, B. de Bruyne, F. R. Eberli, P. Erne, M. Haude, B. Heublein, M. Horrigan, C. Ilsley, D. Böse, J. Koolen, T. F. Lüscher, N. Weissman, R. Waksman, Temporary scaffolding of coronary arteries with bioabsorbable magnesium stents: a prospective, non-randomised multicentre trial, *The Lancet* 369 (2007) 1869 – 1875.
- [feye10] F. Feyerabend, J. Fischer, J. Holtz, F. Witte, R. Willumeit, H. Drücker, C. Vogt, N. Hort, Evaluation of short-term effects of rare earth and other elements used in magnesium alloys on primary cells and cell lines, *Acta Biomaterialia* 6 (2010) 1834 – 1842.
- [flei61] R. L. Fleischer, Solution Hardening, *Acta Metallurgica* 9 (1961) 996 – 1000.
- [frie06] H. E. Friedrich, B. L. Mordike (Hrsg.), *Magnesium technology: metallurgy, design data, applications*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2006, (a) S.64, (b) S. 76, (c) S. 433, (d) S. 470 f.
- [gao09] L. Gao, R. S. Chen, E. H. Han, Effects of rare-earth elements Gd and Y on the solid solution strengthening of Mg alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 481 (2009) 379 – 384.
- [gao09\_2] Gao, R. S. Chen, E. H. Han, Solid solution strengthening in binary Mg-Y single phase alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 472 (2009) 234 – 240.
- [gest12] GESTIS-Stoffdatenbank, IFA Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, abgerufen am 01.03.2012.
- [goto09] T. Goto, T. Matsuoka, T. Ohmi, Rotation magnet sputtering: Damage-free novel magnetron sputtering using rotating helical magnet with very high target utilization, *Journal of Vacuum Science and Technology* 27 (2009) 653 – 659.
- [gott01] G. Gottstein, *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2001, S. 214.

- [grim04] C. Grimme, T. Porté, K. Seide, C. Jürgens, Resorbierbare Folien als Wundabdeckung und Adhäsionsprophylaxe Klinische Anwendung – erste Ergebnisse und Fallbeispiele, *Trauma und Berufskrankheit* 6 (2004) 272 – 276.
- [hale61] T. J. Haley, K. Raymond, N. Komesu, H. C. Upham, Toxicological and pharmacological effects of gadolinium and samarium chlorides, *British Journal of Pharmacology and Chemotherapy* 17 (1961) 526 – 532.
- [hama07] C. H. Hamann, A. Hamnett, W. Vielstich, *Electrochemistry*, Second completely revised and updated edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, 2007, S. 96.
- [hama98] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 3., völlig überarbeitete und erweiterte Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1998, S. 85.
- [hamu07] G. Ben-Hamu, D. Eliezer, K. S. Shin, S. Cohen, The relation between microstructure and corrosion behaviour of Mg-Y-RE-Zr alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 431 (2007) 269 – 276.
- [hamu09] G. Ben Hamu, D. Eliezer, L. Wagner, *Journal of Alloys and Compounds* 468 (2009) 222 – 229.
- [hart01] A. Hartwig, Role of magnesium in genomic stability, *Mutation Research* 475 (2001) 113 – 121.
- [hehm89] F. Hehmann, F. Sommer, H. Jones, R. G. J. Edyvean, Corrosion inhibition in magnesium–aluminium-based alloys induced by rapid solidification processing, *Journal of Materials Science* 24 (1989) 2369 – 2379.
- [heub03] B. Heublein, R. Rohde, V. Kaese, M. Niemeyer, W. Hartung, A. Haverich, Biocorrosion of magnesium alloys: a new principle in cardiovascular implant technology?, *Heart* 89 (2003) 651 – 656.
- [hort10] N. Hort, Y. Huang, D. Fechner, M. Störmer, C. Blawert, F. Witte, C. Vogt, H. Drücker, R. Willumeit, K. U. Kainer, F. Feyerabend, Magnesium alloys as implant materials – Principles of property design for Mg–RE alloys, *Acta Biomaterialia* 6 (2010) 1714 – 1725.
- [hugt12] <http://www.hug-technik.com/inhalt/ta/metall.htm> (Version vom 04.10.2012)
- [isek06] T. Iseki, Flat erosion magnetron sputtering with a moving unbalanced magnet, *Vacuum* 80 (2006) 662–666.
- [isek10] T. Iseki, Completely flat erosion magnetron sputtering using a rotating

- asymmetrical yoke magnet, Vacuum 84(2010)1372–1376.
- [jone96] D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, Second Edition, Prentice Hall, New York, 1996, (a) S. 11, (b) S. 199 ff., (c) S.143, (d) S. 80 ff, (e) S. 96 f.
- [kain00] K. U. Kainer (Hrsg.), Magnesium: Eigenschaften, Anwendungen, Potentiale, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000, (a) S. 11 f., (b) S. 236.
- [kleb90] Kleber, Bautsch, Bohm, Einführung in die Kristallographie, Verlag Technik, Berlin, 1990, S. 136 f.
- [krat71] P. Kratochvíl, E. Neradová, Solid Solution Hardening in some Copper base Alloys, Czechoslovak Journal of Physics B 21 (1971) 1273 – 1278.
- [labu70] R. Labusch, A Statistical Theory of Solid Solution Hardening, Physica Status Solidi, 41 (1970) 659 – 669.
- [li08] Z. Li, X. Gu, S. Lou, Y. Zheng, The development of binary Mg-Ca alloys for use as biodegradable materials within bone, Biomaterials 29 (2008) 1329 – 1344.
- [li08\_2] Q.-F. Li, H.-R. Weng, Z.-Y. Suo, Y.-L. Ren, X.-G. Yuan, K.-Q. Qiu, Microstructure and mechanical properties of bulk Mg-Zn-Ca amorphous alloys and amorphous matrix composites, Materials Science and Engineering A 487 (2008) 301 – 308.
- [liu08] M. Liu, P. J. Uggowitzer, A. V. Nagasekhar, P. Schmutz, M. Easton, G. Song, A. Atrens, Calculated phase diagrams and the corrosion of die-cast Mg–Al alloys, Corrosion Science 51 (2009) 602 – 619.
- [liu10] M. Liu, P. Schmutz, P. J. Uggowitzer, G. Song, A. Atrens, The influence of yttrium (Y) on the corrosion of Mg-Y binary alloys, Corrosion Science 52 (2010) 3687 – 3701.
- [mach01] A. Machraoui, P. Gerwe, A. Fischer, Koronarstenting: Werkstoffe, Pathomorphologie, Therapie, Steinkopff Verlag Darmstadt, 2001.
- [magn12] Magnesium Elektron (Eds.), Elektron®43, Preliminary Datasheet, Date: 24<sup>th</sup> of April 2012.
- [mari04] C. di Mario, H. Griffiths, O. Gotekin, N. Peeters, J. Verbist, M. Bosiers, K. Deloose, B. Heublein, R. Rohde, V. Kasese, C. Ilsley, R. Erbel, Drug-Eluting Bioabsorbable Magnesium Stent, Journal of Interventional Cardiology 17

- (2004) 391 – 395.
- [mass90] T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak (Edt.), *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, OH, USA 1990, (a) S. 927, (b) S. 1896, (c) S. 2528, (d) S. 2568, (e) S. 2572.
- [mill95] P. L. Miller, B. A. Shaw, R. G. Wendt, and W. C. Moshier, Assessing the Corrosion Resistance of Nonequilibrium Magnesium-Yttrium Alloys, *Corrosion* 51 (1995) 922 – 931.
- [mise28] R. von Mises, Mechanik der plastischen Formänderung von Kristallen, *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Mechanik* 8 (1928) 161 – 185.
- [mish06] R. Mishra, E. J. Podlaha, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9 (2006) C199 – C202.
- [mord01] B.L. Mordike, Development of highly creep resistant magnesium alloys, *Journal of Materials Processing Technology* 117 (2001) 391 – 394.
- [mord02] B. L. Mordike, Creep-resistant magnesium alloys, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 324 (2002) 103 – 112.
- [nage03] J. Nagels, M. Stokdijk, P. M. Rozing, Stress shielding and bone resorption in shoulder arthroplasty, *Journal of Shoulder and Elbow Surgery*, 12 (2003) 35 – 39.
- [nair06] L. S. Nair, C. T. Laurencin, Polymers as Biomaterials for Tissue Engineering and Controlled Drug Delivery, *Advances in Biochemical Engineering / Biotechnology* 102 (2006) 47 – 90.
- [nord96] J. H. Nordlien, K. Nişancioğlu, Morphology and Structure of Oxide Filmes Formed on MgAl Alloys by Exposure to Air and Water, *J. Elchem. Soc.* 143 (1996) 2564 – 2572.
- [ohri02] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*, 2. Ausgabe, Academic Press, San Diego London, 2002, (a) S. 145, (b) S. 230.
- [pell08] M. Pelliccione, T.-M. Lu, *Evolution of Thin Film Morphology – Modelling and Simulations*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008, S. 56.
- [peet05] P. Peeters, M. Bosiers, J. Verbist, K. Deloose, B. Heublein, Preliminary results after application of absorbable metal stents in patients with critical limb ischemia, *Journal of Endovascular Therapy* 12 (2005) 1 – 5.
- [pere04] N. Perez, *Electrochemistry and Corrosion Science*, Kluwer Academic

- Publishers, Dordrecht, 2004, S.81.
- [pour74] Pourbaix, M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Second English Edition, Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974.
- [roma92] A. Romani and A. Scarpa, Regulation of Cell Magnesium, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, Vol. 298 (1992) 1 – 12.
- [schl10] K. Schlüter, C. Zamponi, A. Piorra, E. Quandt, Comparison of the corrosion behaviour of bulk and thin film magnesium alloys, *Corrosion Science* 52 (2010) 3973 – 3977.
- [schu05] H. Schumann, H. Oettel (Hrsg.), *Metallographie*, 14. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, 2005, , (a) S. 4 f., (b) S. 43 f., (c) S. 20 ff., (d) S. 27.
- [schu74] G. Schulze, *Metallphysik: Ein Lehrbuch*, 2. bearb. Auflage, Springer-Verlag, Wien u.a., 1974.
- [scri90] R. T. L. Scribner Hrsg., *The Measurement and Correction of Electrolyte Resistance in Electrochemical Tests*, ASTM International, 1990, (a) S. 27 ff., (b) S. 50.
- [scul07] J. R. Scully, A. Gebert, J. H. Payer, Corrosion and related mechanical properties of bulk metallic glasses, *Journal of Materials Research* 22 (2007) 302 – 313.
- [serr05] P. W. Serruys, A. H. Gershlick, *Handbook of Drug-Eluting Stents*, Taylor & Francis, Abingdon, 2005, S. 86 ff.
- [shaw08] B. A. Shaw, E. Sikora, S. Virtanen, Fix, Heal and Disappear: A new Approach to Using Metals in the Human Body, *The Electrochemical Society's Interface*, 17 (2008) 45 – 49.
- [shen03] Y. G. Shen, Effect of deposition conditions on mechanical stresses and microstructure of sputter-deposited molybdenum and reactively sputter-deposited molybdenum nitride films, *Materials Science and Engineering A*359 (2003) 158 – 167.
- [smit95] D. L. Smith, *Thin-film deposition: principles and practice*, McGraw-Hill Inc., 1995, (a) S. 489 ff., (b) S. 479, (c) S. 482.
- [song04] G. Song, Corrosion resistance of aged die cast magnesium alloy AZ91D,

- Materials science and engineering A366 (2004) 74 – 86.
- [song07] G. Song, Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys, Corrosion Science 49 (2007) 1696 – 1701.
- [song98] G. Song, A. Atrens, X. Wu, B. Zhang, Corrosion behaviour of AZ21, AZ50 and AZ91 in sodium chloride, Corrosion Science 40 (1998) 1769 – 1791.
- [song98\_2] G. Song, Corrosion behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in Sodium Chloride, Corrosion Science 40 (1998) 1769 – 1791.
- [spie09] L. Spieß, G. Teichert, H. Behnken, C. Genzel, R. Schwarzer, Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker, 2., überarbeitete und erweiterte Auflage, Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 2009, (a) S. 155, (b) S. 148 f., (c) S. 68.
- [stai06] M. P. Staiger, A.M. Pietak, J. Huadmai, G. Dias, Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review, Biomaterials 27 (2006) 1728-1734.
- [stan00] E. E. Stansbury, R. A. Buchanan, Fundamentals of electrochemical corrosion, ASM International, Materials Park, Ohio, 2000, S. 1 – 4.
- [star03] A. Staroselsky, L. Anand, A constitutive model for hcp materials deforming by slip and twinning: application to magnesium alloy AZ31B, International Journal of Plasticity 19 (2003) 1843–1864.
- [stoe04] D. Stoeckel, A. Pelton, T. Duerig, Self-expanding Nitinol stents: material and design considerations, European Radiology, 14 (2004) 292 – 301.
- [suzu98] M. Suzuki, H. Sato, K. Maruyama, H. Oikawa, Creep behaviour and deformation microstructures of Mg–Y alloys at 550 K, Materials Science and Engineering A 252 (1998) 248–255.
- [tend12] G. Van Tendeloo, D. Van Dyck, S. J. Pennycook, Handbook of Nanoscopy, Volume 1, Wiley-VCH, Weinheim, 2012, S. 658.
- [thor75] J. A. Thornton, Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings, Journal of Vacuum Science and Technology 12 (1975) 830 – 835.
- [thor77] J. A. Thornton, High Rate Thick Film Growth, Annual Review of Materials Science 7 (1977) 239 – 260.
- [trom11] D. Tromans, Elastic anisotropy of hcp metal crystals and polycrystals,

- International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences 6 (4) 2011.
- [tost01] K.-H. Tostmann, Korrosion: Ursachen und Vermeidung, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001, S.42.
- [voll89] F. Vollertsen, S. Vogler, Werkstoffeigenschaften und Mikrostruktur, Carl Hanser Verlag, 1989, München, Wien, S. 14 ff.
- [vorm03] J. Vormann, Magnesium: nutrition and metabolism, Molecular Aspects of Medicine 24 (2003) 27 – 37.
- [wan08] Y. Wan, G. Xiong, H. Luo, F. He, Y. Huang, X. Zhou, Preparation and characterization of a new biomaterial magnesium-calcium alloy, Materials and Design 29 (2008) 2034 – 2037.
- [wang08] H. Wang, Y. Estrin, Z. Zberová, Bio-corrosion of magnesium alloy with different processing histories, Materials Letters 62 (2008) 2476 – 2479.
- [wasa92] K. Wasa, S. Hayakawa, Handbook of Sputter Deposition Technology, Noyes Publications, 1992, S. 1.
- [wie95] L. Y. Wie, G.L. Dunlop, H. Westengen, Precipitation Hardening of Mg-Zn and Mg-Zn-RE Alloys, Metallurgical and Materials Transactions A 26 (1995) 1705 – 1716.
- [weiß01] W. Weißbach, Werkstoffkunde: Strukturen, Eigenschaften, Prüfung, 16. Auflage, Vieweg + Teubner Verlag, Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, 2001, S. 41.
- [wies01] S. Wiese, Verformung und Schädigung von Werkstoffen der Aufbau- und Verbindungstechnik: Das Verhalten im Mikrobereich, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2001, (a) S. 85, (b) S. 94.
- [will96] D. B. Williams, C. B. Carter, Transmission Electron Microscopy, 2<sup>nd</sup> Edition, Springer Science + Business Media, LLC 1996, 2009, S. 293.
- [will96\_2] D. B. Williams, C. B. Carter, Transmission Electron Microscopy – A Textbook for Materials Science, Plenum Press, New York, 1996, (a) S. 150, (b) S. 274 f., (c) S. 41 f.
- [wint08] E. Wintermantel, S.-W. Ha, Medizintechnik – Life Science Engineering, Springer-Verlag, 2008, S. 1257.
- [witt05] F. Witte, V. Kaese, H. Haferkamp, E. Switzer, A. Meyer-Lindenverg, C. J. Wirth, H. Windhagen, In vivo corrosion of four magnesium alloys and the

- associated bone response, *Biomaterials* 26 (2005) 3557 – 3563.
- [you00] B.-S. You, W.-W. Park, I.-S. Chung, The effect of calcium additions on the oxidation behaviour in magnesium alloys, *Scripta Materialia* 42 (2000) 1089 – 1094.
- [xin08] Y. Xin, K. Huo, H. Tao, G. Tang, P.K. Chu, Influence of aggressive ions in the degradation behaviour of biomedical magnesium alloy in physiological environment, *Acta Biomaterialia* 4 (2008) 2008 – 2015.
- [zber09] B. Zberg, P. J. Uggowitzer, J. F. Löffler, MgZnCa glasses without clinically observable hydrogen evolution for biodegradable implants, *Nature Materials*, 8 (2009) 887 – 891.
- [zhan10] S. Zhang, X. Zhang, C. Zhao, J. Li, Y. Song, C. Xie, H. Tao, Y. Zhang, Y. He, Y. Jiang, Y. Bian, Research on an Mg–Zn alloy as a degradable biomaterial, *Acta Biomaterialia* 6 (2010) 626 – 640.
- [zhao08] M.-C. Zhao, M. Liu, G. Song, A. Atrens, Influence of the  $\beta$ -phase morphology on the corrosion of the Mg alloy AZ91, *Corrosion Science* 50 (2008) 1939 – 1953.

## 7 Eigene Publikationen

1. K. Schlüter, C. Zamponi, A. Piorra, E. Quandt, Comparison of the corrosion behaviour of bulk and thin film magnesium alloys, *Corros. Sci.* 52 (2010), 3973-3977.
2. C. Zamponi, J. Reverey, K. Schlüter, E. Quandt, Sputtered thin films of biodegradable Mg alloys, Paper No. 263, MSE, Darmstadt, 2010.
3. K. Schlüter, J. Reverey, N. Hort, C. Zamponi, E. Quandt, Mechanical behaviour and corrosion performance of thin film magnesium WE alloys, *Mat. Sci. Forum* 690 (2011), 286-289.
4. K. Schlüter, C. Zamponi, N. Hort, K.U. Kainer, E. Quandt, Polycrystalline and amorphous MgZnCa thin films, *Corros. Sci.* 63 (2012) 234 – 238.
5. K. Schlüter, C. Zamponi, J. Hapke, N. Hort, K.U. Kainer, E. Quandt, Mechanical properties and corrosion behaviour of freestanding, precipitates free magnesium WE43 thin films, *International Journal of Materials Research*, 103 (2012) 1 – 7.
6. K. Schlüter, C. Zamponi, E. Quandt, Influence of the Ca-amount on the corrosion behaviour of Mg-Ca thin films, 9<sup>th</sup> International Conference on Magnesium Alloys and their Applications, Vancouver, 2012.
7. K. Schlüter, C. Zamponi, U. Schürmann, N. Hort, L. Kienle, K.U. Kainer, E. Quandt, Amorphous thin films consisting of various MgZnCa alloys, 9<sup>th</sup> International Conference on Magnesium Alloys and their Applications, Vancouver, 2012.
8. K. Schlüter, C. Zamponi, U. Schürmann, L. Kienle, E. Quandt, Dünne biokorrodierende Schichten auf Basis von MgZnCa-Legierungen, *BioNanoMaterials*, Vol. 13, Nr. 1 – 4, 123.

## **Eigene Publikationen**

---

Unter meiner Anleitung entstandene Arbeiten aus der AG für anorganische Funktionsmaterialien:

Julia Franziska Reverey, Mechanische und elektrochemische Charakterisierung der Magnesiumlegierungen WE(Nd)43 und WE(Gd)43, Abschlussarbeit zur Erlangung des Titels *Master of Science (M.Sc.)*, 2010.

## 8 Symbolverzeichnis

T	Temperatur	K
$T_m$	Schmelztemperatur	K
$a, c$	Gitterparameter	nm
$\tau$	Scherspannung	MPa
F	Kraft in Zugrichtung	N
$\gamma$	Winkel zwischen der Gleitebenennormalen und der Zugrichtung	°
$\alpha$	Winkel zwischen der Gleitebene und der Zugrichtung	°
N	Gleitebenennormale	dimensionslos
$\delta$	size misfit parameter	%
$\eta$	modulus misfit parameter	%
G	Schubmodul	GPa
c	Konzentration	%
$\sigma_{ys}$	Dehngrenze einer Legierung, deren Gefüge aus Mischkristallen besteht	MPa
$\sigma_{y0}$	Dehngrenze von reinem Magnesium	MPa
$Z_F, Z_L$	numerische Vorfaktoren in den Theorien von Fleischer und Labusch zur Mischkristallverfestigung	dimensionslos
$\beta$	Wechselwirkungsparameter für Schrauben- und Stufenversetzungen	dimensionslos
$\Delta l$	Längenänderung	%
$l_0$	Ausgangslänge	mm
$\varepsilon$	Dehnung	%
$A_0$	Anfangsquerschnitt	mm <sup>2</sup>
$\sigma$	mechanische Spannung	MPa
$R_{p, 0,2}$	Dehngrenze	MPa
$R_m$	Zugfestigkeit	MPa
A	Bruchdehnung	%
$A_{gl}$	Gleichmaßdehnung	%
$\lambda$	Wellenlänge der Röntgenstrahlung	nm
$d_{hkl}$	Netzebenenabstand der Ebenen mit den Millerschen Indizes hkl	nm

## Symbolverzeichnis

---

$\theta$	Einfallswinkel der Röntgenstrahlung	°
$g_{hkl}$	Abstand zwischen dem transmittierten Primärstrahl und dem Beugungsreflex	mm
$D$	effektive Kameralänge	mm
$E_{IR}$	IR-Drop	V
$\kappa$	elektrische Leitfähigkeit	$1/\Omega m$
$x$	Abstand zwischen Arbeits- und Referenzelektrode	mm
$E_{app}$	an Arbeitselektrode angelegtes Potenzial	V
$E_{korr}$	Ruhepotenzial	V
$E_{pit}$	Pittingpotenzial	V
$\Delta E$	Potenzialdifferenz zwischen $E_{korr}$ und $E_{pit}$	V
$I$	Stromstärke	A
$KR$	Korrosionsrate	$\mu m/Monat$
$M$	Atommasse	u
$n$	Anzahl der an der elektrochemischen Reaktion beteiligten Elektronen	dimensionslos
$F$	Faradaykonstante	C/mol
$\rho$	Dichte	$kg/m^3$
$i_{korr}$	Korrosionsstromdichte	$A/cm^2$
$i$	Summenstromdichte	$A/cm^2$
$\eta$	Überspannung	V
$\beta_a, \beta_c$	Tafelkonstanten	V

# **Danksagung**

Herrn Prof. Dr. Eckhard Quandt danke ich ganz herzlich dafür, dass ich in seiner Arbeitsgruppe unter sehr guten technischen Voraussetzungen auf diesem interessanten Thema promovieren durfte, sowie für die wissenschaftliche Betreuung und Leitung. Genauso bedanke ich mich bei Prof. Dr. Franz Faupel für die Bereitschaft, diese Arbeit zu begutachten.

Bei Dr. Christiane Zamponi möchte ich mich ebenfalls herzlich für die Betreuung, Unterstützung und Diskussionsbereitschaft, was sowohl fachliche als auch nichtfachliche Themen betrifft und nicht zuletzt auch für die Durchführung zahlreicher EDX- Messungen und das Anfertigen der FIB-Schnitte bedanken.

Mein Dank gilt an dieser Stelle auch Prof. Dr. Lorenz Kienle und Dr. Ulrich Schürmann sowie Christin Szillus für die Durchführung der TEM-Untersuchungen.

Ebenso möchte ich mich ganz herzlich bei dem Team der Werkstatt um Bernd Neumann und Matthias Burmeister bedanken, die mir mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben.

Danke an meine ehemaligen und aktuellen Bürokollegen und Mitdoktoranden Dr. Henry Greve, Dipl.-Ing. Eric Woltermann, Dipl.-Ing. Enno Lage, M.Sc. Ahmed Zayed und M.Sc. Erdem Yarar, sowie Dipl.-Phys. Claas Thede, M.Sc. Christine Kirchhof, M.Sc. Ali Tavassolizadeh und M.Sc. Fazir Thajudin für ein nettes Arbeitsklima und viele fachliche und auch nichtfachlich Diskussionen all die Jahre hindurch.

Auch möchte ich Herrn Dipl.-Ing. André Piorra recht herzlich für seine Unterstützung bei den XRD Messungen und bei der Diskussion der Messergebnisse danken.

Des Weiteren gilt mein Dank Frau Jennifer Ziese für die Unterstützung bei den lithografischen Prozessen und in der Wafervorbereitung.

Auch den weiteren Mitgliedern der Arbeitsgruppe Anorganische Funktionsmaterialien, die hier nicht namentlich aufgeführt sind, danke ich recht herzlich für das gute Arbeitsklima und die Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

Nicht zuletzt gilt mein Dank auch dem Helmholtz-Zentrum Geesthacht (HZG) und hier besonders Dr. Norbert Hort und Prof. Dr. Andrej Atrens und Dr. Zhiming Shi von der University of Queensland für die Bereitschaft zu Diskussionen und die Herstellung zahlreicher Targets ohne die diese Arbeit in der Form nicht möglich gewesen wäre.

## **Danksagung**

---

Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern, Klaus und Ingeborg, meiner Schwester Frauke und meinem Mann Matthias für die immerwährende Unterstützung während meines Studiums und meiner Promotion bedanken.

# **Eidesstattliche Erklärung**

Ich versichere an Eides Statt durch meine Unterschrift, dass die vorliegende Arbeit nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist.

Diese Arbeit ist unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden. Alle Textpassagen, die wörtlich oder dem Sinn nach auf Publikationen oder Vorträgen anderer Autoren beruhen, ebenso Zeichnungen, Skizzen und andere bildliche Darstellungen, die nicht von mir stammen, sind als solche kenntlich gemacht. Ich versichere außerdem, dass ich keine andere Literatur, als die hier angegebene verwendet habe.

Diese Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch als ganzes noch nicht veröffentlicht. Auszüge dieser Arbeit sind in wissenschaftlichen Zeitschriften erschienen, wie der Liste der eigenen Publikationen (Kapitel 7) entnommen werden kann.

Kiel, 20. November 2012

---

Kristina Schlüter

# A Sputterparameter

Legierung	Leistung	Druck	Ar-Fluss	Sputterrate / nm/s
Mg(pur)	200 W	$2,3 \times 10^{-3}$ mbar	20 sccm	1,72
AZ31	200 W	$2,3 \times 10^{-3}$ mbar	20 sccm	4,0
Mg4Y3Nd	50 W	$8,0 \times 10^{-3}$ mbar	10 sccm	1,75
	50 W	$2,3 \times 10^{-3}$ mbar	20 sccm	1,72
	50 W	$6,8 \times 10^{-3}$ mbar	30 sccm	1,54
	50 W	$2,0 \times 10^{-2}$ mbar	30 sccm	1,28
Mg4Y3Gd	50 W	$8,0 \times 10^{-3}$ mbar	10 sccm	1,77
	50 W	$2,3 \times 10^{-3}$ mbar	20 sccm	1,76
	50 W	$6,8 \times 10^{-3}$ mbar	30 sccm	1,52
	50 W	$2,0 \times 10^{-2}$ mbar	30 sccm	1,13
Mg50Zn5Ca	500 W	$2,3 \times 10^{-3}$ mbar	20 sccm	11,9
	50 W	$2,3 \times 10^{-3}$ mbar	20 sccm	3,21
	50 W	$2,0 \times 10^{-2}$ mbar	30 sccm	2,26
	30 W	$2,0 \times 10^{-2}$ mbar	30 sccm	1,23
	20 W	$2,0 \times 10^{-2}$ mbar	30 sccm	0,80
Mg35Zn5Ca	500 W	$2,3 \times 10^{-3}$ mbar	20 sccm	12,0
	50 W	$2,3 \times 10^{-3}$ mbar	20 sccm	3,42
	50 W	$2,0 \times 10^{-2}$ mbar	30 sccm	2,23
	30 W	$2,0 \times 10^{-2}$ mbar	30 sccm	1,13
	20 W	$2,0 \times 10^{-2}$ mbar	30 sccm	0,76
Mg1Ca	50 W	$2,3 \times 10^{-3}$ mbar	20 sccm	2,06
Mg8Ca	50 W	$2,3 \times 10^{-3}$ mbar	20 sccm	1,60
Mg16,2Ca	50 W	$2,3 \times 10^{-3}$ mbar	20 sccm	1,65
Mg5Gd	50 W	$2,3 \times 10^{-3}$ mbar	20 sccm	2,28
Mg10Gd	50 W	$2,3 \times 10^{-3}$ mbar	20 sccm	2,24
Mg20Gd	50 W	$2,3 \times 10^{-3}$ mbar	20 sccm	2,15
Mg5Y	50 W	$2,3 \times 10^{-3}$ mbar	20 sccm	2,26
Mg10Y	50 W	$2,3 \times 10^{-3}$ mbar	20 sccm	2,23
Mg20Y	50 W	$2,3 \times 10^{-3}$ mbar	20 sccm	2,18
Mg40Y	50 W	$2,3 \times 10^{-3}$ mbar	20 sccm	2,07

## B SAED Pattern der Mg45Zn5Ca-Dünnschicht

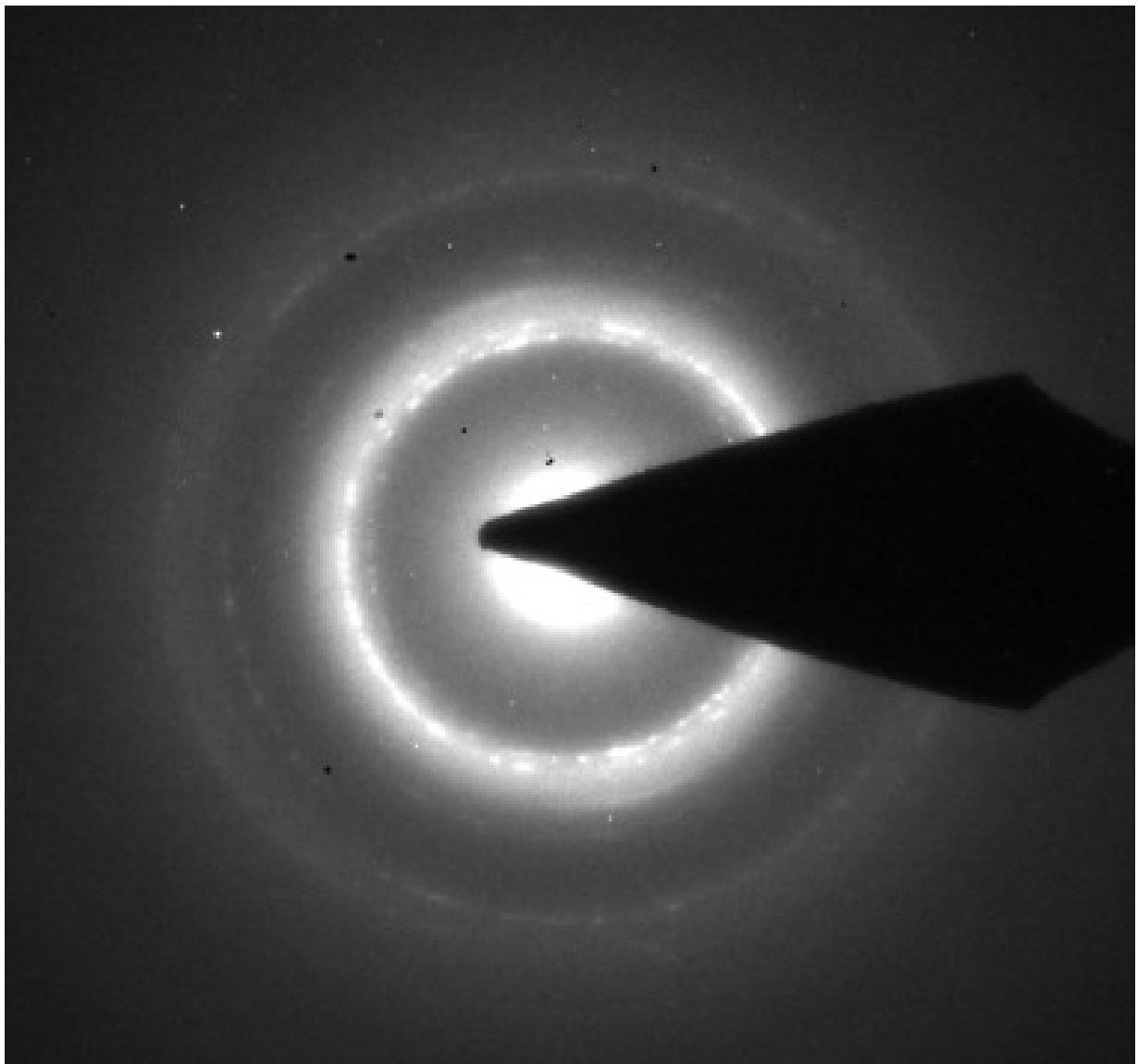


Abbildung B.1: Ausschnitt aus dem in Abbildung 4.20 abgebildeten SAED pattern der S2 Typ Dünnschicht aus Mg45Zn5Ca.

## **C Bewertungskriterien für die Klassifizierung der untersuchten Mg-Legierungen**

**Tabelle C.1: Bewertungskriterien für das Korrosionsverhalten**

<b>Bewertung</b>	<b>Kriterium</b>
++	$KR < 5 \mu\text{m}/\text{M.}$
+	$KR < 10 \mu\text{m}/\text{M.}$
o	$KR \sim KR_{\text{Mg}} = 16 \mu\text{m}/\text{M.}$
-	$KR > 20 \mu\text{m}/\text{M.}$
--	$KR > 30 \mu\text{m}/\text{M.}$

**Tabelle C.2: Bewertungskriterien für das mechanische Verhalten.**

<b>Bewertung</b>	<b>Kriterium</b>	
	<b>Bruchdehnung</b>	<b>Zugfestigkeit</b>
++	$A > 20 \%$	$R_m > 550 \text{ MPa}$
+	$A > 15 \%$	$R_m > 400 \text{ MPa}$
o	$A \sim 10 \%$	$R_m > 250 \text{ MPa}$
-	$A < 5 \%$	$R_m > 100 \text{ MPa}$
--	spröde	$R_m < 100 \text{ MPa}$

**Tabelle C.3: Bewertungskriterien f. d. Eignung als Implantatmaterial. Ein - wiegt stärker als ein +.**

<b>Bewertung</b>	<b>Kriterium</b>
++	+/++ oder +/+
+	o/+ oder o/++
o	o/o
-	o/- oder +/- oder +-/-
--	-- oder -/-