

Sonochemische Abscheidung von korrosionshemmenden anorganischen Schichten auf Magnesiumlegierung AZ31

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Paderborn

vorgelegt von

Chen Ni Liu, M. Sc.

geboren in Bad Oeynhausen

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Guido Grundmeier

Zweitgutachter: Prof. Dr. Matthias Bauer

Tag der Einreichung: 11.10.18

Tag der mündlichen Prüfung: 12.12.18

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich besonders Herrn Prof. Dr.-Ing. Guido Grundmeier für die Möglichkeiten danken, an seinem Lehrstuhl für „Technische und Makromolekulare Chemie“ unter Nutzung zahlreicher Untersuchungsmethoden für die vorliegende Arbeit forschen zu dürfen und an diversen nationalen und internationalen Fachtagungen aktiv teilnehmen zu dürfen. Zudem möchte ich mich für die Betreuung und die anregenden Gespräche während der Promotion bedanken.

Herrn Prof. Dr. Matthias Bauer danke ich für die Übernahme des Zweitreferendums. Herrn Prof. Dr.-Ing. Hans-Joachim Warnecke danke ich für die Tätigkeit als dritter Prüfer und Frau Prof. Dr. Sabine Fechner danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Während meiner Forschungstätigkeit standen mir an der Universität Paderborn Kollegen zur Seite, die meine Arbeit weiter vorangetrieben haben. Frau Dipl.-Chem.-Ing. Nadine Buitkamp danke ich für die FIB-Schnitte, FE-REM und EDX-Aufnahmen. Herrn Dr. Ignacio Giner und Herrn Markus Voigt danke ich für die XPS-Messungen. Herrn Dennis Meinderink, M.Sc. und Herrn Richard Grothe, M.Sc. danke ich für die Peel-Tests. Außerdem möchte ich Herrn PD Dr. Adrian Keller für die intensiven Gespräche und Betreuung im Bereich der Bioanwendung danken. Herrn Dr. Christoph Ebbert und Herrn Dr. Markus Wiesener danke ich für den regen Austausch und die tatkräftige Hilfestellung im Bereich der Elektrochemie und des Ultraschall Set-Ups. Zudem möchte ich mich bei allen Kollegen und Ehemaligen des TMCs für aufmunternde Gespräche und Unterstützung bedanken.

Auch für die Hilfe von anderen Instituten möchte ich mich an dieser Stelle bedanken. Herrn Dr. Maximilian Gebhard danke ich für die XRD-Messungen an der Ruhr-Universität Bochum. Bei Herrn Frederik Böke, M.Sc. von der Uniklinik RWTH Aachen möchte ich mich für die Zugfestigkeitsprüfung und Untersuchung der Zytokompatibilität bedanken. Bei den Projektpartnern des DECHEMA-Forschungsinstitutes möchte ich mich für den Austausch bedanken.

Der AiF im Rahmen des IGF-Vorhabens 18267N danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Nicht zuletzt gilt mein besonderer Dank an Herrn Thomas Robert Schmidtpott, B.Eng. für seine Geduld und seine immerwährende Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

1	Einleitung.....	1
1.1	Werkstoffwissenschaftliche Aspekte von Magnesiumlegierungen.....	1
1.2	Einsatzgebiete für Magnesiumlegierungen	3
1.2.1	Automobilbau	3
1.2.2	Implantate	4
1.3	Korrosion von Magnesium und Magnesiumlegierungen.....	6
1.3.1	Wässrige Korrosion.....	6
1.3.2	Korrosion unter physiologischen Bedingungen	10
1.4	Korrosionsschutz von Mg-Legierungen durch Beschichtungen.....	13
1.4.1	Arten von Beschichtungen	13
1.4.1.1	Organische Beschichtungen.....	14
1.4.1.2	Anorganische Beschichtungen	15
1.4.1.3	Metallische Überzüge	17
1.4.2	Verfahren zur Beschichtung von Mg-Legierungen	18
1.4.2.1	Abscheidung aus der Gasphase.....	18
1.4.2.2	Konversion.....	20
1.4.2.3	Anodisierung/ Plasmaelektrolytische Oxidation	21
1.4.2.4	Elektrodeposition	23
1.5	Wirkung und Nutzung von Hochleistungs-Ultraschall.....	24
1.5.1	Verhalten von Hochleistungs-Ultraschall im flüssigem Medium	24
1.5.1.1	Hochleistungs-Ultraschall im homogenen Flüssigkeits-Bulk.....	24
1.5.1.2	Hochleistungs-Ultraschall an flüssig-fest Grenzflächen	26
1.5.1.3	Hochleistungs-Ultraschall in Suspensionen.....	27
1.5.2	Ultraschall in der Werkstoff- und Schichtsynthese	28
1.6	Motivation	31

2	Grundlagen der analytischen Methoden.....	33
2.1	Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie gekoppelt mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie	33
2.2	Röntgenbeugung.....	35
2.3	Schwingungsspektroskopie.....	35
2.3.1	Fourier-transformierte Infrarot-Spektroskopie in Reflexion.....	36
2.3.2	Raman-Spektroskopie.....	38
2.4	Röntgenphotoelektronen Spektroskopie	39
2.5	Elektrochemische Impedanz Spektroskopie.....	41
2.6	Adhäsionsprüfung	43
2.6.1	90°-Schälkraftprüfung	44
2.6.2	Zugfestigkeitsprüfung.....	45
2.7	Untersuchung der Zytotoxizität.....	46
3	Experimentelles.....	47
3.1	Materialien und Chemikalien.....	47
3.2	Substratvorbehandlung	48
3.3	Sonochemische Schichtabscheidung.....	48
3.4	Geräte und Messeinstellungen.....	50
3.4.1	Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie mit fokussiertem Ionenstrahl und energiedispersiver Röntgenspektroskopie	50
3.4.2	Ionenpolierer	50
3.4.3	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie	50
3.4.4	Raman-Spektroskopie.....	50
3.4.5	Röntgenphotoelektronen Spektroskopie	51
3.4.6	Röntgenbeugung.....	51
3.4.7	Elektrochemische Impedanz Spektroskopie.....	51
3.4.8	Haftungsprüfungen.....	52
3.4.9	Zytokompatibilitätstest.....	53

4	Ergebnisse und Diskussion	54
4.1	Sonochemische Abscheidung von Ceroxid-Beschichtungen	54
4.1.1	Problemstellung und methodischer Ansatz	54
4.1.2	Film Morphologie.....	55
4.1.3	Analyse der chemische Zusammensetzung.....	61
4.1.4	Untersuchung der Korrosionsinhibition	67
4.1.5	Untersuchung auf Selbstheilungsvermögen.....	72
4.1.6	Analyse nach Polarisaton und Immersion im passivierenden Elektrolyt 77	
4.1.7	90°Peel-Test	79
4.1.8	Schlussfolgerungen.....	80
4.2	Sonochemische Abscheidung von Cerphosphat-haltigen Schichten.....	81
4.2.1	Problemstellung und methodischer Ansatz	81
4.2.2	Morphologie der Schichten.....	82
4.2.3	Analyse der chemischen Zusammensetzung.....	85
4.2.4	Untersuchung der Korrosionsinhibition	93
4.2.5	Untersuchung des Selbstheilungsvermögens	100
4.2.6	Analyse nach Immersion im korrosiven Elektrolyt	103
4.2.7	90° Peel-Test	109
4.2.8	Schlussfolgerungen.....	111
4.3	Sonochemische Abscheidung von biomimetischen Hydroxylapatit-ähnlichen Schichten auf AZ31 zur kontrollierten Degradation <i>in vivo</i> und Erhöhung der Biokompatibilität.....	112
4.3.1	Problemstellung und methodischer Ansatz	112
4.3.2	Analyse der chemischen Zusammensetzung.....	113
4.3.3	Morphologie der Schichten.....	119
4.3.4	Untersuchung der Korrosionsinhibition	122
4.3.5	Analyse nach Immersion in m-SBF	125

4.3.6	Untersuchung der Zytokompatibilität.....	129
4.3.7	Zugfestigkeitsprüfung.....	130
4.3.8	Abscheidungsmechanismus.....	131
4.3.9	Schlussfolgerungen.....	134
5	Übergreifende Schlussfolgerungen und Ausblick	135
6	Anhang	137
6.1	Literaturverzeichnis	137
6.2	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	146
6.3	Abbildungsverzeichnis.....	148
6.4	Tabellenverzeichnis.....	152
6.5	Liste publizierter Arbeiten	153

Zusammenfassung

Magnesiumlegierungen weisen hervorragenden Materialeigenschaften wie z. B. gute Dämpfung, hohe Duktilität, gleichzeitig bei einer sehr geringen Dichte auf. Die Verwendung von Magnesiumlegierungen im Automobil- und Medizinbereich wird jedoch durch die hohe Korrosionsneigung der Legierungen eingeschränkt. Ein Lösungsansatz zur Steigerung des Korrosionswiderstandes ist die Applikation von Schutzschichten. Diese können gleichzeitig auch weitere anwendungsbezogene Vorteile mit sich bringen. In dieser Arbeit wird gerichteter Ultraschall genutzt, um korrosionshemmende anorganische Schichten auf die Magnesiumlegierung AZ31 zu applizieren.

Für die Verwendung im Automobilbereich werden Ceroxid- und Cerphosphat-haltige Schichten appliziert, welche als umweltfreundliche Alternative die inzwischen verbotenen Cr(VI)-haltige Schutzschichten ersetzen sollen. Diese sollen als Primer fungieren und nicht nur die Korrosion hemmen, sondern zusätzlich auch die Anhaftung von nachfolgend zu applizierenden organischen Topcoats verbessern.

Für die Anwendung der Legierungen im Implantat-Bereich werden die Calciumphosphate nanokristallines Apatit und Octacalciumphosphat, welche den anorganischen Hauptbestandteil von Knochen und Zähnen bzw. dessen Vorstufe darstellen, auf AZ31 appliziert. Als zusätzliche Funktion neben der Korrosionshemmung sollen die Schichten die Biokompatibilität erhöhen und zwar in Form von abgesenkter Zytotoxizität und gesteigerter Anhaftung von Gewebezellen.

Die Schichten werden durch schwingungsspektroskopische Methoden, der Röntgenphotoelektronen Spektroskopie und der Röntgenbeugung auf die chemische Zusammensetzung untersucht. Die Morphologie wird mit Hilfe der Rasterelektronenspektroskopie aufgeklärt. Die korrosionshemmende Wirkung wird anhand der elektrochemischen Impedanzspektroskopie verfolgt. Zudem werden die Schichten spezifisch auf ihre Systemeigenschaften untersucht. Im Falle der Ceroxid- und Cerphosphat-haltigen Schichten wird die Haftvermittlung zu einem Modelladhäsiv getestet, die Calciumphosphat Schichten werden in einem Live-Dead Essay auf ihre Zytotoxizität untersucht.

1 Einleitung

Das Element Magnesium ist durch die hohe Verfügbarkeit und Eigenschaften wie gute Dämpfung, gute Verarbeitbarkeit und niedriger Dichte bei gleichzeitig hoher Festigkeit ein begehrter Werkstoff im Leichtbaubereich. [1–4] Um Magnesium in technischen Produkten nutzen zu können, muss dieses mit anderen Metallen zu einer Legierung verarbeitet werden. [4] Häufig genutzte Legierungselemente sind hierbei Aluminium, Mangan, seltene Erden und Zink. [4]

Magnesium und Magnesiumlegierungen haben eine hohe Korrosionsneigung, weshalb diese in der Automobil- und Luftfahrtindustrie nur eingeschränkt verwendet werden können. [1,3,5,6] Andererseits ermöglicht diese Eigenschaft gepaart mit einer guten Biokompatibilität die Verwendung als biodegradierbaren Werkstoff von Implantaten.

Ein Ansatz zur Kontrollierbarkeit der Korrosion ist die Beschichtung des Werkstücks. Hierbei kann der Grad des Korrosionsschutzes durch die Chemie der Beschichtung eingestellt werden. So kann durch die geschickte Wahl entweder eine passive Korrosionsbarriere, ein System mit aktivem Korrosionsinhibitor oder ein kontrolliert-degradierendes System aufgebaut werden.

1.1 Werkstoffwissenschaftliche Aspekte von Magnesiumlegierungen

Die Zulegierung anderer Metalle ist für die Nutzung von Magnesium im technischen Bereich notwendig. [7] Es existieren in etwa 25 Metalle mit geeigneter Atomgröße, um eine Legierung mit Magnesium zu bilden, jedoch wird die Anzahl der geeigneten Elemente auf Grund des Relative-Valency Effekts, der sich auf die Löslichkeit auswirkt, auf rund zehn Elemente reduziert. [7,8] Die Elemente, die gelöst werden können, können sich hierbei auf die Duktilität, die elastischen Eigenschaften und die Mischkristallhärtung auswirken. [7]

Für die Entwicklung von biokompatiblen Magnesiumlegierungen gelten weitere Einschränkungen: so sollten als toxisch geltende Elemente im Idealfall gänzlich vermieden werden oder darauf geachtet werden, dass diese nur in kontrollierten Mengen in einem Organismus freigesetzt werden. [9]

Aluminium ist das am häufigsten genutzte Legierungselement für Magnesium, um die mechanischen Eigenschaften, die Verarbeitbarkeit und den Korrosionswiderstand zu verbessern. Die Zugabe von geringen Mengen Aluminium von 1-5 % führt zu gleichachsigen Körnern, wobei die Korngröße signifikant verringert wird. Höhere Beimengungen von Aluminium haben jedoch keinen Einfluss auf die Korngröße. Im Allgemeinen liegt Aluminium teilweise in Magnesium gelöst, sowie auch teilweise als sekundäre Phase $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ in Form von Lamellen oder als Netzwerk oder entlang der Korngrenzen vor. Die netzwerkartige Verteilung liegt bei einem Aluminium-Gehalt von über 3% vor, was zu einer Erhöhung der Streckfestigkeit führt. [10]

Durch Legieren mit Zink können korrosionsanregende Verunreinigungen wie Eisen oder Nickel in unbedenkliche intermetallische Phasen umgewandelt werden. [10] Zusätzlich kann Zink die Wasserstoffentwicklung herabsetzen. [9] Ist der Zn-Gehalt in der Legierung jedoch wie bei den Mg-Zn-Legierungen hoch, so kann sich ein hoher Anteil der sekundären Phase Mg_xZn_y ausbilden, die entlang der Korngrenzen abgeschieden werden. [10] Diese Mg_xZn_y -Phase kann bei mikro-galvanischer Kopplung mit der Magnesiummatrix als Kathode fungieren und die Korrosion beschleunigen [10]

Oftmals wird Zink als Legierungs-Additiv in Kombination mit Aluminium eingesetzt, welches zwar ebenfalls die Festigkeit erhöht, gleichzeitig aber auch die Tendenz zur Ausbildung von Mikro-Poren erhöht. [7]

Mangan wird ebenfalls als Legierungs-Additiv von Aluminium genutzt, wobei Mangan nicht direkt mit Magnesium reagiert und stattdessen Intermetallische Phasen MnAl , MnAl_6 oder MnAl_4 bildet. [7,10] Mangan erhöht die Streckfestigkeit und verbessert den Salzwasser Korrosionsschutz von Mg-Al und Mg-Al-Zn Legierungen. [7] Des Weiteren erhöht es den Korrosionswiderstand, in dem es mit Verunreinigungen wie z. B. Eisen neue Phasen bildet und dadurch entfernt. [10] Bei einem hohen Mangangehalt wird der Korrosionswiderstand allerdings verschlechtert, da die Intermetallischen Phasen auf Grund des Galvanischen Effekts die Magnesiumkorrosion beschleunigt. [10] Die Korngrößen werden durch geringe Mengen an Mangan von max. 0.5 Gew% in Mg-Al-Legierungen signifikant verfeinert. [10] Die maximale Zulegierung liegt bei 1.5-2 Gew%. [7]

Insbesondere die Mg-Al-Zn Legierungen sind gut erforscht und kommerziell erwerbbar. [7,10]

1.2 Einsatzgebiete für Magnesiumlegierungen

1.2.1 Automobilbau

Wie bereits beschrieben ist Magnesium auf Grund der geringen Dichte von 1.74 g/cm^3 als Material für den Leichtbau prädestiniert. Aufgrund der guten Verarbeitbarkeit, sowie eine um etwa 35% geringe Dichte und ca. 14% höhere Festigkeit gegenüber Aluminium, werden sogar Aluminiumlegierungen durch Magnesiumlegierungen ersetzt. [11]

Im Automobilbau würde eine Reduzierung des Fahrzeuggewichtes um 10% zu einer Kraftstoffeinsparung von 5% führen. In Zahlen ausgedrückt, würde eine Gewichtseinsparung von 100 kg zu einer Kraftstoffeinsparung von 0.5 L/100 km führen. Um dieselbe Kraftstoffeinsparung durch Verringerung des Rollwiderstandes oder durch Verbesserung der aerodynamischen Eigenschaften zu erreichen wären stärkere Modifizierungen nötig, die jedoch für in-serie produzierte Fahrzeuge technisch nicht umsetzbar sind. Bei der Materialumstellung auf Magnesiumlegierungen muss beachtet werden, dass diese sich auch auf das Design und den Herstellungsprozess auswirkt, da diese der Legierung angepasst werden müssen. Die Verwendbarkeit von Magnesiumlegierungen wird hierbei durch das Anforderungsprofil eines Fahrzeugbereichs bestimmt. Für die Karosserie müssen die Materialien gut formbar sein und eine hohes Elastizitätsmodul, sowie guten Korrosionswiderstand aufweisen, weshalb in dem Bereich die Druckguss-Legierungen AM60 (6% Al-Anteil, Mn-Anteil < 1%), AM50 aber auch die Extrusion-Legierung AZ31 (3% Al-Anteil, ~1% Zn-Anteil) zum Einsatz kommen. Beim Chassis wird neben einer hohen Fließgrenze, Bruchdehnung und Dauerfestigkeit auch ein hoher Korrosionswiderstand gefordert. So werden in dem Bereich die Legierung AM50 für die Herstellung von A- und B-Säulen und AZ91 für die Herstellung von Rädern verwendet. In der Antriebseinheit sind ein hoher Elastizitätsmodul, hoher Korrosionswiderstand und zusätzlich hohe Wärmebeständigkeit wichtig, sodass hier AZ91 und die daraus entwickelten temperaturbeständigeren Legierungen MRI153M

und MRI230D genutzt werden. Beim Interieur sind hoher Elastizitätsmodul und hohe Energieaufnahme gefragt, so dass auch hier meist die Legierungen AM50 und AM60 verwendet werden. [12]

Ein besonders erfolgreiches Beispiele für die Verwendung von Leichtbaulegierungen auf Magnesiumbasis stellt die Entwicklung des Motors dar: ausgehend vom Material Eisen/Stahl betrug das Gewicht ca. 60 kg, ein Umstieg auf Aluminiumlegierungen führte zur Reduzierung des Gewichts auf ~22 kg und durch die Verwendung von Magnesiumlegierungen konnte das Gewicht wiederum auf ca. 16 kg verringert werden. Dieses bedeutet ein Gewichtsersparnis von 70 % gegenüber Eisen/Stahl bzw. ~28% gegenüber Aluminiumlegierungen. [11]

Insgesamt beträgt der Anteil an Magnesiumkomponenten in diversen Fahrzeugen der Volkswagengruppe bereits 25 kg. Ein Anstieg auf 60-80 kg ist technisch denkbar, dem entgegen steht jedoch der Aspekt der Wirtschaftlichkeit. [12]

Demnach ist es nicht verwunderlich, dass Automobilhersteller einen Großteil an der Forschung und Entwicklung an Magnesium und Magnesiumlegierungen beteiligt waren und die Automobilindustrie einen Verbrauch von etwa 90% aller Magnesiumlegierungen aufweist. [11]

1.2.2 Implantate

Biomaterialien können in drei verschiedene Generationen eingeteilt werden, wobei diese je nach Generation verschiedene Bioaktivitäten aufweisen und die Nutzung zum Erreichen bestimmter klinische Zwecke führen soll. Zu der ersten Generation zählen Materialien, die biologisch inert und nicht gewebeschädigend sind. Biomaterialien der zweiten Generation reagieren oberflächlich mit Körpergewebe, so dass dieses daran anbinden kann. Biomaterialien der dritten Generation sind biodegradierbar und werden zur Regeneration von Gewebe eingesetzt. Magnesiumlegierungen gehören hierbei der letztgenannten Kategorie von Biomaterialien an. [9]

Die Nutzung von Magnesiumlegierungen als Implantatwerkstoff ist hierbei auf drei Faktoren begründet. Zunächst ist Magnesium ein Element, das im Körper im hohen

Maße vorkommt und gutartig ist. Des Weiteren liegt der Elastizitätsmodul von Magnesiumlegierungen im Bereich von 40-45 GPa, welcher mit dem von Knochen (10-30 GPa) vergleichbar ist. Hingegen liegt der Elastizitätsmodul von Titanlegierungen mit 105-125 GPa weit drüber. Außerdem ist die Korrosionsrate von Magnesiumlegierungen im physiologischen Medium kontrollierbar, welches die Resorbierbarkeit ermöglicht. Es wird davon ausgegangen, dass Magnesiumlegierungen sowohl bei kardiovaskulären Eingriffen, als auch zur Unterstützung der Knochenheilung eingesetzt werden können. [9]

Zwar sind die kommerziell erwerbbaaren Magnesiumlegierungen wie AZ31, AZ61, AZ91, AM60, ZK30 (enthält Zn und Zr) und WE43 (enthält Seltene Erden) im Bereich der technischen Anwendung gut erforscht, jedoch muss bei der Wahl der Legierung im Bereich der Implantate neben den physikalischen Größen auch die Toxizität berücksichtigt werden. So können Legierungselemente in vier Gruppen unterteilt werden: (i) als toxisch bekannte Elemente: wie z. B. Be, Ba, Pb; (ii) Elemente die zu allergischen Problemen führen können: z. B. Al, Ni, Cu; (iii) Nährelemente im menschlichen Körper, z. B. Ca, Mn, Zn und (iv) Nährelemente in Pflanzen und Tieren, z. B. Al, Ag, Sr. Hieraus ergibt sich, dass für den Implantatbereich neue Magnesiumlegierungen entwickelt werden mussten. Es wurde eine Vielzahl von binären Magnesiumlegierungen entwickelt und untersucht, woraus wiederum Multi-Element Magnesiumlegierungen basierend auf Mg-Zn-, Mg-Si-, Mg-Zr- und Mg-Seltene Erden- Legierungen entstanden sind und immernoch untersucht werden. [13]

Der Prozess der Knochenheilung kann in drei Phasen eingeteilt werden. In der ersten Phase, der „inflammatory phase“, reagiert das Immunsystem des Körpers auf das Implantat. In der zweiten „reparative phase“ findet der Einbau des Implantates durch Bildung von neuem Knochen und Regeneration von Gewebe statt. Die dritte Phase ist die „remodelling phase“, welche die Regeneration des Knochens beschreibt und mit einem Minimum von 12 Wochen die längste Phase im Heilungsprozess darstellt. Da die meisten Magnesium-Legierungen bereits während der genannten Zeitspanne degradieren, muss der Korrosionswiderstand der Legierungen erhöht werden. [14]

1.3 Korrosion von Magnesium und Magnesiumlegierungen

Der Einsatz von Magnesium und vielen Magnesiumlegierungen ist auf Grund des niedrigen Korrosionswiderstands von Magnesium beschränkt. Dieser ergibt sich hauptsächlich aus den nachfolgenden zwei Gründen. Zum einen der internen galvanischen Korrosion, die durch metallische Verunreinigungen oder einer zweiten Phasen hervorgerufen werden kann. Zum anderen ist der native Hydroxidfilm auf Magnesium nicht sehr stabil und bietet, im Gegensatz zu den passivierenden Filmen auf Aluminium oder Edelstahl, zwar einen gewissen Schutz vor atmosphärischen Korrosion jedoch nur einen geringen Schutz vor Pitting. Somit ist der Hydroxidfilm auf Magnesium nur als quasi-passivierend zu bezeichnen. [5]

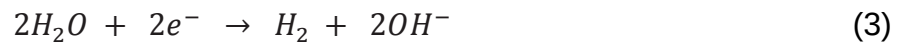
In Abwesenheit von Wasser bildet Magnesium an der Luft bereits bei Raumtemperatur sofort Magnesiumoxid an der Oberfläche: [15]



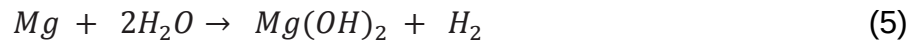
Hierbei erreicht die Dicke der MgO-Schicht nur wenige nm. Das MgO/Mg Pilling-Bedworth Verhältnis (das Oxid/Metall Volumen Verhältnis) liegt bei 0.81. Wächst das MgO, verursacht durch den Transport von Sauerstoff-Ionen, in den Magnesium-Bulk hinein, so führt dieses zu interner Spannung und einer unvollständigen MgO-Schicht. Wächst die MgO-Schicht hingegen, verursacht durch Diffusion von Mg^{2+} -Ionen, aus dem Mg-Bulk an der Oxid/Gas-Grenzfläche heraus, so wird auf Grund der Volumenkontraktion keine Spannung aufgebaut. [15]

1.3.1 Wässrige Korrosion

Die Magnesiumauflösung in wässriger Umgebung verläuft über eine elektrochemische Reaktion mit Wasser, bei der Magnesiumhydroxid und elementarer Wasserstoff gebildet werden. Der korrosive Angriff erfolgt häufig über die galvanische Kopplung von kathodischen und anodischen, mikrometergroßen Bereichen. Die Korrosionsreaktion von Magnesium kann hierbei in drei Teilreaktionen aufgeteilt werden: der anodischen Reaktion, der kathodischen Reaktion und der Produktbildung. Diese werden über die folgenden Gleichungen (2)-(4) beschrieben. [5]



Die Gesamtgleichung der Magnesiumauflösung lautet somit: [5]



Die kathodische Reaktion kann, je nach Medium, alternativ zur Wasserstoffentwicklungsreaktion (engl. Hydrogen Evolution Reaction, HER) aus Gleichung (3) auch über eine Sauerstoffreduktion stattfinden: [15]



Die Wasserstoffentwicklung (HE) findet im sauren Medium statt, während die Sauerstoffreduktion in neutraler oder basischer Umgebung stattfindet. [15]

Es wird davon ausgegangen, dass die beschriebene Korrosionsreaktion von reinem Magnesium auch für Magnesiumlegierungen gilt. So haben z. B. Untersuchungen zur anodischen Auflösung von Mg-Al-Zn Legierungen gezeigt, dass hauptsächlich Magnesium, wenig Aluminium und kein Zink gelöst wurden. Jedoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass Legierungselemente die Auflösung ebenfalls beeinflussen. [5]

Die HER ist die elementare kathodische Reaktion in der Magnesiumkorrosion und findet auf Magnesium am freien Korrosionspotential (OCP, Open Circuit Potential) spontan statt. Bei anodischer Polarisation von Magnesium und deren Legierungen, werden erhöhte Auflösungsrate induziert und erhöhte Raten in der HE beobachtet. Dieses Phänomenen wurde in der Literatur oft als „Negative Difference Effect“ (NDE) bezeichnet und ist definiert als Differenz zwischen der Wasserstoffentwicklungsrate am OCP und der Rate, welche mit der HER während der anodischen Polarisation assoziiert ist. Per Definition ist der NDE auf anodisch polarisiertem Magnesium oft groß, jedoch existieren Ausnahmefälle, bei denen die Rate der HE über einen großen Potentialbereich oberhalb des OCPs langsam absinkt. Auch wenn dieses Verhalten einen positiven und nicht einen negativen Effekt aufweist, so ist dieses Teil des NDE. Eine bessere Beschreibung dieser Anomalie könnte der englische Begriff

„anomalous HE“ darstellen, der nachfolgend als „anomal“ übernommen wird. Diese Anomalie ist mit der Butler-Volmer-Gleichung (s. Gleichung (7)), die klassisch eine Aktivierungs-Kontrollierte Kinetik beschreibt, nicht vereinbar. [15]

$$i_{HER} = i_{0,H,Mg} \left[\exp\left(\frac{E - E_{rev,H}}{b_a}\right) - \exp\left(\frac{-(E - E_{rev,H})}{|b_c|}\right) \right] \quad (7)$$

Hierbei stellen i_{HER} die mit der HER verbundenen Stromdichte, $i_{0,H,Mg}$ die Austauschstromdichte für die HE auf Magnesium, E das Elektrodenpotential, $E_{rev,H}$ das reversible Potential der HER, b_a die anodische Tafelsteigung und $|b_c|$ der absolute Wert der kathodischen Tafelsteigung dar. Nach Gleichung (7) müsste die Rate der kathodischen Reaktion und damit die HER mit steigender Polarisierung exponentiell sinken und nicht steigen. Eine Folge der anomalen HE ist, dass Magnesium und deren Legierungen nicht dem Faraday'schen Gesetz folgen. Als Konsequenz ergibt sich, dass die Menge an durch anodischer Polarisierung gelöstem Magnesium nicht durch elektrochemische Methoden abschätzbar ist. Schließlich wird eine gewisse Menge der durch die anodischen Polarisierung erzeugten Elektronen der Oxidationsreaktion (s. Gleichung (2)) von der HER auf der Magnesium-Elektrodenoberfläche verbraucht ohne vom Potentiostaten detektiert zu werden. [15]

Es wurde beobachtet, dass Korrosionsprodukte die HE im Vergleich zu nicht-korrodierten Magnesiumbereichen katalysieren können. So wurden mittels Elektrochemischer Scan-Mikroskopie (SECM) am OCP eine 2- 3 Mal erhöhte Wasserstoffentwicklung auf einer mit Magnesiumhydroxid bedeckten Magnesiumoberfläche gemessen, als bei einer reinen Magnesiumoberfläche. Zudem wurde festgestellt, dass die durch Korrosion entstehenden dunklen Bereiche auf Magnesiumoberflächen allgemein eine höhere kathodische Aktivität als die unveränderten Bereiche aufweisen. Dieses stellt einen Beleg dafür dar, dass die Kathodenreaktion der Magnesiumauflösung am OCP bevorzugt an diesen bereits korrodierten Bereichen stattfindet. Obgleich festgestellt werden konnte, dass dunkle Korrosionsbereiche auf Magnesiumsubstrat eine katalytische Wirkung auf die Geschwindigkeit der HE hat und sich die korrodierten Bereiche mit fortschreitender Zeit vergrößern, ist bei Bestimmungen der HE-Rate durch Auffangen von Wasserstoff eine konstante Entwicklung zu verzeichnen. Demnach hängt die HE-Rate nicht von der Größe der korrodierten Fläche ab, sondern von der

Geschwindigkeit in der die korrodierte Fläche entsteht oder der angelegten anodischen Stromdichte. Diese Beobachtungen decken sich nicht mit der Vorstellung, dass die dunklen Korrosionsregionen die Quelle der anomalen HE sind. Es gilt jedoch zu berücksichtigen, dass die beschriebenen dunklen Korrosionsbereiche nicht nur aus Magnesiumhydroxid sondern auch anderen Korrosionsprodukten bestehen könnten. [15]

Weiterhin ist bei der Korrosion von Magnesium das sehr niedrige Elektrodenpotential zu berücksichtigen, welches zur galvanischen Wechselwirkung mit anderen Komponenten, wie metallische Verunreinigungen, führt. Da die Auflösung von Magnesium am OCP oder bei anodischer Polarisation bevorzugt stattfindet, könnten sich Verunreinigungen wie Eisen im oder unter den dunklen korrodierten Bereichen anreichern und somit in höherer Konzentration an der Oberfläche vorliegen, als im Bulk. Es wurde jedoch nachgewiesen, dass der erhöhte Anteil an Verunreinigung nur sehr geringe Auswirkung auf die HE-Rate hat und vernachlässigt werden kann. [15]

Wie im Kapitel 1.1 bereits beschrieben muss Magnesium mit anderen Metallen legiert werden, um als Werkstoff verwendbar zu sein. In den Anfängen der Entwicklung von Magnesium-Legierungen lag der Fokus auf der Verbesserung der physikalischen Eigenschaften, nicht auf der Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit. Die meisten Legierungselemente von Magnesiumlegierungen sind „nobler“ als Magnesium, weshalb Magnesiumlegierungen inhomogen sind und es zur Ausbildung von lokalen kathodischen und anodischen Bereichen kommen kann. Aus diesem Grunde wurden Toleranzgrenzen von Metallen untersucht, um den Gehalt von Verunreinigungen zu bestimmen, bei denen der Beitrag zur Korrosionsbeschleunigen der Magnesiumlegierung akzeptabel ist. Als Beispiel seien hier die Grenzen für Eisen, Kupfer und Nickel genannt, welche sehr niedrig sind und ~170 ppm, 1000 ppm bzw. 5 ppm betragen. Als weitere Maßnahme wurde die Korrosion von Legierungen in Abhängigkeit des Gehaltes eines Legierungselementes untersucht. Hieraus ergab sich, dass viele Elemente die Korrosion stark beschleunigten, während Al, Zn und Mn nur einen moderaten Einfluss auf die Korrosion haben. Einzig As und Ge wiesen Potential auf, die Korrosionsbeständigkeit einer Magnesiumlegierung zu erhöhen. [15]

Jedoch nimmt nicht nur der Anteil des Legierungselementes Einfluss auf die Korrosion, sondern auch die Form, in der sie mit Magnesium vermischt vorliegt. So können Elemente vollständig in Magnesium gelöst vorliegen (z. B. Mg-Ge, Mg-Fe), keine Löslichkeit in Magnesium aufweisen und intermetallische Phasen Mg-X bilden (z. B. Mg-Si) oder eine geringe Löslichkeit in Magnesium aufweisen und ab einem bestimmten Anteil völlig unlöslich sein (z. B. Mg-Zr). [15]

1.3.2 Korrosion unter physiologischen Bedingungen

Implantate sind einer physiologischen Umgebung ausgesetzt. Diese besteht aus Blut, Proteinen und anderen Bestandteilen der Körperflüssigkeit wie Chlorid-, Phosphat- und Bicarbonat-Ionen, Kationen (z. B. Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), organischen Substanzen mit niedrigem Molekulargewicht, polymeren Komponenten und gelöstem Sauerstoff. Das Vorliegen von Chlorid-Ionen führt üblicherweise zur Beschleunigung von Korrosion, während Phosphate und Carbonate zur Bildung von schützenden oder teilweise schützenden Schichten aus Korrosionsprodukten führen können. Die Körpertemperatur von 37°C kann Korrosionsreaktionen im Vergleich zur Raumtemperatur beschleunigen, während diese aber auch die Abscheidung von diversen Calciumphosphaten beeinflusst. Der übliche pH-Wert von Blut liegt bei 7.4 und wird durch ein $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ -System gepuffert. Er kann jedoch lokal, hervorgerufen durch Traumata wie Verwundung oder Krankheit, im Bereich von 2-8 liegen. Auch organischen Substanzen wie Biomoleküle, Proteine, Zellen oder Bakterien können sich auf die Korrosion auswirken. [10,15]

Das physiologische Medium ist demnach sehr komplex und kann diverse Wechselwirkung mit einer korrodierenden Magnesiumoberfläche eingehen. Diese Wechselwirkungen sind nachfolgend gelistet: [15]

- a) Magnesiumkorrosion führt zur Freisetzung von Mg^{2+} -Ionen, HE und zur Alkalisierung
- b) Hydroxid-Ionen, die mit der kathodischen Reaktion der Magnesium-Auflösung verbunden sind, schädigen Zellen

- c) Der Anstieg des pH-Wertes fördert die Abscheidung von Calcium-Phosphaten an der Legierungsoberfläche
- d) Die erhöhte Alkalität kann Bakterien abtöten
- e) Carbonate werden in die wachsende Oberflächenschichten miteingebaut
- f) Chlorid-Ionen greifen die Legierungsoberfläche an, es wird MgCl_2 gebildet
- g) An der Magnesiumoberfläche haften Zellen und Proteine, diese Zellen bilden Milchsäure
- h) Die Proteine in der Lösung können Mg^{2+} -Ionen komplexieren

Um die Verwendbarkeit von Magnesium-Legierungen im biomedizinischen Bereich abschätzen zu können, wurden somit zunächst *in vitro* Untersuchungen, wie z. B. elektrochemische Korrosionstests, in simulierter Körperflüssigkeit (Simulated Body Fluid, SBF) durchgeführt, bevor diese in *in vivo* Untersuchungen verwendet wurden. Jedoch existiert eine Vielzahl von SBF, die zu signifikanten Unterschieden in den Korrosionsraten von Magnesiumlegierungen führen. Da die SBF sich hierbei leicht in ihrem Gehalt an Ca^{2+} , Carbonaten/Hydrocarbonaten und Phosphaten unterscheiden, können spezifische Bedingungen, wie z. B. der pH-Wert an der Oberfläche, variieren und zur Abscheidung von Schichten aus Korrosionsprodukten verschiedener Stöchiometrie führen. Diese unterschiedlichen Abscheidungsprodukte weisen verschiedene Schutzeigenschaften auf. Neben den SBF, welche die anorganische Zusammensetzung von physiologischem Medium simulieren, wird bei *in vitro* Untersuchungen auch Zellkultur-Medium (z. B. DMEM, Dulbecco's modified Eagle's Medium) verwendet, welches neben anorganischen Komponenten auch Aminosäuren und Glucose enthält. Üblicherweise werden in DMEM mehr Schutzschichten auf Magnesiumoberflächen gebildet als in SBF. Dieses ist auf die in DMEM enthaltenen Aminosäuren zurückzuführen, welche mit Mg^{2+} - und andere Metall-Ionen stabile Chelat-Komplexe bilden können. [10,15]

Die Erkenntnisse der *in vitro* Untersuchungen können jedoch auf Grund der Komplexität des Systems bestehend aus inneren (Material- und Oberflächen-) sowie äußeren (Umgebungs-) Parametern nur Anhaltspunkte für das Verhalten von Implantaten im physiologischem Medium liefern. So werden meist bei den

Untersuchungen die hydrodynamischen Bedingungen (z. B. Blutfluss) um ein Implantat nicht betrachtet. Diese wirken sich jedoch auf den Massentransfer, den Transfer von z. B. Abtransport von Magnesium-Korrosionsprodukten, Mg^{2+} - und OH^- -Ionen von der Oberfläche, aus. Der Aspekt der hydrodynamischen Bedingungen ist zudem interessant, da die Schichten an der Oberfläche von korrodierendem Magnesium in einem Abscheidungs-Auflösungsprozess abgeschieden werden. Auch die Wechselwirkungen zwischen Proteinen und Magnesiumlegierung, sowie zwischen Zellen und Magnesiumlegierung werden erst seit kurzem in *in vitro* Versuchen betrachtet, so dass ein tieferes Verständnis in diesem Bereich noch nicht existiert. [15]

Die Korrosion von Magnesium an sich führt, was für Legierungen ungewöhnlich ist, zu einem starken Anstieg des pH-Wertes und zur Ausbildung einer Magnesiumhydroxidschicht, welche ein Fortschreiten der Korrosion inhibieren kann. Dieses kann jedoch schädlich für die biologische Umgebung sein, in der das Implantat sich befindet. Im realen System kann sich der pH-Anstieg neben der Abscheidung von Calcium/Magnesium-Phosphatschichten auf den Oberflächen auch auf die Proteinadsorption auswirken. [15]

Auch die Korrosionsart von Magnesiumlegierungen ist auf Grund der vorliegenden Heterogenität der Elementverteilung und daraus resultierenden Galvanischen Kopplung unter Ausbildung von lokalen Anoden und Kathoden schwierig zu beurteilen. Dieses führt nicht nur zur Beschleunigung der Korrosion, sondern auch zu ungleichmäßiger Korrosion. Aus der ungleichmäßigen Korrosion kann wiederum ein Formverlust des Implantates resultieren, wie z. B. der Bruch einer Strebe in einem Stent. [15]

Die mit der Korrosion von Magnesium assoziierte Wasserstoffentwicklung kann je nach Implantatgröße und physiologischem Medium stark ausfallen. Diese stellt zwar in filigranen Implantaten (wie z. B. kardiovaskulären Stents) kein Problem dar, im Bereich des Knochenaufbaus, wo nur wenig Gefäßversorgung und Nährstofftransport stattfinden, jedoch schon. In diesen Bereichen kommt es zu erhöhten Magnesiumkonzentrationen und zur Ausbildung von Gasblasen, welche die Implantate umgeben. [9,15]

In vitro Untersuchungen haben gezeigt, dass die Gasblasen Schmerzen verursachen und den Kontakt zwischen Implantat und Gewebe verhindern können, wodurch das Implantat nicht in den Körper eingebaut werden kann. [16–18] In Tierversuchen an Ratten wurde zudem festgestellt, dass die Gasblasen auch die Zellimmunität beeinflussten: so kam es zur Verringerung der weißen Blutzellen und Agranulozyten, während sich die Anzahl an Granulozyten erhöhte. [17]

1.4 Korrosionsschutz von Mg-Legierungen durch Beschichtungen

Die Applikation einer Schutzschicht auf ein metallisches Substrat ist eine gute Methode, um den Korrosionswiderstand effektiv zu steigern, ohne dabei die werkstofftechnischen Eigenschaften des Substrates zu verändern. Die Schwierigkeit darin besteht in der Wahl der zum Substrat-Anwendungsgebiet passenden Beschichtung und eines effektiven Applikationsverfahrens.

1.4.1 Arten von Beschichtungen

Es existieren zwei verschiedene Kategorien an Beschichtungen: Konversionsbeschichtungen und applizierte Beschichtungen. Bei den Konversionsbeschichtungen wird typischerweise die Oberfläche eines metallischen Substrat während eines chemischen oder elektrochemischen Prozesses in eine Oxidschicht umgewandelt, wobei die gebildeten Schichten anorganisch und keramikartig sind. Die applizierten Schichten können wiederum weiter kategorisiert werden in Metall-, anorganisch oder organisch-basierte Beschichtungen. [19]

Für die Anwendung im biomedizinischen Bereich sollten die Beschichtungen neben dem Korrosionsschutz weitere Funktionen wie die Erhöhung der Biokompatibilität, der Osseointegration (Einbindung in den Knochen), der Bioaktivität, der antibiotischen oder Drug-Delivery Eigenschaften aufweisen. Zudem sollten die Beschichtungen nur eine begrenzte Barrierefunktion aufweisen, um eine Biodegradation mit einer gewünschten Geschwindigkeit zu ermöglichen. [19]

1.4.1.1 Organische Beschichtungen

Organische Beschichtungen werden typischerweise als abschließende Beschichtung aufgetragen, um die Korrosions-, Abrieb- und Verschleißbeständigkeit zu erhöhen. Hierfür sollen die Beschichtungen als Barriere zwischen dem Metallsubstrat und deren Umwelt fungieren. Für die Applikation gut anhaftender und korrosionsbeständiger Schichten ist eine geeignete Vorbehandlung unerlässlich. Diese besteht meist aus mehreren Schritten. Der erste Schritt besteht aus der Reinigung der Magnesiumoberfläche z. B. durch Lösungsmittel- oder alkalischer Reinigung, um Kontaminationen, Oxide und intermetallische Verbindungen zu entfernen. Hieran schließt typischerweise ein Beiz- oder Ätzschritt in Kombination mit einer chemischen Behandlung, wie z. B. Anodisierung oder Konversionsbeschichtung, an. Die hierdurch erreichte Aufrauung und chemische Modifizierung der Oberflächen führt zur guten Anhaftung organischer Schichten zum Substrat. Organische Beschichtungen können in diversen Verfahren auf Magnesiumlegierungen appliziert werden. Die organischen Beschichtungen bestehen hierbei auf vielfältigen Beschichtungsharzen basierend auf Acrylen, Alkyden, Butyrat, Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, chlorierten Polyether, Epoxide, Fluorkohlenwasserstoffen, Kautschuk, Nitrocellulose, Nylon, Polyestern, Polyethylen, Polypropylen, Polyurethanen, Silikonen und Vinylen. Klassische organische Beschichtungsprozesse wurden auf Lösungsmittelbasis entwickelt, welche aus Sicht von Umweltaspekten problematisch sind. [20]

Bei Anwendungen, in denen es zur Beschädigung der Beschichtungen kommen kann, ist ein Korrosionsschutz mit selbstheilenden Eigenschaften von Vorteil. Hierbei soll der im Falle eines lokalen Angriffs abgesenkte Widerstand gegenüber dem Transport von Ionen, Wasser, Sauerstoff und Ladung zum Substrat durch die Beschichtung wieder erhöht werden. Dieses kann durch Anwesenheit korrosionsinhibierender Pigmente oder Additive in der Beschichtung oder durch die Verwendung einer Opferanoden-Komponente im Film erreicht werden. Hierfür werden z. B. Chromat Pigmente oder Aluminium-Partikel verwendet. [20,21]

Damit die organischen Beschichtungen als gute Barriere wirken können, müssen diese nicht nur gut an dem Substrat anhaften, sondern auch homogen, Poren- und Riss-frei sein. Dieses kann durch Verwendung einer multi-lagen Beschichtung

erreicht werden, welches aus einem, meist hydrophoben, Topcoat, einem Primer und eines Midcoats, welche eine hohe Vernetzung aufweist, besteht. [20]

Organische Beschichtungen sind auch im biomedizinischen Bereich von Interesse, da sie neben dem Korrosionsschutz auch weitere Möglichkeiten mit sich bringen. So können die Beschichtungen, basierend auf z. B. Chitosan oder Silan, etwa mit organischen Biomolekülen funktionalisiert werden oder Drug-Delivery Funktionen ausüben. Hierbei variieren die Schichtdicken zwischen einigen Nanometern oder mehreren hundert Mikrometern. [19,21]

1.4.1.2 Anorganische Beschichtungen

Anorganische Beschichtungen können in Form der Konversionsbeschichtung auf Magnesium und Magnesiumlegierungen erhalten werden. Es wurden Konversionsbeschichtungen mit Chromaten, Phosphaten/ Permanganaten und Fluorozinkaten etabliert. Hierbei wiesen die konventionellen Chromat-Konversionsbeschichtungen die beste Adhäsion und den höchsten Korrosionswiderstand auf. Jedoch wurde Cr(VI), welches als Spezies in den Chromatierungsbädern vorhanden ist und als Zwischenstufe aus den Beschichtungen gebildet werden kann, mittlerweile als karzinogen eingestuft. Hierauf wurden Beschichtungen aus Oxiden der seltenen Erden Cer, Lanthan und Praseodym entwickelt. Diese wiesen zwar eine geringe Anhaftung an das Substrat auf, jedoch konnte mit diesen Beschichtungen der Korrosionswiderstand von Magnesium und Magnesiumlegierungen erhöht werden. Allerdings verschlechtern sich die Eigenschaften der Beschichtungen mit fortschreitender Immersionszeit in der Test-Pufferlösung, so dass der schützende Effekt nur kurzzeitig wirkt. [20,22]

Anorganischen Beschichtungen können auch mittels Anodisierung appliziert werden. Hierbei erlangte zunächst das DOW-17 Verfahren, bei dem ein Gemisch aus MgF_2 , NaMgF_3 , $\text{Mg}_{x+y/2}\text{O}_x(\text{OH})_y$ und Cr_2O_3 abgeschieden wird, industriell an Bedeutung. Aufgrund der Nutzung von Fluoriden und Cr(VI)-Spezies in dem Prozess, werden andere Prozesse bevorzugt. So wird z. B. beim HAE Prozess aus Fluorid-haltiger Lösung ein Film aus MgO und MgAlO_4 abgeschieden, während beim Anomag Prozess Chromat- und Fluorid-frei MgO - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Gemische abgeschieden werden

können, welche durch Zugabe von Additiven durch weitere Bestandteile wie $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ergänzt werden können. In neuere Untersuchungen werden bei Zugabe von Silikaten durch Anodisierung MgSiO_4 abgeschieden. [20,23–25]

Im Bereich der Implantate als Knochenersatz sind Beschichtungen aus Calciumphosphaten dominierend. Dieses ist darauf zurück zu führen, dass diese in ihrer chemischen Zusammensetzung Knochen und Zähnen von Säugern ähneln. Calciumphosphate sind somit nicht toxisch und weisen Zytokompatibilität auf. [26,27] Es existieren diverse Calciumphosphate, wovon zwölf Arten als reine Calciumorthophosphat-Spezies mit verschiedenen Ca/P-Verhältnissen bekannt sind. [27] Die Summenformeln und Ca/P-Verhältnisse der wichtigsten Spezies sind in Tab. 1 gelistet. Für die Beschichtung von biodegradierbaren Implantaten werden oft Hydroxylapatit (HA) sowie dessen Vorstufen wie β -Tricalciumphosphat (β -TCP), Dicalciumphosphat Dihydrat (DCPD) und Octacalciumphosphat (üblicherweise OCP, in dieser Arbeit auf Grund von Doppelbelegung Ocp), die in einem zweiten Schritt zu HA umgewandelt werden, in Betracht gezogen. [28–36] HA mit der Zusammensetzung $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ und dem markanten Ca/P-Verhältnis von 1.67 stellt hierbei die mineralische Hauptkomponente von Knochen dar und gehört somit zu den schlecht löslichen Calciumphosphaten. Auf Grund der sehr langsamen Resorption von HA ist deren Verwendung im Bereich der Knochenregeneration begrenzt. [32]

Für die Beschichtung von biodegradierbaren Implantaten, aus Biomaterialien der dritten Generation, werden löslichere Calciumphosphate wie Ocp als geeigneteres Material eingestuft. [37–39] Ein weiterer Vorteil von Ocp ist, dass dieses die Knochenbildung im Vergleich zu HA stärker anregt. [40–42]

Tab. 1: Summenformel und Ca/P-Verhältnisse ausgewählter Calciumphosphate. [27,43–46]

Name und Abkürzung	Summenformel	Ca/P-Verhältnis
Hydroxylapatit, HA	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1.67
β-Tricalciumphosphat, β-TCP	$\beta - Ca_3(PO_4)_2$	1.50
Nanokristallines biomimetisches Apatit, ncAp, auch Calciumdeficient HA, CDHA	$Ca_{10-x-z}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x-2z}$ mit $0 < x, z < 1$	1.67-1.33
Octacalciumphosphat, üblicherweise OCP, hier: Ocp	$Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$	1.33
Dicalciumphosphat Dihydrat auch Brushit, DCPD	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	1.0

1.4.1.3 Metallische Überzüge

Es gibt viele Gründe, weshalb Magnesiumlegierungen schlecht mit Metallen überziehbar sind. Zum einen kann sich Magnesiumoxid auf den Oberflächen bilden, welche die Adhäsion der Beschichtung beeinträchtigt. Zum anderen kann die Mikrostruktur der Legierung neben der Primärphase eine zweite Phase aufweisen, was zu ungleichmäßigen Beschichtungen führt. Auch können Magnesiumlegierungen bereits in Chromat- und Fluorid-freien Plattierungslösungen korrodieren. Zudem müssen die resultierenden Beschichtungen auf Grund einer möglichen Potentialdifferenz zwischen Legierungssubstrat und Metallbeschichtung porenfrei. [47]

Die Entwicklung einer geeigneten Vorbehandlung ist der schwierigste Schritt. Sobald eine geeignete Grundierung vorhanden ist, können viele ausgewählte Metalle plattiert werden. Zink und Nickel fungierten hierbei als geeignete Grundierungen, die anschließend durch andere Metalle überzogen werden können. Wie bereits erwähnt, stellt die gleichmäßige und poren-freie Beschichtung von Magnesium eine Herausforderung dar. Bestehende Verfahren enthalten viele Stufen, sind zeitaufwendig und erfordern eine strenge Prozessführung, um zu Beschichtungen mit akzeptabler Haftung und Korrosionsbeständigkeit zu gelangen. Zudem sind die Verfahren Legierungs- spezifisch und führen z. B. bei AZ91, welches üblicherweise in

der Automobilindustrie genutzt wird, zu schlechten Ergebnissen. Ein weiterer Kritikpunkt sind die in den Verfahren genutzten Chemikalien, wie Fluoride und Cyanide, welche zu einer kostspieligen Entsorgung führen. [20]

Zudem wurden zur Steigerung des Korrosionswiderstandes von Magnesiumlegierungen Al- oder Al/Zn- Beschichtungen eingeführt. Diese bringen den Vorteil der besseren Wiederverwendbarkeit, verglichen mit Ni- oder Cr-Beschichtungen, mit sich, da diese Elemente zu den Hauptbestandteilen der Magnesiumlegierungen zählen. [22]

Im Bereich der Biomedizin ist der Einsatz metallischer Überzüge schwierig, da viele Metalle keine kontrollierbare Degradation aufweisen, was sie in diesem Sinne als nicht biokompatibel einstufen lässt. [19] Fukumoto et al. haben jedoch gezeigt, dass die Beschichtung von AZ31 mit reinem Magnesium den Korrosionswiderstand der Probe steigern kann und hierbei das reine Magnesium als Opferanode fungieren kann. [48]

1.4.2 Verfahren zur Beschichtung von Mg-Legierungen

Während einige Beschichtungen nur über ein einziges Applikationsverfahren aufgebracht werden können, sind für manche Beschichtungen mehrere Applikationsverfahren möglich. In diesen Fällen werden die Eigenschaften der Beschichtung maßgeblich durch das gewählte Verfahren beeinflusst. Nachfolgend sollen gängige Applikationsverfahren angeschnitten werden und die Vor- und Nachteile erläutert werden.

1.4.2.1 Abscheidung aus der Gasphase

Die thermisch-chemische Abscheidung ist durch die Abkürzung des engl. Begriffs *chemical vapour deposition* CVD (chemische Gasphasenabscheidung) geprägt. Bei diesem Verfahren wird eine feste Phase auf eine erhitzte Oberfläche, mittels einer chemischen Reaktion aus der Gas-Phase, abgeschieden. Die Vorteile dieser Methode sind: die Ermöglichung der Abscheidung feuerfester Materialien weit unter dem Schmelzpunkt, das Erreichen einer Dichte nah am theoretischen Wert, die

Kontrollierbarkeit der Korngröße und Orientierung, das Arbeiten unter Atmosphärendruck, sowie das Erlangen einer guten Adhäsion der Schicht. Der Vorteil gegenüber der physikalischen Gasphasenabscheidung (*physical vapour deposition*, PVD) ist, dass bei der CVD auch tiefe Einbuchtungen und komplexe Formen beschichtbar sind. Weiterhin können auf Grund der hohen Abscheidungsrate dicke Schichten abgeschieden werden. Der Nachteil der Methode liegt darin, dass das Substrat normalerweise thermische Stabilität im Bereich von $\geq 600^{\circ}\text{C}$ aufweisen muss. Durch die Einführung der plasma-gestützten Durchführung von CVD konnte dieser Nachteil bereits teilweise ausgeglichen werden, sodass dieses Verfahren auch auf Magnesium durchführbar ist. Weitere Nachteile sind die Toxizität von Präkursoren und Nebenprodukten, welche die Durchführung des Verfahrens in geschlossenen Systemen erforderlich macht und zusätzliche Entsorgungskosten verursacht. Weiterhin erfordert das Verfahren hohe Energien und weist eine niedrige Effizienz auf, welche sich wiederum in den Kosten der Prozesse niederschlägt. In der Literatur wurde bereits eine Vielzahl unterschiedlicher Beschichtungen mittels CVD auf Magnesium Substraten veröffentlicht. Hierbei konnten Molybdän- und nachversiegelte, zweilagige Systeme aus Aluminium und Titan-, Aluminium-, Zirkonium- oder Chrom-Oxid den Korrosionsschutz verbessern.[20]

Bei der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD) werden Atome oder Moleküle aus der Gas-Phase auf ein Substrat abgeschieden. Üblicherweise muss das Substrat bei der Abscheidung auf $400\text{--}550^{\circ}\text{C}$ erhitzt werden. Die Temperatur kann jedoch durch Anlegen von gepulster Vorspannung erheblich reduziert werden, sodass das Verfahren auch auf Magnesiumlegierungen anwendbar ist, welche gewöhnlich Temperaturstabilität im Bereich von 180°C aufweisen. Je nach Beschichtungsart kann diese porenbehaftet, z. B. Cr oder CrN, oder, wie bei TiN, poren-frei sein und somit den Korrosionswiderstand verbessern. Die Kombination der physikalischen Gasphasenabscheidung mit Laserstrahlverdampfen (PVD-PLD) wurde genutzt, um Magnesium Substrate mit Titan oder Titanlegierung zu beschichten. Weiterhin wurde von DaimlerChrysler eine Legierung bestehend aus Titan, Zirkon oder Magnesium und einigen Metall-Additiven entwickelt, die als Korrosionsschutz auf Magnesiumwerkstücke mittels Flamspritzen, Plasmaspritzen oder Bedampfung aufgetragen werden kann. Die verwendeten Additive können hierbei in zwei Kategorien unterteilt werden. Die erste Kategorie beinhaltet die Elemente der

Alkalimetalle, seltene Erden und Yttrium, welche alle ein niedrigeres Ruhepotential als Magnesium aufweisen und daher Magnesium einen kathodischen Korrosionsschutz bieten. Zu der zweiten Kategorie gehören Elemente der 12.- 15. Gruppe der vierten und höheren Perioden, welche eine hohe Wasserstoffbildungs-Überspannung aufweisen und das Magnesium schützen, in dem die kathodische Halbzellenreaktion gestört wird. Für einen effektiven Schutz sollte die Schichtdicke dieser Schutzschichten mind. 0.2 mm aufweisen. [20]

1.4.2.2 Konversion

Konversionsbeschichtungen werden durch chemische oder elektrochemische Behandlung von Metalloberflächen erhalten. Hierbei werden an der Oberfläche Schichten von Oxiden, Chromaten, Phosphaten oder andere Bestandteile mit dem Substratmetall gebildet. Die Konversionsschichten schützen das Substrat vor Korrosion, indem sie als isolierende Barrieren zwischen der Substratoberfläche und der Umgebung wirken und/oder indem sie korrosionsinhibierende Stoffe enthalten. Wie bei allen Oberflächenbehandlungen, bildet auch bei der Konversion die Vorbehandlung des Substrates die Basis für eine gute Beschichtung. Die Vorteile von Konversionsbeschichtungen sind die gute Temperaturbeständigkeit, die einfache Herstellung und ihre Anwendbarkeit auch auf komplexen Geometrien. Als Nachteile sind die geringe Dicke und die damit verbundenen Anfälligkeit bei mechanischer und chemischer Belastung, sowie die Toxizität der verwendeten Reagenzien zu nennen. So basieren konventionelle Konversionsbeschichtungen auf Chromat-Bestandteilen, welche als hoch-toxische Karzinogene eingestuft wurden. Hieraus und aus geltenden strengeren Umweltschutzgesetzen ergibt sich die Notwendigkeit der Entwicklung von alternativen, umweltfreundlicheren Verfahren. Hier erwiesen sich Phosphat-Permanganat-, rein auf Phosphat-, Fluorozirkonat- und Stannat- basierte Systeme als alternative Konversionsbeschichtungen auf Magnesium vielversprechend. Zudem wurden Konversionsprozesse mit den seltenen Erden Cer, Lanthan und Praseodym entwickelt, welche zwar einen guten Korrosionsschutz auf Magnesium und Magnesiumlegierungen bieten können, jedoch keine gute Anhaftung aufwiesen. [20,49]

Die Beschichtung von Legierungen stellt auf Grund der inhomogenen Oberflächen-Zusammensetzung eine Herausforderung dar. Demnach muss die Konversionsbeschichtung für alle Elemente einer Legierung geeignet sein. [20]

Bei Magnesiumlegierungen beginnt die Bildung der Konversionsschicht, sobald diese mit dem Konversionselektrolyt in Kontakt kommt. Es bildet sich zunächst ein hydratisierter Oxidfilm mit der Zusammensetzung $\text{MgO}_x(\text{OH})_y$, welcher sich durch eine anodische Reaktion mit dem Konversionselektrolyt teilweise wieder auflöst. Dieses führt zur Bildung von Poren, die sich in zylindrischen „Zellkolonien“ anordnen und eine Barriere-Schicht bilden. Der Austausch von Ionen und Ladung aus dem Elektrolyten mit der Barriere-Schicht führt zur Konversionsschicht, welche üblicherweise eine Schichtdicke von 1-5 μm aufweisen. Die Konversionsschicht besteht demnach aus Komponenten des Elektrolyten, der Vorbehandlung und der Legierung, welche in die Matrix $\text{MgO}_x(\text{OH})_y$ eingebaut sind. [50]

1.4.2.3 Anodisierung/ Plasmaelektrolytische Oxidation

Bei der Anodisierung werden die Werkstücke, in einen Anodisierelektrolyt gegeben und mit Gleichstrom als Anode geschaltet. Als Elektrolyt wird je nach Verfahren eine wässrige Lösung einer Säure oder eines Säuregemisches verwendet. Die Konzentration wird so gewählt, dass ein hohes Rücklösevermögen vorherrscht. Während der Mechanismus des Schichtwachstums bei der Anodisierung von Aluminium aufgeklärt ist, ist dieser bei Magnesium wesentlich komplexer und noch nicht vollständig aufgeklärt. Die Anodisierschichten auf Magnesium weisen einen ähnlichen Aufbau wie von Aluminium auf. Zwar bestehen sie ebenfalls aus einer Sperrschicht im Bereich der Metall-/Film-Grenzschicht, während der Film eine zylindrische und porige Struktur aufweist, jedoch wurden auch kristalline Spezies im Film nachgewiesen. Bei den Anodisierschichten auf Aluminium ist die Morphologie durch einen gekoppelten Schichtauf- und Schichtabbau zu erklären, wobei beide Prozesse weiter in Richtung Substrat stattfinden, so dass die Schicht in das Substrat hinein wächst. Der Mechanismus der Schichtbildung von Magnesium beim DOW17 Prozess wurde von Ono et al. wie folgt erklärt. Das anodische Filmwachstum erfolgt hauptsächlich durch Bildung von MgF_2 und $\text{Mg}_{x+0.5y}\text{O}_x(\text{OH})_y$, Magnesiumoxyhydroxid, an der Metall-/Film-Grenzschicht und der Auflösung des Films an der Porenbasis.

Hierbei kann die Mobilität, durch die Sperrschicht hindurch zu diffundieren, von F^- höher sein als die von O^{2-} , so dass MgF_2 nach dem Übergang von der Sperrschicht zur porösen Schicht, innerhalb der amorphen $Mg_{x+0.5y}O_x(OH)_y$ -Matrix, kristallisiert. In Gegenwart von Na^+ im Elektrolyt, wird zusätzlich während des Filmwachstums $NaMgF_3$ im mittleren Teil des Films gebildet. Zudem kann Cr_2O_3 , durch Reduktion von Cr(VI) an der Gegenelektrode zu Cr(III), gebildet und mit in den Film eingebaut werden. [51,52]

Die Anodisierschicht weist im Allgemeinen eine Dicke von 5-30 μm auf und besitzt eine gute Verschleißbeständigkeit. Die Nutzung der Anodisierung ist im Automobilbereich im Vergleich zu den Konversionsschichten eingeschränkt, da zwar die anfänglichen Investitionskosten gering, die Arbeitskosten jedoch hoch ausfallen. [24]

Der Bildungsprozess einer Anodisierschicht ist abhängig von der angelegten Stromstärke oder Spannung. Hierbei kann die Anodisierung unter Funkenentladung, bei höheren Stromstärken oder Spannungen auch unter Mikro-Lichtbogen- und Lichtbogen- Entladungen stattfinden. Bei den beiden letzteren Prozessen können lokal hohe Temperaturen entstehen, die zur Verdampfung des Elektrolyten und zur Plasmabildung führen, weshalb diese Prozesse als *plasma electrolytic oxidation* (PEO) oder *micro-arc oxidation* (MAO) bezeichnet werden. Bei einer Anodisierung unter kontrollierter Spannung fällt die Stromstärke auf Grund der entstehenden isolierenden Sperrschicht. Wird der Prozess unter kontrollierter Stromstärke durchgeführt, so steigt die zur Erreichung der Stromstärke benötigte Spannung mit dem Wachstum der isolierenden Schicht. [24]

Die Anodisierung führt im Falle von Aluminium-basierten Systemen zu hervorragendem Korrosionsschutz. Die Übertragung auf Magnesiumlegierungen führt jedoch nicht zu vergleichbar guten Ergebnissen. Dieses liegt am Bedeckungsgrad von MgO , der bei 0.81 liegt und dazu führt, dass bei der Anodisierung eine poröse und raue Schicht entsteht, die für korrosive Substanzen bis zum Substrat hin durchlässig ist. Somit muss nach der Anodisierung noch ein Versiegelungsschritt stattfinden. Des Weiteren weisen Magnesiumoxidbeschichtungen nicht die gleiche Härte wie Aluminiumoxidbeschichtungen auf, weshalb diese eine weniger gute Verschleißbeständigkeit aufweisen. [50]

1.4.2.4 Elektrodeposition

Die Elektrodeposition, auch elektrophoretische Deposition, wird größtenteils zur Abscheidung von Primern genutzt, jedoch besteht auch die Anwendung in der Abscheidung von Einzelschichtsystemen. Es existieren zwei Arten von Elektrodeposition: die anodische und die kathodische Deposition. Die kathodische Elektrodeposition wird weltweit zur Applikation von Primern auf Auto-Karosserien genutzt und hat maßgeblich zur Verbesserung des Korrosionswiderstandes in Autos beigetragen. [21,53]

Bei der anodischen Elektrodeposition wird das Substrat als Anode geschaltet, so dass die anodische Partikel einer wässrigen Dispersion elektrophoretisch angezogen werden. Die Beschichtungs-Partikel scheiden sich an der Anode auf Grund der Protonen ab, die durch die Elektrolyse von Wasser entstehen. Als Beispiel ist die Abscheidung von MgO auf einer Mg–Zn–Ca Legierung zu nennen. Bei der kathodischen Elektrodeposition dagegen, ist das Substrat als Kathode geschaltet. Bedingt durch die Entwicklung von Hydroxid-Ionen, scheiden sich kathodische Beschichtungs-Partikel am Substrat ab. Neben organischen Schichten, z. B. auf Epoxid-Basis, lassen sich damit auch anorganische Schichten wie z. B. HA abscheiden. [53–57]

Die Elektrodeposition kann automatisiert betrieben werden, was diese interessant für die In-line Prozessintegration macht. Des Weiteren benötigt der Prozess nur wenig Laborausrüstung und die aufgetragenen Filme sind vollständige Deckschichten, obgleich eine homogene Schichtdickenverteilung über ein Werkstück nicht immer gegeben ist. Zusätzlich lassen sich durch die Elektrodeposition auch komplexe Geometrien beschichten. Die Beschichtungsdicken liegen hierbei zwischen 15 und 30 μm , je nach Beschichtungszusammensetzung und Anwendung. Die Voraussetzung für die Elektrodeposition ist, dass das Substrat leitend sein muss. Beschränkt wird die Anwendung der Elektrodeposition auf Magnesium dadurch, dass die Substrate bereits in den wässrigen Lösungen korrodieren können und lose-gebundene MgO und/oder $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Schichten gebildet werden können, die die Elektrodeposition inhibieren und die Adhäsion der abgeschiedenen Schichten verringern können. Zudem lösen sich Magnesiumlegierungen in den sauren Lösungen der kathodischen Elektrodeposition bereits bei einem pH-Wert von <7 auf.

Hieraus ergibt sich die Empfehlung, Mg-Legierungen vor Elektrodeposition vorzubehandeln. [21,53]

1.5 Wirkung und Nutzung von Hochleistungs-Ultraschall

Der Frequenz-Bereich des Ultraschalls (US) liegt bei etwa 15 kHz bis 10 MHz, wobei die zugehörigen akustischen Wellenlängen 10- 0.01 cm betragen. Da diese Größen weit über dem der molekularen Ebene liegen, ist der chemische Effekt von US-Einwirkungen auf diverse physikalische Mechanismen zurück zu führen. [58]

Die wichtigsten Mechanismen zur Materialsynthese sind die akustische Kavitation und die Zerstäubung, welche die Basis für die Sonochemie bzw. die Ultraschall-Sprüh-Pyrolyse bilden. Hierbei wird in der Sonochemie Ultraschall hoher Intensität bei niedriger Frequenz von typischerweise 20 oder 40 kHz genutzt, während in der Ultraschall-Sprüh-Pyrolyse mit Ultraschall niedriger Intensität und hoher Frequenz von z. B. 2 MHz gearbeitet wird. [59]

Die meisten Reinigungsbäder arbeiten mit Ultraschall niedriger Leistung und einer Frequenz von ca. 40 kHz.

1.5.1 Verhalten von Hochleistungs-Ultraschall im flüssigem Medium

In der Sonochemie ist eine flüssige Phase beteiligt, in der Reaktionen in attoliter-großen Mikroreaktoren stattfinden können. Diese Mikroreaktoren sind heiße Gasbläschen, die räumlich durch eine Flüssigkeit getrennt werden. [59]

1.5.1.1 Hochleistungs-Ultraschall im homogenen Flüssigkeits-Bulk

Der bedeutendste nicht-lineare akustische Prozess in der Sonochemie ist die Kavitation. Diese kann grob in die drei Phasen Nukleation, Wachstum der Blase und implodierendem Kollaps unterteilt werden. [58] Ein Schema über die Stadien der Kavitation in Abhängigkeit vom Schalldruck ist in Abb. 1 gezeigt.

Die Nukleation findet hierbei an den geschwächten Bereichen der Flüssigkeit statt, wie z. B. gasgefüllte Risse in Suspensionen oder an den kurzlebigen Mikrobläschen,

die aus vorherigen Kavitationen entstanden sind. Das Wachstum der Blase kann durch verschiedene Mechanismen erfolgen. Unter Hochleistungs-US können kleine Bläschen bereits durch Trägheitseffekte entstehen. Ist die Expansionsgeschwindigkeit einer Blase ausreichend hoch, so kann diese nicht schnell genug während der positiven-Druck Hälfte eines akustischen Zyklus rekompressieren. Bei niedrigeren akustischen Intensitäten kann es zu der „gleichgerichteten Diffusion“ kommen. Diese entsteht, wenn die Oberfläche einer Blase in der Expansion leicht größer als während der Kompression ist, wonach der Wachstumsprozess leicht schneller verläuft als der Schrumpfungsprozess. Durch das Aufaddieren innerhalb vieler akustischer Zyklen, kommt es zum Wachstum der Blase. An einem bestimmten Zeitpunkt erreicht die Blase die Resonanzgröße in der sie Energie aus dem Schallfeld aufnehmen kann. Diese Größe ist durch die Frequenz des Ultraschalls bestimmt. So beträgt die kritische Größe bei 20 kHz ca. 170 μm Durchmesser. Ist die Blase in Phase mit dem Schallfeld, kann diese innerhalb eines Expansions-Zyklus enorm anwachsen. Ist die Kavität zu stark gewachsen, kann diese die Energie des Schallfeldes nicht mehr absorbieren und sich aufrechterhalten. In diesem Falle drängt die umgebene Flüssigkeit hinein und die Blase implodiert. [58]

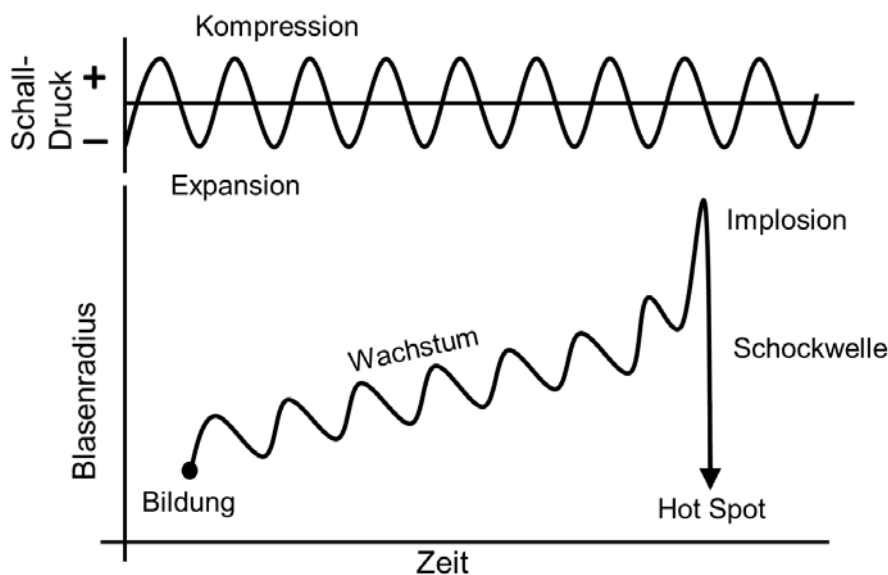


Abb. 1: Kavitationsvorgänge nach Suslick. [60]

Wird Gas komprimiert, so entsteht Wärme. Findet die Komprimierung einer Blase während der Beschallung einer Flüssigkeit statt, ist der Zusammenfall der Blase schneller als der thermische Transport. Bei der Sonochemie werden dabei kurzzeitig lokale Bereiche mit hohen Temperaturen von ca. 5000 °C und Drücken von ca. 500 bar (Hot-Spots) geschaffen, wobei die gesamte Flüssigkeit dagegen kalt bleibt. [58]

Die Hot-Spots erreichen dabei so hohe Temperaturen, dass es zu Dissoziation von chemischen Bindungen, wie z. B. N_2 kommen kann. Im Falle von Wasser bilden sich durch die Sonolyse Wasserstoffatome und Hydroxylradikale, welche dann weitere Reaktionen mit den der Kavität umgebenden Spezies eingehen kann. Diese können z. B. Reduktion, Oxidation oder Hydroxylation sein. [61]

Hierbei ist zu beachten, dass Ultraschall auf verschiedene Flüssigkeiten anders wirken kann. Maßgebliche Größen sind hierbei der Dampfdruck, die Viskosität und die Oberflächenspannung. Ein höherer Dampfdruck führt zu einer niedrigeren Druckwelle beim Zerfall einer Kavität. Eine Erhöhung der Viskosität erhöht die zur Blasenerzeugung benötigte Energie. Eine höhere Oberflächenspannung führt zu einer Erhöhung des beim Zerfall der Blase erzeugten Drucks. Somit können in Flüssigkeiten mit hoher Oberflächenspannung, wie z. B. Wasser, die höchste Kavitationsintensität erreicht werden. Zusätzlich können die Gesamttemperatur und die Zusammensetzung sowie Menge der in der Flüssigkeit gelösten Gase den Ultraschall- Eintrag beeinflussen. [62]

Am Beispiel vom Sauerstoff lässt sich erkennen, wie unterschiedlich die Löslichkeit von Gasen in verschiedenen Flüssigkeiten sein kann: für Wasser beträgt diese 23.81 ml/L während diese für Ethanol 241.7 ml/L beträgt. [63]

1.5.1.2 Hochleistungs-Ultraschall an flüssig-fest Grenzflächen

Kavitation verhält sich an flüssig-fest Grenzflächen anders als in einer rein flüssigen Phase. In der Nähe von Oberflächen verursacht Kavitation zwei weitere Effekte: Mikrojet-Einschläge und Beschädigung durch Druckwellen. Die Asymmetrie im Bereich der Oberfläche führt zu einer Deformation der Blase während der Implosion. Die Implosion ist selbstverstärkend und verursacht einen Flüssigkeitsstrahl in

Richtung der Oberfläche mit möglicher Geschwindigkeit von über 100 m/s, welcher als Mikrojet bezeichnet wird. Das Auftreffen von Mikrojets auf eine Oberfläche verursacht Einschläge. Des Weiteren können Druckwellen, die aus Kavitationen in der Flüssigkeit resultieren, die Oberfläche beschädigen. [58]

Die Erosionen der Oberfläche, verursacht durch Mikrojets und Druckwellen, ist stark von der Oberflächenbeschaffenheit und dem Material abhängig. Im Falle von Metallen kann die Erosion neue, stark erhitze Oberflächen freilegen und Metallatome oder -cluster aus der Oberfläche stoßen. An Partikeln, die kleiner als die kritische Größe von $\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ sind, kann bei Ultraschall-Frequenzen von ca. 20 kHz keine Mikrojet-Bildung erfolgen, es kommt jedoch immernoch zur Kavitation. Diese kleinen Partikel können durch die Kavitationen stark beschleunigt werden und zu einer Interpartikel-Kollision führen. Die Interpartikel-Kollision findet dabei unter hohem Druck statt. Je nach Schmelztemperatur kann es hierdurch zur Partikelverschmelzung kommen. [58,64]

Chivate und Pandit haben ausführliche Studien über die Auswirkungen von Ultraschall in Wasser-Ethanol-Gemischen auf eine Al-Folie geführt. Sie haben hierbei den Dampfdruck, die zur Erzeugung einer Einbuchtung benötigten Kraft, die Einbuchtungstiefe und -breite, die Anzahl der Einbuchtungen sowie den durch Zerfall der Kavität erzeugten Berstdruck betrachtet. Hierbei wurde die Zusammensetzung von Ethanol in Wasser 10 vol%-Schritten variiert. Sie beobachteten, dass bei 20 vol% Ethanol in Wasser zwar die höchste Kraft benötigt wird, um eine Einbuchtung zu bewirken, gleichzeitig aber auch, dass die höchste Anzahl an Einbuchtungen mit größter Tiefe und höchstem Berstdruck erreicht wurden. [65]

1.5.1.3 Hochleistungs-Ultraschall in Suspensionen

Ist die Flüssigkeit inhomogen und enthält Agglomerate, so finden ähnliche Prozesse wie an Oberflächen statt. Die eingekoppelten US Wellen verursachen beim Auftreffen auf ein Agglomerat Kavitation, die durch die inhomogene Umgebung zur Mikrojetbildung führt. Dieser Mikrojet kann das Agglomerat mittels Bindungsbruch spalten, so dass kleinere Partikel entstehen. Partikel, die kleiner als die kritische Größe sind, werden durch Kavitationen stark beschleunigt und können mit einer

Substratoberfläche oder einem zweiten Partikel kollidieren. Sowohl die Substrat- als auch der Interpartikel-Kollision finden dabei unter hohem Druck statt, so dass es zur Partikelverschmelzung kommen kann. [64]

Auf einer Substratoberfläche können die einzelnen oder die verschmolzenen Partikel als neue Schicht aufwachsen. Auf Grund der während des Prozess herrschenden hohen Drücke und Temperaturen, kann es hierbei gleichzeitig zum Sintern der Schichten kommen.

1.5.2 Ultraschall in der Werkstoff- und Schichtsynthese

Die Sonochemie wird momentan nur im Labormaßstab verwendet, wo die Kavitation zur Generierung von nanostrukturierten Materialien genutzt wird. Hierbei ist die Synthese sehr vielfältig und reicht von Edelmetallen über Metalloxide zu Metallchalkogeniden und –carbiden. Zudem ist auch die Generierung von nanostrukturiertem Material über die Sonochemische Abscheidung von Nanopartikeln auf Flächen oder sogar die Ummantelung von Nanopartikel möglich, wodurch sich komplexe Core-Shell Partikel realisieren lassen. Die industrielle Anwendung von Sonochemie wird derzeit durch die Hochskalierung beschränkt, da hierbei nur eine geringe Effizienz bei der Umwandlung von eingekoppelten Ultraschall zu chemisch nutzbarer Kavitation erreicht wird. [59]

Ein schematischer Versuchsaufbau für die Sonochemie ist in Abb. 2 skizziert. Dieser besteht aus dem Reaktionsbehälter mit optionalen Gasein- und -auslass, der mit der Reaktionslösung gefüllt ist. Dieser kann zur Temperaturregelung in ein Kühlbad eingetaucht werden. In die Reaktionslösung taucht eine Titan-Sonotrode ein, worüber die Ultraschall-Einkopplung stattfindet. Der Ultraschall wird durch einen Piezoelektrischen Wandler, der an eine Energiequelle gekoppelt ist, generiert. Die Arbeitsfrequenz der Hochleistungs-Ultraschall Sonotroden liegt hierbei typischerweise bei 20 oder 40 kHz. [59]

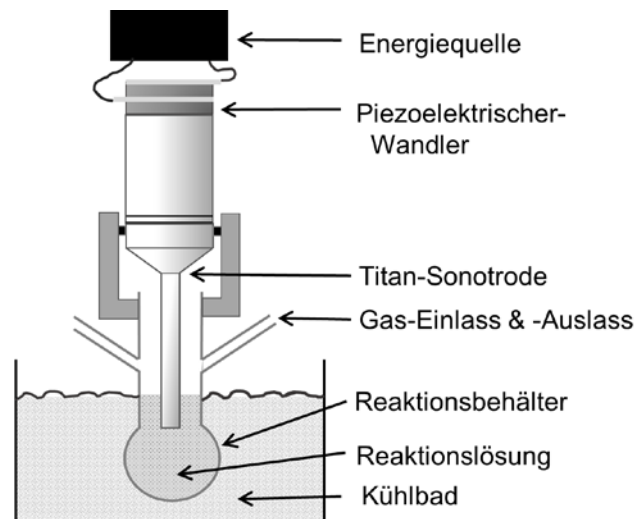


Abb. 2 Schematischer Aufbau einer Hochleistungs-Ultraschall-Anlage für die Sonochemie nach Bang und Suslick. [59]

Skorb et al. haben zwei verschiedene Cer-haltige Schichten auf der Aluminiumlegierung AA 2024 generiert. Hierbei wurde eine Ce(III)-haltige Lösung bei zwei verschiedenen US-Leistungen beschallt. Während bei 30 W/cm^2 eine dicke, kompakte und glatte Ceroxidschicht entstand, wurde bei höher Leistung von 57 W/cm^2 eine dünne Ce-Al-Schicht abgeschieden, die als Ce/Al Nanonetzwerk bezeichnet wurde. Dieses wurde durch verschiedene Abscheidungsmechanismen erklärt. Bei niedrigen Leistungen liegen eher Gleichgewichtsbedingungen vor, da die Kavitationen im Vergleich zu höherer Leistung weniger destruktiv sind. Somit kann bei niedriger US Leistung eine Ceroxidschicht aufwachsen, deren Schichtdicke mit der US-Beschallungszeit bis zu einem Sättigungswert, der nach 50 min erreicht ist, anwächst. Dagegen ist bei höherer US-Leistung das Wachstum der Schicht bereits in den ersten 5 min der Beschallungszeit abgeschlossen, weitere Beschallung wirkt sich nur auf die Grenzschicht zwischen Cer-haltiger Schicht und Substrat aus. Es wurde somit gezeigt, dass die Oberfläche der Aluminiumlegierung mit Ce(III)-Ionen durch US-Beschallung modifiziert werden kann. Dieses resultiert aus mechanischem Eindringen der Oberfläche durch Ce(III)-beladene Mikrojets und Oberflächenoxidation durch freie Radikale. [66]

Als weitere rein US-gestützte Abscheidung ist die in-situ Generierung und Abscheidung von Edelmetall- und Silizium-basierten Nanopartikeln aus der Lösung

bekannt [59,67]. Ultraschall wird aber auch eingesetzt, um vorher synthetisierte Präkursoren abzuscheiden. [67,68]

Von weiteren US-gestützten Abscheidungsmethoden wird zwar berichtet, diese werden jedoch momentan nur in der Forschung genutzt. So wird über die Kombination von Ultraschall mit Methoden wie Elektrodeposition [69,70], PEO [71] oder Pulverbeschichtung [72] berichtet.

Die US-Sprüh-Pyrolyse wird bereits industriell zur Herstellung von Ultrafein- und Nanopartikeln, sowie zur Abscheidung von Filmen, insbesondere von CdS-Filmen im Bereich der Solar-Zellen, genutzt. Hierbei wird der Ultraschall nur zur Generierung feiner Tröpfchen genutzt und ist nicht direkt an chemischen Reaktionen beteiligt. Der schematische Aufbau ist in Abb. 3 gezeigt. Dieser besteht aus einem US-Schwinger, worauf ein Gefäß mit zwei Öffnungen steht. An das Gefäß ist ein Röhrenofen angeschlossen, welcher zu einem Auffangbehälter führt. In dem Gefäß wird die Präkursorlösung durch den US-Schwinger zu feinem Nebel verdampft, der über das Trägergas in den Röhrenofen getragen wird, wo Verdampfung des Lösungsmittels, Ausfällung, Aufschluss und Verdichtung stattfinden. Der US-Schwinger erzeugt hierbei niedrige Leistungs Ultraschall mit hoher Frequenz, wie z. B. 2 MHz. [59]

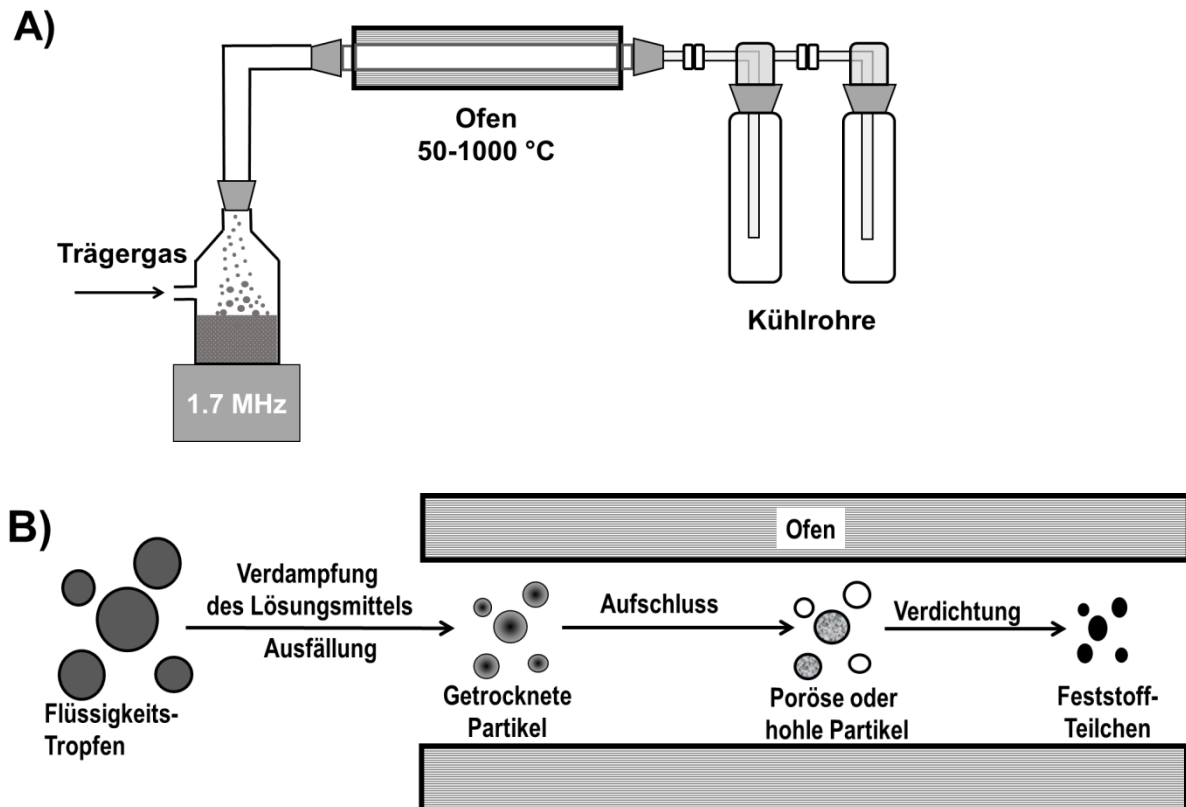


Abb. 3 (A,B): (A) Schematischer Aufbau einer Ultraschall-Sprüh-Pyrolyse-Anlage und (B) vereinfachte Darstellung eines Ultraschall-Sprüh-Pyrolyse-Prozesses, Darstellungen nach Bang und Suslick. [59]

1.6 Motivation

Magnesiumlegierungen sind werkstoffwissenschaftlich gesehen interessante Materialien, da sie bei einer geringen Dichte gleichzeitig eine hohe Festigkeit aufweisen. Somit sind diese für den Leichtbau prädestiniert. Einige Magnesiumlegierungen weisen zudem Festigkeiten auf, die dem menschlichen Knochen ähneln. Sie gelten, je nach Art der Zulegierungselemente, durch ihre Ungiftigkeit und Biokompatibilität als ideale Materialien für Implantate. Zudem sind sie biodegradierbar und könnten eine zweite Operation zur Entfernung des Implantates vermeiden. Die kommerziell erwerbbare Magnesiumlegierung AZ31 ist hierbei für beide Einsatzgebiete geeignet. Die Anwendung von AZ31 wird in den genannten Bereichen durch ihre hohe Korrosionsneigung begrenzt. Ein Lösungsansatz stellt hierbei die Beschichtungen von AZ31 Werkstücken dar, wodurch der Korrosionswiderstand erhöht und gleichzeitig die physikalischen Eigenschaften beibehalten werden. Die Beschichtung von Magnesiumlegierungen

erweist sich hierbei jedoch als schwierig, da diese keine passivierende Oxidschichten ausbilden, wie dieses z. B. bei Aluminiumlegierungen der Fall ist.

In der Automobilindustrie werden Chrom-haltige Passivierungen eingesetzt, welche eine hervorragende Korrosionsinhibition mit Selbstheilungs-Effekt aufweisen. Bei der Ausheilung wird Cr(VI) als Zwischenstufe freigesetzt, welches als giftig und kanzerogen eingestuft wird. Als Alternative für die Chromat-haltigen Passivierungen werden Cer-haltige Beschichtungen gehandelt. Jedoch sind die bisherigen Abscheidungen auf Magnesiumlegierungen rissbehaftet und weisen eine niedrige Adhäsion zum Substrat auf. Hieraus ergibt sich der Bedarf nach einer geeigneten Abscheidungsmethode, die rissfreie und gut anhaftende Schichten erzeugt und zudem umweltfreundlich ist.

Im Bereich der biokompatiblen Beschichtungen von Implantaten bilden Calciumphosphate einen großen Forschungsbereich. Hierbei liegt der Fokus, je nach Anwendung des Implantates, auf HA oder dessen Präkursoren wie z. B. Ocp. Die Abscheidungen sind hierbei meist zweistufig, zeitaufwendig oder benötigen Komplexbildner. Die Unterscheidung der genannten Calciumphosphat-Spezies ist in der Literatur meist nur unzureichend beschrieben. Hieraus ergibt sich der Bedarf nach einem Abscheidungsprozess, der in einem Arbeitsgang gezielt HA oder Ocp aus Basischemikalien wie Phosphorsäure und einem Calciumsalz, z. B. Calciumnitrat, synthetisiert und gleichzeitig auf ein Substrat abscheidet. Zudem sollte eine vollständige Charakterisierung der Schichten stattfinden, um eine verlässliche Differenzierung der Spezies zu Erreichen.

Es ist bekannt, dass sich mit Hilfe von Hochleistungs-Ultraschall Reaktionsräume mit lokal- und zeitlich-begrenzten, ungewöhnlich hohen Temperaturen und Drücken generieren lassen. Hierdurch können Reaktionen beschleunigt und Abscheidungen von nanostrukturierten Materialien realisiert werden. Aus diesen Gründen könnte die Hochleistungs-Ultraschall-gestützte Abscheidung die Methode der Wahl zur Abscheidung von Cer-haltigen, HA- oder Ocp-Schichten auf AZ31 sein. Dieses soll in dieser Arbeit evaluiert werden.

2 Grundlagen der analytischen Methoden

2.1 Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie gekoppelt mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie

Bei der Feldemissions- Rasterelektronenmikroskopie (FE-REM) rastert ein fokussierter Primärelektronenstrahl, mit Energien von typischerweise 10 keV, über die Probenoberfläche. Hierdurch werden niedrig-energetische Sekundärelektronen und Augerelektronen von der Probe emittiert. Zusätzlich wird Röntgenstrahlung durch Elektronenvorgänge innerhalb der Probe und durch Rückstreuung von Elektronen generiert. Eine Übersicht der Primärstrahl-induzierten Emittierungen der Probe ist in Abb. 4 gezeigt. Mit Hilfe eines Elektronen- oder Röntgenstrahlen-Detektors können die detektierten Signale in ein optisches Bild mit hoher Vergrößerung der Probe umgewandelt werden. Hierbei kann die Vergrößerung durch Änderung der vom Primärstrahl abgerasterten Probenflächen gesteuert werden, wobei die Bildgröße stets konstant bleibt. Da die Emission von Sekundärelektronen sehr sensitiv zur Oberflächentopographie ist, kann durch deren Detektion ein topografisches Bild mit viel höherer Tiefeninformation und Vergrößerung erhalten werden, als bei der konventionellen optischen Mikroskopie. Die Oberflächen-Sensitivität der Sekundärelektronen liegt hierbei im Bereich von einigen hundert nm. [73]

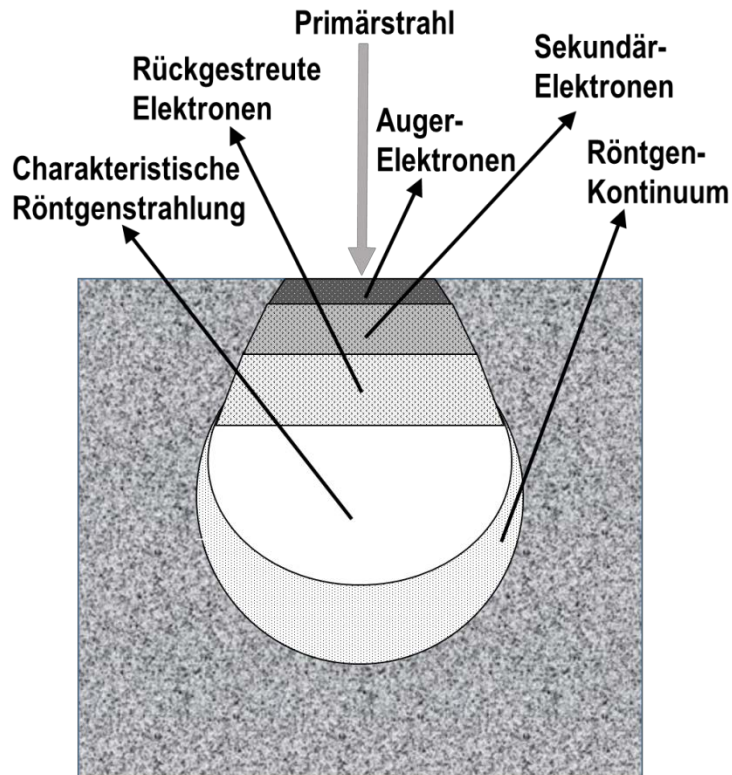


Abb. 4: Mögliche Primärstrahl-induzierte Emittierungen [74]

Bei Kopplung mit der energiedispersiven Mikroskopie Röntgenspektroskopie (EDX, energy dispersive X-ray spectroscopy) können zusätzlich Informationen zur Zusammensetzung der untersuchten Probe gewonnen werden.

Trifft ein Elektronenstrahl auf eine Oberfläche, so können Elektronen aus den inneren Schalen der Oberflächenatome geschlagen werden. Diese Fehlstelle wird durch Elektronen aus einer äußeren Schale besetzt. Da dieses Elektron höherenergetisch ist, findet ein Ladungsausgleich durch Emission von einem Röntgenphoton statt. Die entstehende Röntgenstrahlung ist hierbei elementspezifisch. [74]

Da die Röntgenstrahlen aus einer Probentiefe von $\sim 2 \mu\text{m}$ stammen, gibt die EDX eher Aufschluss über die Bulkzusammensetzung und nicht die Oberflächenzusammensetzung einer Probe. Hierbei ist zu beachten, dass die EDX nicht für Elemente geeignet sind, die im Periodensystem vor dem Kohlenstoff stehen. Des Weiteren ist die Sensitivität für Elemente, die leichter als Natrium sind, geringer. [73]

2.2 Röntgenbeugung

Werden Röntgenstrahlen in einen Kristall eingestrahlt, so können diese mit den Elektronen des Kristalls wechselwirken und aus ihrer Strahlungsrichtung abgelenkt, und demnach gebeugt werden. Da ein Kristall einen gleichmäßigen und wiederholenden Aufbau aufweist, wirkt dieser wie ein Beugungsgitter. Durch Auswertung der Beugungserscheinungen kann auf die Anordnung der Atome im Kristall zurückgeschlossen werden. Kristalline Substanzen können bei der Röntgenbeugung (X-ray diffraction, XRD) anhand ihres spezifischen Beugungsdiagramms identifiziert werden. [75]

Als Kristallstruktur wird die regelmäßige Verteilung der Atomkerne und Elektronen, wie er bei einem idealen Kristall vorliegt, bezeichnet. Hingegen spricht man von einer Idealstruktur des Kristalls, wenn von den Störungen der Kristallstruktur abstrahiert wird, wobei hierfür die unendliche Ausdehnung als Grundvoraussetzung gilt. Bekannte Grenzfälle des Idealkristalls sind die natürlich vorkommenden Kristalle, welche durch Symmetrieeigenschaften gekennzeichnet sind. Mindestens die Translationssymmetrie ist in jedem Idealkristall gegeben, es können jedoch auch noch mehr Symmetrieeigenschaften vorliegen. Grundlage für die geometrische Darstellung einer idealen Kristallstruktur als Gitter ist die Invarianz der Translation. [75]

2.3 Schwingungsspektroskopie

Der infrarote -Bereich (IR-Bereich) schließt im elektromagnetischen Spektrum am sichtbaren Bereich an und beginnt bei einer Wellenlänge λ von 750 nm bzw. einer Wellenzahl $\tilde{\nu}$ von $1.3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Die Umrechnung von Wellenlänge auf Wellenzahl bringt den Vorteil, dass diese direkt proportional zur Energie ist, eine höhere Wellenzahl hat somit eine höhere Energie. Der Zusammenhang zwischen Wellenzahl und Wellenlänge ist gegeben durch (8): [76]

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (8)$$

Werden Strahlungen des IR-Bereiches von einem Molekül absorbiert, so kann dieses zur Anregung von Molekülschwingen und -rotationen führen. Die Molekülschwingungen und -rotationen können entweder direkt als Absorptionen in der IR-Spektroskopie oder indirekt als Streustrahlung in der Raman-Spektroskopie detektiert werden. Üblicherweise beträgt der Bereich eines IR-Spektrums $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Da viele funktionelle Gruppen von organischen Molekülen charakteristische Schwingungen und dadurch spezifische Absorptionsbanden im Spektrum aufweisen, kann bei der Auswertung von Absorbanzspektren auf die funktionellen Gruppen zurück geschlossen werden. Hierbei ist zu beachten, dass sich die erfassten Molekülschwingungen lokal auf die funktionelle Gruppe beschränken und keine weitere Information über den Rest des Moleküls enthalten. [77]

Die Theorien des harmonischen und anharmonischen Oszillators beschreiben die Grundlagen für die Entstehung eines Schwingungsspektrums. Neben den Quantenbedingungen müssen sogenannte Auswahlregeln erfüllt sein, damit die Absorptionen nachweisbar sind. Die Auswahlregeln sind in den nachfolgenden Abschnitten erläutert, als Konsequenz ergibt sich, dass IR- und Raman-Spektroskopie komplementär sind und einander ergänzend eingesetzt werden können. [77]

2.3.1 Fourier-transformierte Infrarot-Spektroskopie in Reflexion

Bei der IR-Spektroskopie ist eine Wechselwirkung zwischen dem Dipolmoment des Moleküls und dem elastischen Vektor des Lichtes Voraussetzung für die Absorption von IR Licht. Für die IR-Spektroskopie muss die Auswahlregel erfüllt sein, dass das Dipolmoment sich von dem einem Extrem der Schwingung zum anderen Extrem der Schwingung ändert. [77]

Ein Fließschema über den Aufbau eines FT-IR-Spektrometers ist in Abb. 5 gezeigt. Ein Globar dient als Lichtquelle und wird in ein Interferometer eingekoppelt. Die Einführung des Interferometers zur simultanen Erfassung aller Frequenzen des IR-Spektrums führte zu enormen Zeiteinsparungen gegenüber den früheren Gitter-IR-Spektrometern. Das Interferometer wandelt hierbei die polyfrequente IR-Strahlung der Lichtquelle in ein Interferogramm um, welches eine Funktion der Zeit und nicht mehr der Frequenz ist. Die Strahlung nach Durchtritt der Probe wird mittels eines

Detektors registriert und das Interferogramm durch die Fourier-Transformation wieder in die normale Form eines Absorbanz-Spektrums, mit einer Frequenzdomäne, umgewandelt. [77]

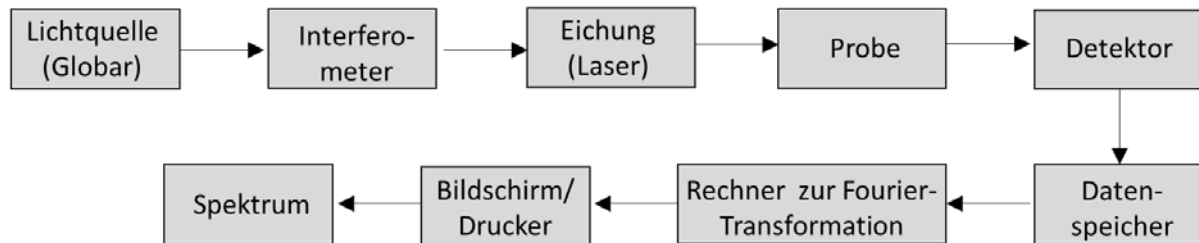


Abb. 5: Fließschema zum Aufbau eines FT-IR Spektrometers nach Zeeh. [77]

Bei dünnen Filmen auf metallischen Substraten kann die IR Spektroskopie in Reflexion-Absorption (FT-IRRAS) angewendet werden. Die Technik wurde zunächst von Francis und Ellison und später von Greenler beschrieben. Sie zeigten, dass es mittels einfacher Reflexions-Technik möglich war, ein Absorbanzspektrum einer auf Metall abgeschiedenen, organischen Monolage zu generieren. Hierbei war die Kopplung zwischen der IR-Strahlung und den adsorbieren Molekülen sowohl vom Einfallswinkel als auch von der Polarisierung der Strahlung abhängig. Die Einstrahlung von s-polarisierter (zur Einstrahlungsebene senkrechter) Strahlung führte durch die Phasenverschiebung von 180° zwischen der einstrahlenden und der reflektierten Komponente, zu keinen nennenswerten Wechselwirkungen mit den adsorbierten Molekülen. Bei der p-polarisierten (zur Einstrahlungsebenen parallelen) Strahlung hingegen findet theoretisch nur bei einem Einstrahlungswinkel von 0° eine vollständige Aufhebung der Wechselwirkungen statt, so dass immer ein von Null verschiedenes, elektrisches Feld senkrecht zur Oberfläche vorliegt, was in Abb. 6A skizziert ist. Somit können nur Vibrationen mit einem Dipolmoment parallel zur Oberfläche durch IR-Strahlung angeregt werden, wie in Abb. 6B verdeutlicht wird. Dieser Feldeffekt wird auch als Oberflächen Auswahlregel gezeichnet. [78]

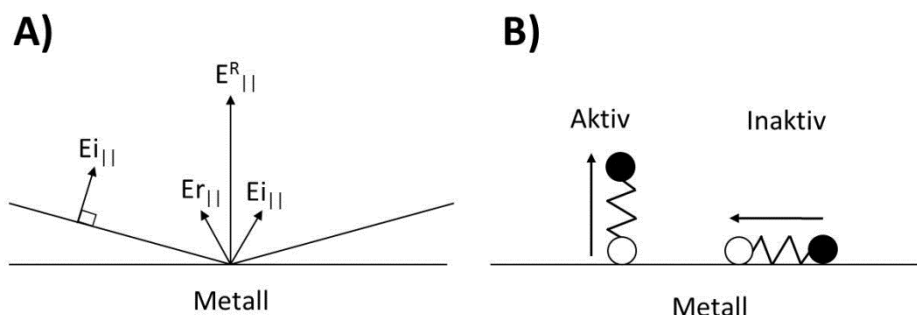


Abb. 6 (A,B): Schemata zur Verdeutlichung der IRRAS Technik nach Liedberg. [78] (A) Elektrisches Feld an einer Metalloberfläche bei einem hohen Einfallswinkel und der aktiven Komponenten ($E_{i||}$ und $E_{r||}$) der einfallenden IR-Strahlung. $E_{R||}$ ist das resultierende elektrische Feld senkrecht zur Metalloberfläche. (B) Zwei hypothetische Dipole, adsorbiert in verschiedenen Anordnungen auf der Metalloberfläche. Der Pfeil stellt die Richtung des Übergangsmoments dar.

2.3.2 Raman-Spektroskopie

Wird eine Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt, so kann das Licht in drei verschiedenen Arten austreten: als durchstrahlendes Licht, als gestreutes Licht mit gleichbleibender Frequenz des eingestrahnten Lichtes (Rayleigh-Streuung) oder als Streustrahlung mit einer Frequenzverteilung, hervorgerufen durch Absorption und Re-Emission gepaart mit Schwingungsanregung oder -löschung. Letztere genannte ist die inelastische Raman-Streuung, welche durch spektrale Zerlegung mit einem photoelektrischen Detektors erfasst werden kann. Die dazugehörige Schwingung lässt sich anhand der Differenz der Frequenzen des eingestrahlteten Licht und der detektierten Raman-Linie berechnen. Hierbei kann das Streulicht energieärmer oder energiereicher als das einstrahlende Licht sein, diese werden dann als anti-Stokes- bzw. Stokes-Linie bezeichnet. [77]

Im Gegensatz zur IR-Spektroskopie ist der Raman-Effekt detektierbar, wenn eine Wechselwirkung zwischen der Polarisierbarkeit des Moleküls und dem eingestrahnten Licht vorhanden ist. Als Polarisierbarkeit wird das Vermögen der Deformierbarkeit der Elektronenwolke um ein Atom oder Molekül bezeichnet. Des Weiteren unterscheidet sich ein Raman-Spektrum vom IR-Spektrum insofern, dass es ein Emissions-Spektrum ist. [77]

Der Aufbau eines klassischen Raman-Spektrometers ist in Abb. 7 skizziert. Laserlicht durchquert die Probe und wird am Spiegel *Sp1* reflektiert. Hierdurch wird die Intensität verdoppelt. Das Raman-Streulicht tritt quer zum durchstrahlenden Licht auf,

die Intensität wird ebenfalls durch einen Spiegel *Sp2* erhöht und mit einer Linse in den Eintrittsspalt *ES* fokussiert. Hiernach schließt die spektrale Zerlegung des Lichtes am Gitter an. Nach Durchlaufen des Austrittsspalt *AS* trifft das Licht gebündelt auf einen photoelektrischen Detektor. [77]

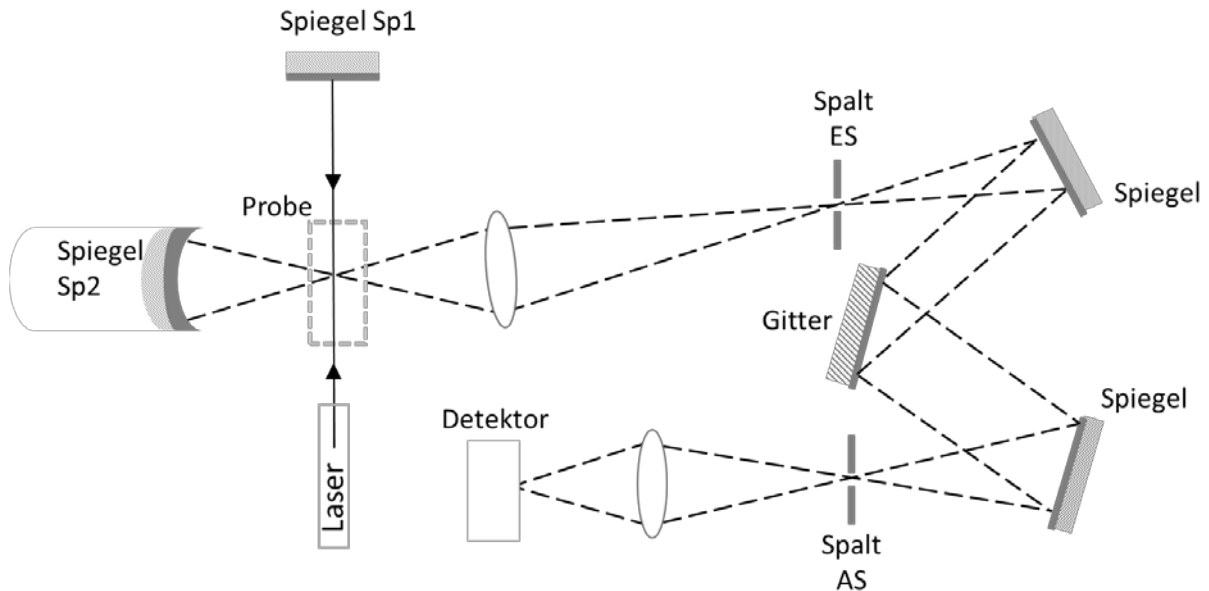


Abb. 7: Skizzierung des Aufbaues eines klassischen Raman-Spektrometers nach Zehe.[77] Es ist zu beachten, dass der dargestellte Lichtpfad allein der des Streulichtes repräsentiert.

2.4 Röntgenphotoelektronen Spektroskopie

Bei der Röntgenphotoelektronen Spektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) wird eine bestimmte Form der Photoemission betrachtet: das Herausschlagen eines Elektrons aus einem Kernniveau durch ein Röntgenphoton mit der Energie $h\nu$. Die Energie des emittierten Photoelektrons wird mittels eines Elektronen Spektrometers untersucht. Ein Röntgenstrahlungs-induziertes Photoelektronenspektrum, XPS-Spektrum, ist die Auftragung der Intensität gegen die Elektronenenergie. Die Menge der kinetische Energie (E_K) des Elektrons wird als Messgröße vom Spektrometer bestimmt, wobei diese von der Photonenenergie der Röntgenstrahlen abhängt und somit keine intrinsische Materialeigenschaft ist. Die Bindungsenergie des Elektrons (E_B) ist die spezifische Kenngröße des Elektrons. Der Zusammenhang der Parameter eines XPS Experiments ist gegeben durch:

$$E_B = h\nu - E_K - W \quad (9)$$

Wobei W eine Spektrometer-abhängige Arbeitsgröße darstellt. Da die Größen der rechten Seite der Gleichung bekannt oder messbar sind, kann die Bindungsenergie berechnet werden.

Die Abb. 8 skizziert den Vorgang einer Photoemission. Hierbei wird das 1s Elektron aus der K Schale eines Atoms herausgeschlagen. Die elektronische Struktur eines Elementes kann im Photoelektronen-Spektrum genau abbildet werden, da alle Elektronen mit einer Bindungsenergie niedriger als die der Photoelektronen-Energie im Spektrum enthalten sind. Die Elektronen, die angeregt werden und ohne Energieverlust ausgestoßen werden, tragen zu den charakteristischen Banden im Spektrum bei. Elektronen, die einen inelastischen Stoß erfahren und damit Energie verlieren, tragen zum Hintergrund eines Spektrums bei. Sobald ein Photoelektron emittiert wurde, muss das ionisierte Atom in irgendeiner Form relaxieren. Dies kann mittels der Emission eines Photoelektrons erfolgen, welche als Röntgenfluoreszenz bezeichnet wird. Der Ausstoß eines Auger-Elektrons ist eine weitere Art der Relaxation. [79]

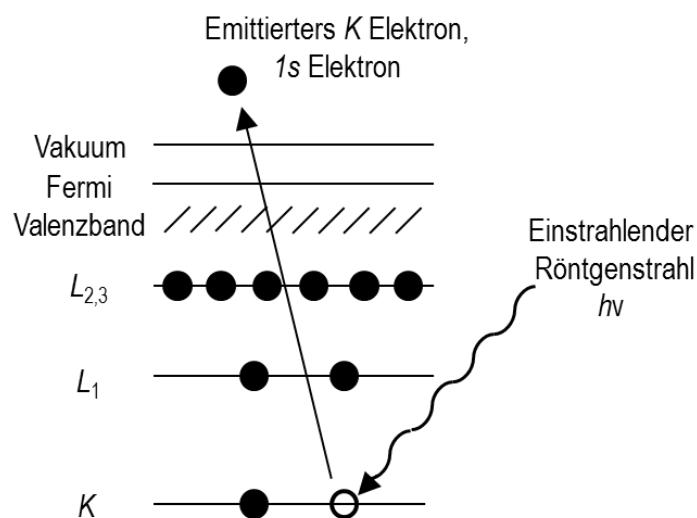


Abb. 8: Schematische Zeichnung eines XPS-Prozesses nach Watts und Wolstenholme [79], bei dem die Photoionisation eines Atoms durch Herausschlagen eines 1s Elektrons stattfindet.

2.5 Elektrochemische Impedanz Spektroskopie

Der Versuchsaufbau bei der Elektrochemischen Impedanz Spektroskopie (EIS) besteht aus einer elektrochemischen Zelle, einem Frequenz-Generator, einem Analysator der Frequenz-Antwort (Frequency-Response-Analyzer, FRA) sowie einem PC zur Datenauswertung. Das Elektrodenpotential wird standardmäßig über einen Potentiostaten geregelt. Der FRA kann hierbei sowohl den realen als auch den imaginären Teil der komplexen Impedanz messen.

Zur Auswertung der Wechselstrom Schaltkreise wurden komplexe Zahlen eingeführt. Hierbei besteht eine komplexe Zahl z aus den Komponenten a , b und j , wobei $j=\sqrt{-1}$ ist: [80]

$$z = a + j \cdot b \quad (10)$$

Die Komponente a stellt hierbei den Realteil und b den Imaginärteil der komplexen Zahl z dar. Eine komplexe Zahl lässt sich in einer komplexen Ebene darstellen. Mit der Auftragung des Realteils als Abszisse und dem Imaginärteil b in der Ordinate ergibt sich nach [80]

$$|z| = (a^2 + b^2)^{1/2} \quad (11)$$

Dass $|z|$ der Abstand zwischen dem Ursprung und dem Punkt z ist. Aus diesem Grund wird $|z|$ auch als Modul von z bezeichnet. [80]

Die Wechselspannung eines Wechselspannungssignals lässt sich als Sinuskurve darstellen: [80]

$$E = E_0 \cdot e^{j \cdot \omega \cdot t} \quad (12)$$

mit E_0 als Amplitude der Spannung, t der Zeit und ω der Kreisfrequenz. Für die Kreisfrequenz gilt $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$, wobei f die Frequenz des Wechselspannungssignals darstellt. Daran angelehnt, kann auch die Stromstärke als komplexe Form dargestellt werden: [80]

$$I = I_0 \cdot e^{j \cdot \delta \cdot (t-s)} \quad (13)$$

Wobei δ den Phasenwinkel darstellt. Da die Spannung und die Stromstärke als komplexe Zahlen darstellbar sind, kann auch die Impedanz Z als komplexe Zahl dargestellt werden: [80]

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega, t)}{I(\delta, t)} \quad (14)$$

Die Impedanz eines Widerstands R ist hierbei gleich dem Widerstand: [80]

$$Z_R = R \quad (15)$$

Für einen Kondensator gilt als komplexe Darstellung: [80]

$$Z_C = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C} \quad (16)$$

Wobei C die Kapazität darstellt. Die Messergebnisse können als Bode –Auftragung dargestellt werden, ein Beispiel dafür ist in Abb. 9 gezeigt. Hierbei wird die doppelt logarithmische Auftragung gewählt und der $\log |Z|$ gegen $\log \omega$ aufgetragen. [80]

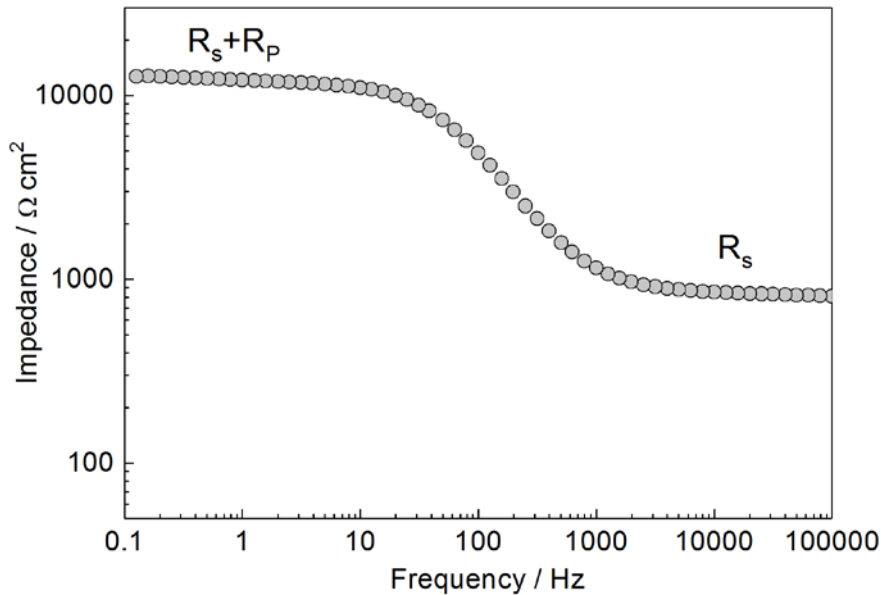


Abb. 9: Beispiel für eine Bode-Auftragung, nach McCafferty. [80]

Das Ersatzschaltkreisbild für die Grenzfläche Metall/Elektrolyt ist in Abb. 10 dargestellt. Es besteht aus der Doppelschichtkapazität C_{dl} , welche parallel mit dem Polarisationswiderstand R_p geschaltet ist. In Serie dazu geschaltet ist der Elektrolytwiderstand R_s , welcher zwischen der elektrischen Doppelschicht und der Spitze der Referenzelektrode herrscht. Der Bode Auftragung nach, sind die Widerstände horizontal ablesbar, während der Wert der Kapazität als abgeschrägte Linien erkennbar sind. [80]

Für die Korrosionsrate i_{corr} gilt: [80]

$$i_{corr} = \frac{1}{2.302 \cdot R_p \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{|b_c|} \right)} \quad (17)$$

mit der anodischen und der kathodischen Steigung aus einer Tafelauftragung b_a und b_c . Aus der Bode-Auftragung lässt sich somit die Korrosionsinhibition abschätzen, da der gesamte Term kleiner wird, je größer R_p ist. [80]

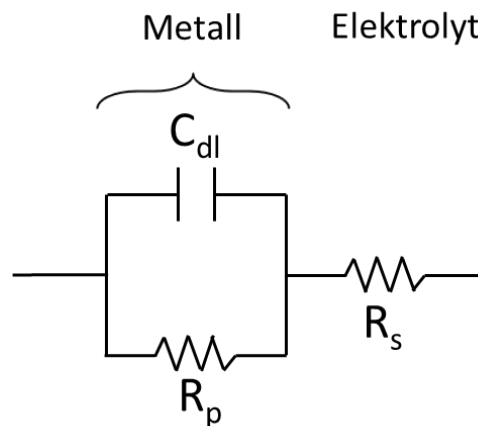


Abb. 10: Ersatzschaltkreisbild für die Grenzfläche Metall/Elektrolyt. Mit C_{dl} der Doppelschichtkapazität, R_p dem Polarisationswiderstand und R_s dem Elektrolytwiderstand. [80]

2.6 Adhäsionsprüfung

Die Adhäsion bezeichnet das Phänomenen, wodurch ein Adhäsiv die Belastung vom Klebeteil zur Klebefläche übertragen kann. Um die Adhäsion beschreiben zu können, muss zunächst die Oberflächenenergie γ betrachtet werden.

Nach Fowler und Guggenheim hängt γ von der attraktiven Lennard-Jones Konstante A , dem Gleichgewichtsabstand r_0 und der Moleküldichte n ab: [81]

$$\gamma = \frac{\pi n^2 A}{32 r_0^2} \quad (18)$$

Die Adhäsionskraft F_{adh} im JKR-Modell, benannt nach Johnson, Kendall und Roberts, ist für zwei sphärische Partikel wie folgt definiert: [82]

$$F_{adh} = \frac{3 \cdot \pi}{2} W_{adh} \cdot R^* \quad (19)$$

mit der Adhäsionsarbeit W_{adh} und dem reduzierten Radius R^* . R^* ist wiederum gegeben durch: [82]

$$R^* = \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2} \quad (20)$$

mit den Radien der Partikel R_1 und R_2 . W_{adh} ist hierbei durch die Oberflächenenergie der Festkörper γ_s gegeben [82]:

$$W_{adh} = 2 \cdot \gamma_s \quad (21)$$

die Formel (19) kann somit umgeschrieben werden zu [82]:

$$F_{adh} = 3 \cdot \pi \cdot 2 \cdot \gamma_s \cdot R^* \quad (22)$$

Da in Adhäsionsexperimenten sowohl plastische als auch elastische Arbeit geleistet wird, wird γ_s als „effektive“ Oberflächenenergie bezeichnet, die neben der Oberflächenenergie auch einen Teil der Oberflächenspannung beinhaltet. [82]

2.6.1 90°-Schälkraftprüfung

Schältests gehören zu den Spaltversuchen. Bei der 90°-Schälkraftprüfung wird ein flexibles Klebeteil mit Hilfe eines Adhäsives mit einem starren Klebeteil verklebt und das flexible Klebeteil in einem Winkel von 90° relativ zum starren Klebeteil abgezogen. Eine Skizzierung des Versuchsaufbaus und der dabei wirkenden Kräfte ist in Abb. 11 gezeigt. Die Schälkraftprüfung ist hierbei ein sehr sensibles Verfahren zur Prüfung des Adhäsiv. Dieses kommt dadurch zustande, da die Belastung B und der Biegemoment M_B im Moment der Belastung am Verklebungsende nur auf eine geringe Fläche mit dem Adhäsiv am Verklebungsende reagiert, wodurch hohe lokale Spannung entsteht. Bereits geringe Modifikationen der Adhäsiv-Struktur, wie z. B. die Zugabe einer zweiten Elastomer-Komponente, können hierbei die Schälkraft erheblich erhöhen, welche hingegen nur geringe Änderungen in den Ergebnissen von Scherversuchen bewirken würden. [83]

Im Vergleich zu Scherversuchen wirken die Kräfte beim Schälkraftversuchen im Moment der Belastung nicht auf eine Fläche, sondern streng genommen einer Linie,

während die anderen Bereiche des Adhäsives zu dem Zeitpunkt keiner Spannung ausgesetzt sind. Aus diesem Grund wird die gemessene Kraft als Schälwiderstand in der Einheit Kraft pro Linie, wie z. B. N/cm angegeben. [84]

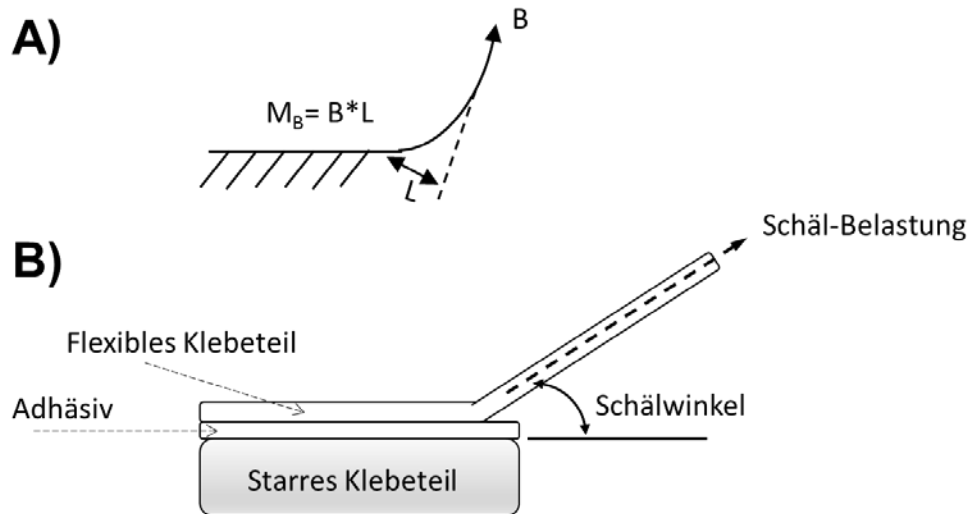


Abb. 11 (A,B): Schematische Darstellung des 90°-Schälkrafttests nach Crocombe und Adams. [83] (A) Kraftdiagramm und (B) Aufbau eines 90° Schälkrafttests.

2.6.2 Zugfestigkeitsprüfung

Bei einer typischen Zugfestigkeitsprüfung werden zwei Metall-Stäbe Stirn an Stirn mit dem zu prüfenden Adhäsiv verbunden. Nach der Aushärtezeit werden die Zugproben axial unter Spannung gesetzt. Der Nachteil dieser Methode ist, dass eine gemittelte Beanspruchung als Ergebnis ausgegeben wird, die aktuelle Belastung an der Adhäsionsschicht jedoch nicht gleichförmig auf die Fläche des Adhäsives verteilt wird, sondern an den Rändern stärker ausfällt. [85]

Eine Variation der Zugfestigkeitsprüfung ist in Abb. 12 gezeigt. Hierbei wird ein Bolzen verwendet, welcher an eine Oberfläche verklebt wird. Der Bolzen ist hierbei so gestaltet, dass ein Regler an dessen Rückseite angebracht und eine Zugkraft zwischen dem Bolzen und der Probenoberfläche angelegt werden können. Mit Hilfe dieses Tests lässt sich auch die Adhäsion zwischen einer Beschichtung und einem Substrat bestimmen. Voraussetzung hierfür ist, dass das Adhäsiv sowohl am Bolzen als auch der Beschichtung gut anhaftet. [85]

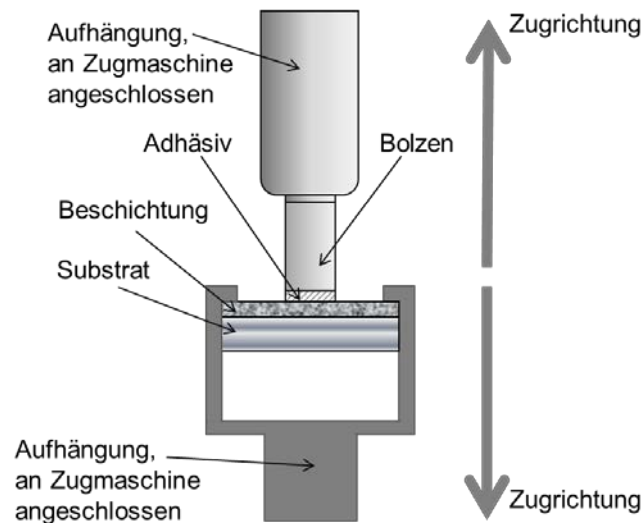


Abb. 12: Schematischer Aufbau einer Zugfestigkeitsprüfung zur Bestimmung der Adhäsion zwischen einer Beschichtung und einem Substrat.

2.7 Untersuchung der Zytotoxizität

Die Überprüfung der Zytotoxizität ist ein entscheidender Indikator, um die Biokompatibilität von Legierungen zu bestimmen. Theoretisch gibt es kein Metall, welches in unbegrenzten Mengen vom menschlichen Körper ohne toxische Auswirkungen aufgenommen werden kann. Die Biokompatibilität einer Legierung wird durch die Menge der freigesetzten Elemente bestimmt, welche wiederum von der Korrosionsgeschwindigkeit der Legierung in der einzusetzenden Umgebung abhängt. Auch wenn Magnesium im menschlichen Körper als biokompatibel gilt, kann eine Konzentration von mehr als 1.05 mmol/L zu Muskellähmung, Absenkung des Blutdruckes (Hypotonie) und Atemnot führen. Zwar existieren Richtwerttabellen, die die erlaubte täglich Einnahmemenge der unterschiedlichen Metalle aufführen, diese können sich jedoch von den toxischen Grenzwerten von biodegradierbaren Implantaten unterscheiden. Vielmehr muss bei der Bestimmung der toxischen Grenzwerte auf den Einsatzort des Implantates, den Abbau- und Transportweg der Korrosionsprodukte sowie die Mechanismen, die die Korrosionsprodukte unterlaufen können, geachtet werden. Nach der DIN ISO 10993-5 von 2009 gilt eine Verringerung der Viabilität von $\geq 30\%$ als Zytotoxisch. In Untersuchungsreihen nach der ISO 10993-5 wurde gezeigt, dass reines Magnesium sowie Mg-3Ca und Mg-(3, 4)Sr Legierungen einen zytotoxischen Effekt auf L929 und MG63 Zellen haben,

obgleich Magnesium und Calcium als biokompatible Elemente gelten und die höchsten täglichen Einnahmemengen aufweisen. Dieses Ergebnis kann, neben den Toleranzen der verschiedenen Zelllinien, auf die Korrosionsgeschwindigkeit der getesteten Legierungen zurückgeführt werden. Die Korrosion von Magnesium (-Legierungen) führt zu einer Änderung des pH-Wertes und der Ionenkonzentration, welches sich negativ auf die Zellviabilität auswirkt. In weiteren Untersuchungen mit reinem Magnesium unterschiedlicher Korrosionsgeschwindigkeiten konnte gezeigt werden, dass die Korrosionsgeschwindigkeit wesentlichen Einfluss auf die Zellviabilität, sowie die Zellanhaftung und die Zellausbreitung hat. [13]

3 Experimentelles

3.1 Materialien und Chemikalien

Als Substrat wurde die Magnesiumknetlegierung AZ31 (MgF Magnesium Flachprodukte GmbH, Freiberg, Deutschland) verwendet.

Alle nachfolgend genannten Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Ethanol (p.a.), Aluminiumnitrat Nonahydrat (p.a.), Citronensäure Monohydrat ($\geq 99.5\%$, p.a.), Glycolsäure (70% in wässriger Lösung), Natriumhydroxid (p.a.), ortho-Phosphorsäure (85%, p.a.), Calciumnitrat (p.a.), Natriumsulfat (p.a.), Kaliumchlorid (p.a.), di-Kaliumhydrogen-phosphat-Trihydrat (p.a.), Magnesiumchlorid-Hexahydrat (p.a.) und Calciumchlorid (p.a.) wurden von Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland geliefert. Von VWR International BVBA, Leuven, Belgien wurden Natriumchlorid (p.a.), Natriumhydrogencarbonat (p.a.) und Natriumcarbonat (p.a.) bezogen. Weitere genutzte Chemikalien waren Cer(III)-nitrate Hexahydrat (99%, Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland), Natriumhydroxid (0.1 M, Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland) und 2-(4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl)-ethansulfonsäure (HEPES free Acid, High Purity, Amresco, Ohio, USA).

Reinstwasser wurde über Filterung des Systems SG Ultra Clear UV Plus (Evoqua Water Technologies, Günzburg, Deutschland) erhalten.

3.2 Substratvorbehandlung

Das Substrat wurde standardmäßig in Probengrößen von 1x2 cm, für die XPS-Untersuchungen und Zytotoxizitätstest jedoch in 1x1 cm geschnitten. Die Substratvorbehandlung erfolgte nach Wiesener. [86] Die Probenstücke wurden sukzessiv mit SiC Schleifpapier (Körnung P240, P600, P1000, P2500, und P4000) poliert, bis sie spiegelblank waren. Anschließend wurden sie mit Reinstwasser abgespült, mit einem Ethanol-getränktem Wattebausch abgerieben und für 10 min in Ethanol in einem Ultraschallbad gereinigt (Ultrasonic Cleaner, 45 kHz, 120 W, VWR International GmbH, Darmstadt, Deutschland). Die Trocknung fand im Reinstluftstrom statt.

Das Beizen wurde in Anlehnung an Bender durchgeführt. [87] Die Probenstücke wurden 30 s in eine gerührte, sauren Lösung (Glykolsäure, Aluminiumnitrat und Zitronensäure) getaucht, mittels Reinstwasser abgespült und zur Neutralisation und Aktivierung für 30 s in gerührte Natronlauge (4 mol/L) getaucht. Abschließend wurde die Probe mit Reinstwasser abgespült und im Reinstluftstrom getrocknet.

3.3 Sonochemische Schichtabscheidung

Die Zusammensetzung der Reaktionslösungen und Abscheideparameter der verschiedenen Abscheidungen sind in Tab. 2 gelistet. Für die Schichtabscheidungen wurde das Substrat in einem festen Abstand zur Sonotrode fixiert. Nach Einfüllen der Reaktionslösung wurde die Beschallung mit dem Homogenisator UIP 1000 hd mit angeschlossenen Booster und Titan-Sonotrode mit einem Durchmesser von 2.2 cm (Hielscher Ultrasonics, Teltow, Deutschland) gestartet. Die Arbeitsfrequenz betrug hierbei ca. 20 kHz. Abschließend wurde die Probe mit Reinstwasser abgespült und im Reinstluftstrom getrocknet.

Tab. 2: Übersicht der Zusammensetzung der Reaktionslösungen und zugehöriger Parameter der US-Abscheidungen.

	Proben- bezeich- nung	US- Zeit [min]	Zusammensetzung der Reaktionslösung	Sonotroden- Abstand [cm]	US- Leistung [W/cm ²]
Ceroxid- schichten	US _{H₂O}	2	Ce(NO ₃) ₃ (0.05 mol/L) in Reinstwasser	3	32
	US _{EtOH}	2	Ce(NO ₃) ₃ (0.05 mol/L) in Reinstwasser mit 10vol % EtOH	3	32
Cer- und Phosphat- haltige Schichten	US _{3CeP}	3	150g Lösung aus Ce(NO ₃) ₃ (0.02 mol/L) und Citronensäure (0.04 mol/L)	3	22
	US _{4CeP}	4	in Reinstwasser mit 10 vol % EtOH, Zugabe von 2 mL H ₃ PO ₄ (~8.4%) Verhältnis Ce: Cit: P: 1:2:1		
Calcium- phosphat- schichten	US _{2CaP}	2	150g Lösung aus Ca(NO ₃) ₂ (0.14 mol/L) und	2	49
	US _{5CaP}	5	<i>ortho</i> -H ₃ PO ₄ (0.042 mol/L)		
	US _{10CaP}	10	Zugabe von 0.8 mL NaOH (50 wt%) Verhältnis Ca: P : 3.34:1		

3.4 Geräte und Messeinstellungen

3.4.1 Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie mit fokussiertem Ionenstrahl und energiedispersiver Röntgenspektroskopie

Die FE-REM und EDX Messungen wurden an einem NEON40 FE-REM ausgestattet mit einer Ga Focused-Ion-Beam (FIB) Säule (Carl Zeiss SMT AG, Oberkochen, Germany) durchgeführt. Für die FIB-Schnitte wurden die Proben um einen Winkel von 36° geneigt. Für die Bestimmung der Schichtdicke wurde die integrierte Neigungskorrektur der Zeiss Software benutzt.

3.4.2 Ionenpolierer

Für die Generierung von Querschliffen wurde das Ionenstrahlätzsystem Leica EM TIC 3X (Leica Microsystems, Wetzlar, Deutschland) verwendet. Zur Minimierung von Sputtereffekten wurde vor dem Mikroätzen ein Deckglas auf die Oberfläche aufgeklebt.

3.4.3 Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie

Für die FT-IRRAS Messungen wurde ein Vertex 70 Spektrometer mit angeschlossenem Hyperion 1000 Mikroskop (Bruker Corporation, Billerica, USA) verwendet. Die Spektren wurden mit einem 4x Objektiv in 90° Reflexion aufgenommen, für ein besserer Signal-/Rausch-Verhältnis wurden pro Spektrum 256 individuelle Spektren aufgenommen und gemittelt. Die Spektrale-Auflösung lag bei 4 cm^{-1} . Für die Analyse wurde die OPUS Software (Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Deutschland) genutzt, wobei ein Goldspiegel als Referenz diente.

3.4.4 Raman-Spektroskopie

Die Raman Spektren wurden an einem Dispersiven Spektrometer InVia mit einem Leica DM 2500M Mikroskop (Renishaw, Gloucestershire, UK) unter Anregung mit einem 632.8 nm HeNe Laser aufgenommen. Es wurde ein 50x Objektiv verwendet, die Aufnahmedauer pro Spektrum betrug 10 s. Für die Auswertung wurde die zugehörige WiRE-Software verwendet.

3.4.5 Röntgenphotoelektronen Spektroskopie

Die XPS Messungen wurden an einem Omicron ESCA+ System (Omicron NanoTechnology GmbH, Deutschland) bei einem Basisdruck von $<5 \cdot 10^{-10}$ mbar durchgeführt. Das System war mit einem hemisphärischen Energie-Analysator ausgestattet, die Elementspektren wurden bei einer Pass Energie von 25 keV aufgenommen. Die Anregung der Photoelektronen wurde mit einer monochromatischen Al K α (1486.7 eV) Röntgenquelle mit einem Spot-Durchmesser von 600 μm durchgeführt. Der Winkel zur Detektion der Photoelektronen betrug 60° zur Oberflächenebene. Die Informationstiefe betrug etwa 2 nm. Für eine interne Kalibrierung der Spektren wurde der C1s Peak auf eine Bindungsenergie von BE= 285.0 eV gesetzt. Für die Auswertung der Daten wurde das Programm Casa-XPS (Casa Software Ltd, Japan) genutzt. Für die Quantifizierung der XPS Daten wurden die Peaks unter Berücksichtigung der relativen Sensitivitätsfaktoren der Elemente und der Hintergrundkorrektur integriert.

3.4.6 Röntgenbeugung

Die XRD Messungen wurden an einem D8 Advance Diffraktometer (Bruker-AXS, Madison, USA) ausgestattet mit einem Optischen Positionssensor (position sensitive detector, PSD) unter Cu-K α Strahlung ($\lambda=1.5418$ Å) durchgeführt. Die Proben wurden jeweils in θ – 2θ Geometrie im Bereich von 5 ° - 60 ° vermessen.

3.4.7 Elektrochemische Impedanz Spektroskopie

Die EIS Messungen wurden in verschiedenen Elektrolyten durchgeführt.

Für die Messungen der Cer- und Cerphosphat-haltigen Proben wurde eine wässrige 0.05 M NaCl-Lösung oder eine wässrige 0.05 M NaCl-Lösung bei pH=10 verwendet, wobei der pH-Wert mit Hilfe von NaOH eingestellt wurde. Der Versuchsaufbau bestand aus einer Aufsatzzelle mit 0.5 oder 1.0 cm Durchmesser. Die Elektroden wurden in klassischer Dreielektrodenanordnung geschaltet, mit einer Ag/AgCl-Referenzelektrode REF201 Red Rod (Radiometer Analytical, Lyon, Frankreich), einem Platin-Draht als Gegenelektrode und der Probe als Arbeitselektrode. Die Messungen fanden bei Raumtemperatur statt.

Für die Messungen der Calciumphosphat-haltigen Proben wurde *m*-SBF verwendet, welches nach Oyane [88] angesetzt wurde. Die Messungen wurden bei 37°C durchgeführt, als Referenzelektrode wurde eine Ag/AgCl-Referenzelektrode REF201 Red Rod (Radiometer Analytical, Lyon, Frankreich) und als Gegenelektrode ein Graphitstab genutzt.

Für die Messungen nach Immersion im Elektrolyten wurden die Proben mit Reinstwasser abgespült, wobei nicht-anhaftenden Korrosionsprodukte abgespült wurden. Die Proben wurden daraufhin im Reinstluftstrom getrocknet.

3.4.8 Haftungsprüfungen

Für die 90°-Schälkraftprüfung (Peel-Test) wurde ein Adhäsiv auf Epoxid-Basis gewählt. Das Adhäsiv bestand aus einer Mischung von Bisphenol-A-diglycidether, Epoxy Resin DER 736 und dem Polyetheramin Jeffamin® (Huntsman Corporation, The Woodlands, USA). Optional wurden die Proben vor dem Aufbringen des Adhäsivs in Polyacrylsäure (PAA) oder Aminopropylphosphonsäure (APPA) eingelegt. Nach Aufbringen des Adhäsiv auf die Proben wurde dieser für 2 h bei 130°C ausgehärtet. Anschließend wurden die Proben in feuchter Atmosphäre bei 100 % rF für 24 h vorausgelagert, wonach die 90° Schälprüfung bei feuchter Atmosphäre durchgeführt wurde. Die Abzugsgeschwindigkeit betrug 1 mm/s. Die Prüfungen wurden jeweils dreifach durchgeführt.

Die Zugfestigkeitsprüfung wurde mit Hilfe einer Z030 Materialprüfmaschine (Zwick, Deutschland) durchgeführt. Hierfür wurden die Proben mittels eines Epoxid-Klebers Araldite 2011 (Huntsman Corporation, Salt Lake City, USA) an einen Titan-Bolzen verklebt und über Nacht ausgehärtet. Die Zugprüfung wurde für einen Probensatz jeweils 6-Fach bei einer Zuggeschwindigkeit von 1 mm/min bis zum Bruch durchgeführt.

3.4.9 Zytokompatibilitätstest

Der Zytokompatibilitätstest wurde nach ISO 10993-5 Prüfung auf *In-vitro*-Zytotoxizität durchgeführt. Hierfür wurden, nach Einverständniserklärung, humane Stammzellen (hMSC) aus dem Hüftgelenkskopf nach Hüftendoprothetik gemäß Schneider *et al.* extrahiert. [89] Die unbeschichteten Rückseiten der Proben wurden jeweils mit einem Zellkultur-kompatiblen Lack versiegelt, um unerwünschte Beeinflussungen durch das Substrat AZ31 vorzubeugen. Auf den zu untersuchenden Oberflächen von $\text{US}_{2\text{CaP}}$, $\text{US}_{5\text{CaP}}$, $\text{US}_{10\text{CaP}}$ und einer unbeschichteten AZ31 Referenz wurden 5000 MSC/cm² in einem hMSC Medium gesetzt (Mesenpan, PAN Biotech, Aidenbach, Deutschland), welches zusätzlich mit 2 % fötalem Kälberserum (FCS, PAN Biotech, Aidenbach, Deutschland) und 1 % Penicillin/Streptomycin (Gibco, Invitrogen, CA, USA) angereichert wurde. Die Inkubation fand für 24 h bei 37 °C, 90 % rF und 5 % CO₂ Sättigung statt. Hiernach wurden die Proben entnommen und die anhaftenden Zellen wurden zur Einfärbung der lebenden und der toten Zelle mit einer Lösung aus 0.083 mg/mL Propidiumiodid (PI, P4170-10116, Sigma-Aldrich, USA) und 0.083 mg/mL Fluorescinediacetat (FDA, F7378-10G, Sigma-Aldrich, USA) in Ringerlösung behandelt. Anschließend wurden umgehend Bilder der eingefärbten Proben aufgenommen. Pro Probe wurden fünf separate Stellen analysiert und der prozentuale Anteil der lebenden und toten Zellen berechnet. Alle Experimente wurden Dreifach durchgeführt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Sonochemische Abscheidung von Ceroxid-Beschichtungen

4.1.1 Problemstellung und methodischer Ansatz

Die Verwendung von Magnesiumlegierungen ist durch deren hohe Korrosionsneigung limitiert. Ein Lösungsansatz stellt die Beschichtung der Legierungen mit einer korrosionshemmenden Schicht dar. Selbstheilende Schichten haben den weiteren Vorteil, dass diese auftretende Defekte durch einen trigger-gesteuerten Mechanismus verschließen können. Selbstheilende, anorganische Korrosionsschichten sind überwiegend Chromat-haltig und setzen bei der Defektausheilung Cr(VI) als Zwischenstufe frei, welches als giftig und kanzerogen eingestuft wurde [90].

Ceroxidschichten stellen eine mögliche Alternative zu Chromatschichten dar. Diese können einerseits als Barrierschicht fungieren. Andererseits können sie durch ihre poröse Morphologie einen aktiven Korrosionsinhibitor einlagern, welcher im Schadensfall freigesetzt werden kann, um einen Defekt auszuheilen.

Die in der Literatur beschriebenen Ceroxid-Konversionsschichten auf Magnesiumlegierungen sind rissbehaftet und weisen eine schlechte Anhaftung zum Substrat auf. [91–93] Auch der Wechsel des Mediums von Wasser zum Ethanol führte zu keiner Verbesserung. [63] Das Vorliegen einer geschlossenen Deckschicht als Barrierschicht ist jedoch im Falle von Magnesiumlegierungen von essentieller Bedeutung für die Korrosionsinhibition.

Für die Aluminiumlegierungen AA2024 wurde von Skorb et. al ein ultraschall-gestützter Prozess zur Abscheidung von Ceroxidschichten vorgestellt. Hierbei erwies sich die Behandlung mit Ultraschall mit hoher Leistung als effektiv, da dieser zur Ausbildung eines Ce/Al-Nanonetzwerkes führte, bei der eine Aluminiumoxidschicht gebildet wurde, die von einer 20 nm dicken Ceroxidschicht bedeckt war. Die Ceroxidschicht wies hierbei eine gute Anhaftung zum Substrat auf und dem Ce/Al-Nanonetzwerk konnte eine Steigerung der Korrosionsinhibition nachgewiesen werden. [66]

Die simple Übertragung dieser Ergebnisse auf eine Magnesiumlegierung ist nicht möglich, da Magnesium eine niedrigere Schmelztemperatur als Aluminium aufweist und sensibler auf Ultraschall reagiert. [94] Des Weiteren wirkt Aluminiumoxid auf Aluminium als Passivschicht, Magnesiumoxid weist diese Fähigkeit auf einem Magnesiumsubstrat nicht auf. [5]

Das Ziel der vorliegenden Studien war es, mittels Ultraschall eine poröse und Cerkhaltige Deckschicht auf der Magnesiumlegierung AZ31 abzuscheiden. Diese rissfreie Deckschicht soll eine gute Anhaftung an das Substrat aufweisen und als Barrierschicht fungieren, um die Korrosionsneigung von AZ31 verringern. Zusätzlich soll die Schicht als Haftvermittler wirken, so dass die Adhäsion von AZ31 zu organischen Schichten verbessert wird, welches einen Vorteil in der weiteren Verarbeitung darstellt. Als Edukte sollen zudem nur nicht-toxische Chemikalien eingesetzt werden.

4.1.2 Film Morphologie

Die mit FE-REM aufgenommenen Bilder der Substratoberfläche direkt nach der Vorbehandlung und der Oberflächen der Proben US_{H_2O} und US_{EtOH} sind in Abb. 13 dargestellt. Wie in Abb. 13A zu sehen ist, ist der Abtrag mit der eingesetzten Beize homogen: die Korngrenzen sind freigelegt und Körner mit einigen Mikrometern Größe sind erkennbar. Nach der US-Behandlung weist die Oberfläche von US_{H_2O} eine teilweise gebrochene poröse Struktur auf und es sind überlagerte Fasern erkennbar (s. Abb. 13B und D). Die Oberfläche von US_{EtOH} ist in Abb. 13C und E gezeigt. Sie ist im Vergleich dazu noch poröser und weist keine Risse auf. Die gezeigten Strukturen ähneln denen von CeCCs (Cerium Conversion Coatings) [92], jedoch sind die hier abgeschiedenen Schichten im Vergleich dazu deutlich rissvermindert bzw. gänzlich rissfrei. Dieses kann auf mehrere Faktoren zurückgeführt werden. So werden bei der sonochemischen Abscheidung Radikale gebildet [61], die zusätzlich zur Schichtbildung beitragen können. Weiterhin führt die Ultraschall-Behandlung zu Kavitationen, welche zum einen lokal zu höheren Temperaturen führen und somit die Schichtbildung beschleunigen können. Zum anderen können die Kavitationen implodieren und durch den entstehenden Berstdruck die Schicht kompaktieren, so dass keine Einschlüsse vorhanden sind,

welche bei der Trocknung zu Spannungsrissen führen könnten. Bei den US_{EtOH} Schichten ist zu beachten, dass diesen Abscheidungslösungen 10 vol% EtOH hinzugeführt wurden, so dass in diesen Lösungen im Vergleich zu den rein wässrigen Lösung ein höherer Berstdruck erreicht werden kann [65] und durch den höheren Sauerstoffgehalt [63] zudem mehr Radikale gebildet werden können.

Weiterhin wurden EDX Mappings von den Oberflächen aufgenommen, welche die Verteilung der Cer-, Magnesium- und Sauerstoffatome zeigt. Exemplarisch sind die Ergebnisse von der Probe US_{H_2O} in Abb. 14 gezeigt. In Abb. 14A ist ein FE-REM Bild zur Übersicht gezeigt, während die Abb. 14B-D EDX-Mappings der Elemente Sauerstoff, Cer und Magnesium darstellen. Die Überlagerung der Cer- und Sauerstoff-Mappings in Abb. 14E zeigt, dass die abgeschiedene Schicht hauptsächlich aus Ceroxid besteht. Magnesium hingegen ist nur in geringen Mengen in der Schicht nach zu weisen, während es gehäuft in den Rissbereichen vorkommt (s. Abb. 14D). Da in den Rissbereichen kein Sauerstoff nachweisbar ist, kann daraus geschlossen werden, dass das Magnesium dort nicht als Magnesiumoxid sondern als elementares Magnesium vorliegt.

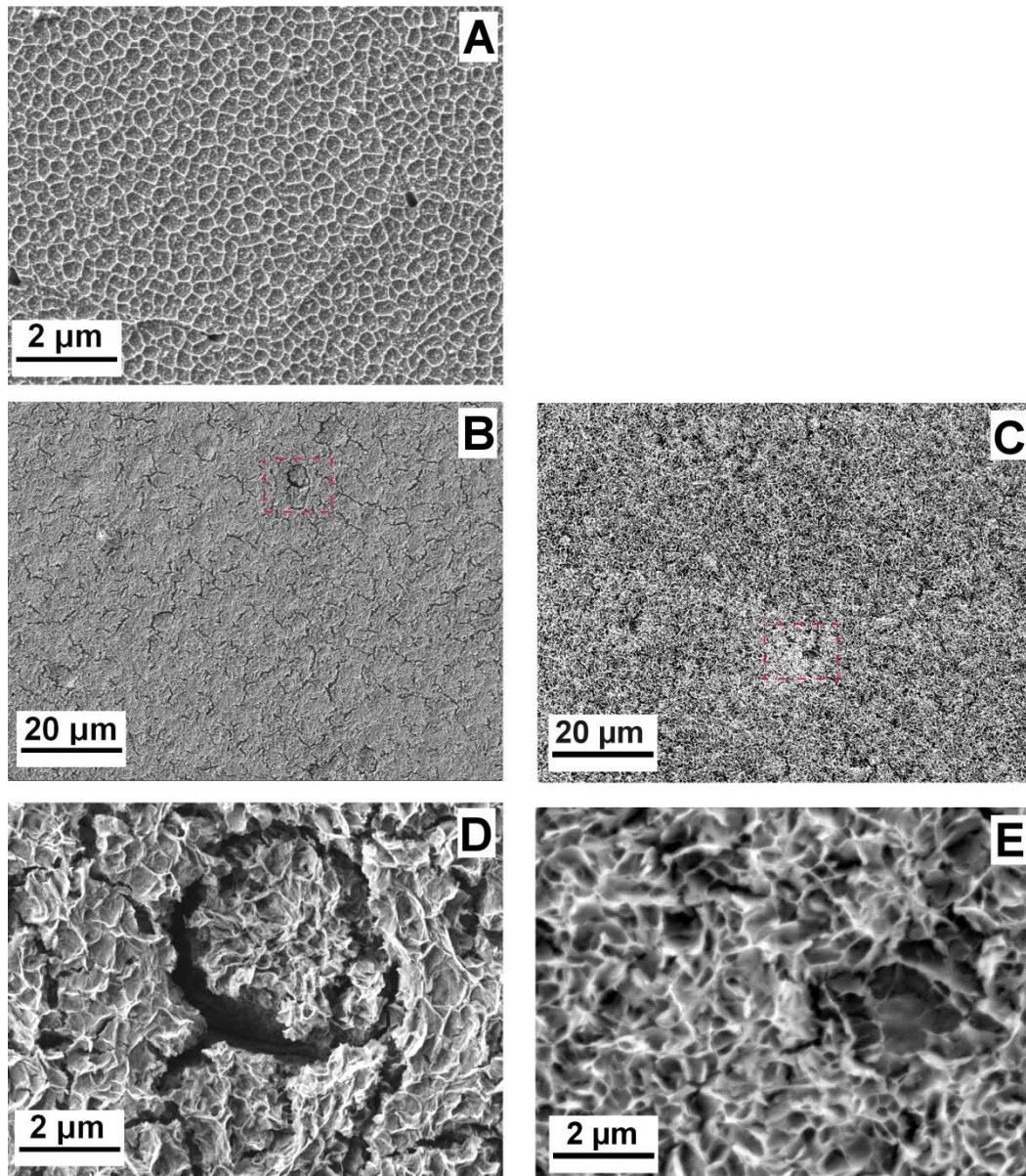


Abb. 13 (A–E): FE-REM Aufnahmen der Probenoberflächen. (A) AZ31-Substrat nach der Vorbehandlung, (B) Probe US_{H_2O} , (C) Probe US_{EtOH} , (D) vergrößerter Bereich von (B) und (E) vergrößerter Bereich von (C). [95]

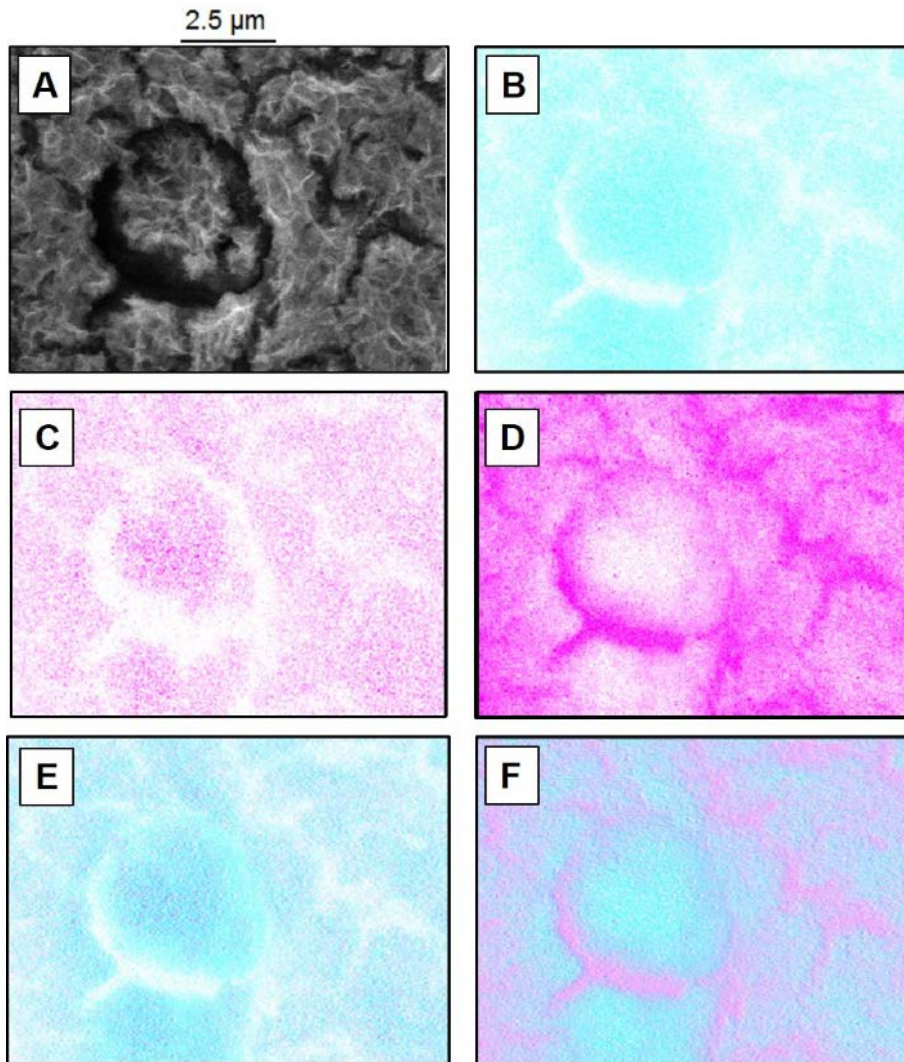


Abb. 14 (A-F): FE-REM Aufnahme und EDX Mappings der Probe US_{H_2O} . (A) FE-REM Bild zur Übersicht, (B) EDX Mapping der Sauerstoff-Atome, (C) EDX Mapping der Cer-Atome, (D) EDX Mapping der Magnesium-Atome, (E) Überlagerung der Cer- (Magenta) und Sauerstoff-Mappings (Cyan Blau) (F) Überlagerung der Magnesium (Magenta) und Sauerstoff-Mappings (Cyan Blau). [95]

Weiterhin wurde der Aufbau der Schichten im Querschliff untersucht. Die FE-REM Aufnahmen der Querschliffe sind in Abb. 15 gezeigt. In den Aufnahmen ist zu erkennen, dass sich bei beiden US-Abscheidungen eine zelluläre Schicht gebildet hat. Die Schichtdicke bei US_{H_2O} beträgt etwa $1\ \mu\text{m}$, während diese bei US_{EtOH} etwa $600\ \text{nm}$ beträgt. US_{H_2O} weist hierbei einen Riss auf, der sich durch die gesamte Beschichtung bis zur Substratoberfläche durchzieht. Zwischen der abgeschiedenen, zellulären Schicht und dem Substrat ist eine weitere Schicht erkennbar.

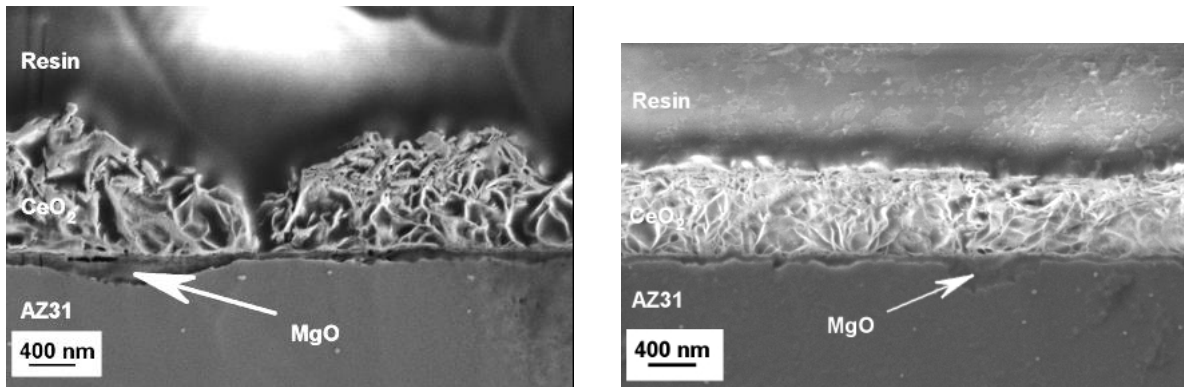


Abb. 15 **(A,B)**: Hochaufgelöste FE-REM Aufnahmen der Querschliffe der Ceroxidschichten. **(A)** Probe US_{H_2O} inklusive eines Risses [95] und **(B)** Probe US_{EtOH} mit einer kompakten Struktur.

Um die Zusammensetzung der Schicht aufzuklären, wurden vom Querschliff ebenfalls EDX-Mappings aufgenommen. Exemplarisch sind diese von der Probe US_{EtOH} in Abb. 16 gezeigt. Auf den Abb. 16B, D und E ist zu erkennen, dass in der abgeschiedenen Schicht gehäuft Cer- und Sauerstoff-Atome und daneben auch Stickstoff-Atome detektiert wurden. Hieraus lässt sich schließen, dass die abgeschiedene Schicht hauptsächlich aus Ceroxid besteht und möglicherweise Nitrat vom Edukt mit in die Schicht eingelagert wurde.

Einzelne Bereiche unterhalb der abgeschiedenen Schicht, wie z. B. der in Abb. 16A rot eingekreiste Bereich, weisen die Anwesenheit von Magnesium-, Stickstoff- und Sauerstoff-Atomen auf. Diese Areale bestehen aus Magnesiumoxid und haben möglicherweise ebenfalls Nitrat eingelagert. Die Zusammensetzung der Zwischenschicht, die in der Abb. 15 gezeigt ist, konnte mit Hilfe der EDX-Mappings nicht aufgelöst werden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass diese Zwischenschicht, analog wie von Wiesener [86] beschrieben, aus Magnesiumoxid besteht.

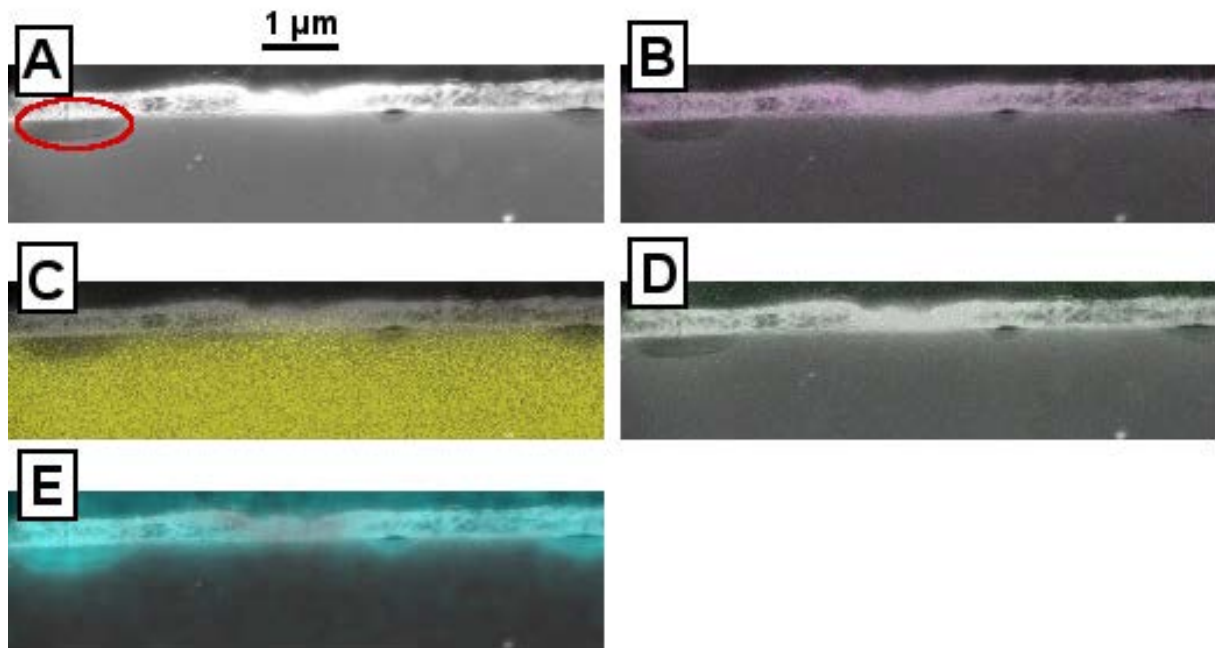


Abb. 16 (A-E): FE-REM Aufnahme und EDX Mappings der Probe US_{EtOH} . (A) FE-REM Übersichtsbild, (B) EDX-Mapping der Cer-Atome (C) EDX-Mapping der Magnesium-Atome (D) EDX-Mapping der Stickstoff-Atome, (E) EDX-Mapping der Sauerstoff-Atome.

4.1.3 Analyse der chemische Zusammensetzung

Für die Analyse der chemischen Zusammensetzung wurden die abgeschiedenen Schichten und das reine Substrat AZ31 mittels FT-IRRAS, Raman-Spektroskopie und XPS untersucht.

Die erhaltenen FT-IRRAS Spektren sind in Abb. 17 gezeigt und die Zuordnung der relevanten Banden ist in Tab. 3 gelistet. Das Spektrum des Substrates weist schwache Banden bei 1640, 1046 und 845 cm^{-1} auf, die Carbonat zugeordnet werden können. Diese Banden sind in den Spektren von $\text{US}_{\text{H}_2\text{O}}$ und US_{EtOH} stärker ausgeprägt. In diesen Spektren sind weitere Banden bei 1497 und 1360 cm^{-1} vorhanden, die ebenfalls auf die Anwesenheit von Carbonat sowie möglicherweise Nitrat hindeuten. Weiterhin ist in den Spektren eine breite Bande bei 3442 cm^{-1} vorhanden, die auf die Anwesenheit von Hydroxiden hindeutet.

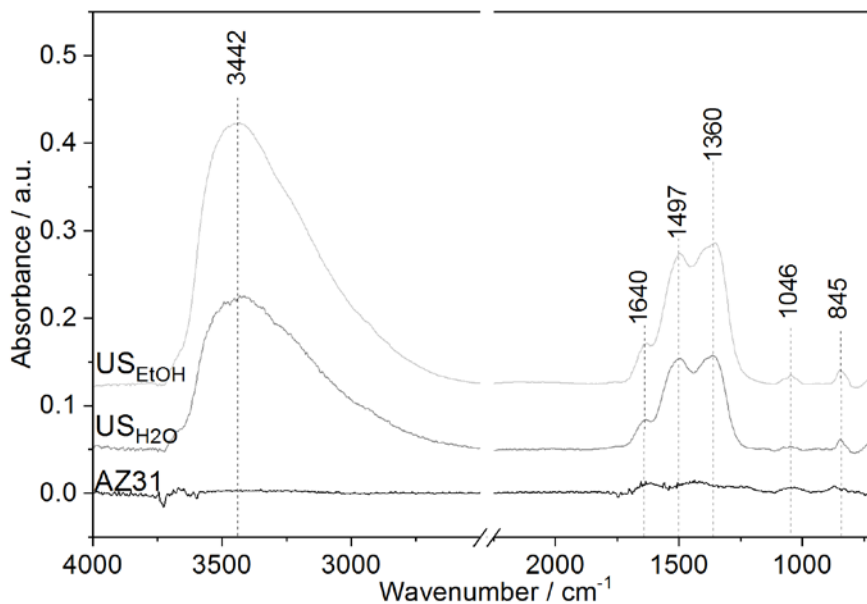
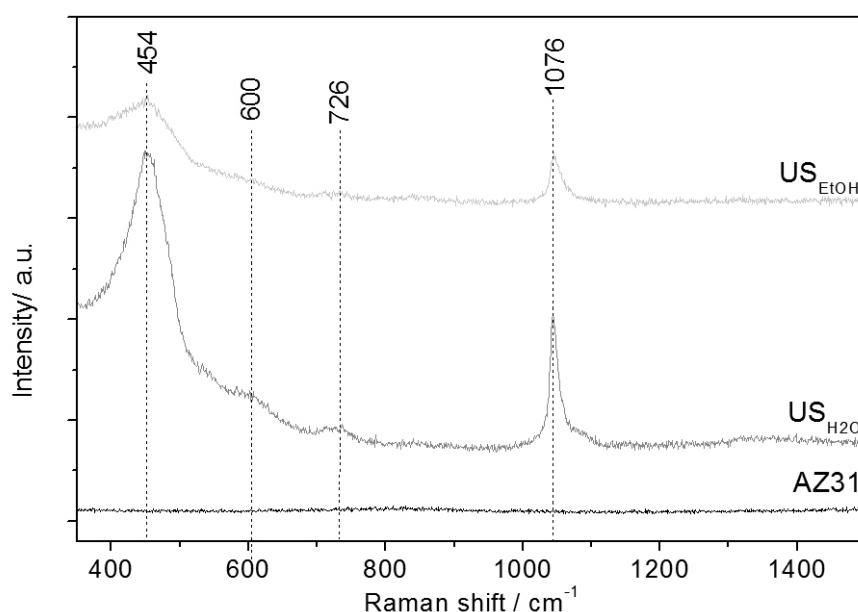


Abb. 17: FT-IRRAS Spektren des Substrates AZ31 und der abgeschiedenen Schichten $\text{US}_{\text{H}_2\text{O}}$ und US_{EtOH} . [95]

Tab. 3: Zuordnung der relevanten Banden aus den FT-IRRAS Spektren in Abb. 17.

Banden-position [cm ⁻¹]	Zugeordnete Gruppe	Zugeordnete Molekül-Schwingung	Position der Bande in der Literatur [cm ⁻¹]
3442	Hydroxid	$\nu(\text{OH})_b$	3435 [96]
1640	Hydroxid	$\delta(\text{HOH})$	1630 [96]
1497	Carbonat (Monodentat)	$\nu(\text{CO}_3)$	1504 [97]
1360	Carbonat (Mono/Polydentat) oder Nitrat	$\nu(\text{CO}_3)$	1351/1353 [97] 1380-1350 [98]
1046	Carbonat (Polydentat)	$\nu(\text{CO}_3)$	1066 [97]
845	Carbonat (Polydentat)	$\pi(\text{CO}_3)$	854 [97]

Ergänzend zu den FT-IRRAS Untersuchung wurden die Proben mit Hilfe der Raman-Spektroskopie analysiert. Die erhaltenen Raman-Spektren und deren Zuordnung sind in Abb. 18 und Tab. 4 gezeigt. Während in dem Spektrum vom Substrat keine Banden zu erkennen sind, weisen die Spektren der beschichteten Proben diverse Banden auf. Die Banden bei 454, 600 und 726 cm⁻¹ können den Schwingungen einer Ce-O Bindung zugeordnet werden können. Hierbei sind die Signale im Spektrum von US_{H2O} stärker ausgeprägt als bei US_{EtOH}. Die verbleibende Bande bei 1076 cm⁻¹ weist auf die Anwesenheit von Nitrat hin, welches vom Edukt stammt. Dieses bekräftigt die Analyse der EDX Mappings und der FT-IRRAS Spektren.


 Abb. 18: Raman Spektren der US-beschichteten Proben US_{H2O} und US_{EtOH} und des Substrates AZ31.

Tab. 4: Zuordnung der relevanten Banden der Raman-Spektren in Abb. 18.

Position der Bande [cm ⁻¹]	Zugeordnete Molekül-Schwingung	Literatur
452	F _{2g} mode of Ce-O sym. Schwingung	[99,100]
600	A _{1g} mode of Ce-O asym	[99,100]
726	E _g mode of Ce-O asym	[99]
1044	N-O internal	[100,101]

Die mittels XPS erhaltenen Übersichtsspektren und ausgewählte Elementspektren sind in Abb. 19 bis Abb. 22 gezeigt. Die aus den Übersichtsspektren berechneten Element-Zusammensetzungen sind Tab. 5 gelistet. In dem Substrat konnten, neben den Elementen Kohlenstoff und Sauerstoff, wie erwartet Magnesium und Aluminium nachgewiesen werden. Zink konnte hingegen nicht detektiert werden. Die Zusammensetzung der Proben US_{H2O} und US_{EtOH} weicht hiervon stark ab: während der Anteil an Kohlenstoff abgenommen hat, ist der Anteil an Sauerstoff gestiegen. Des Weiteren konnten nur noch sehr geringe Mengen an Magnesium, bei US_{EtOH} noch weniger als bei US_{H2O}, und kein Aluminium detektiert werden. Als zusätzliche Elemente konnten Cer und Stickstoff erfasst werden. Hierbei weist die Probe US_{EtOH} im Vergleich zu US_{H2O} einen leicht höheren Cer-Anteil von 7.4 at% gegenüber 6.5 at% auf. Hieraus lässt sich schließen, dass die abgeschiedenen Schichten aus Ceroxid bestehen und Magnesiumoxid sowie Nitrat eingelagert haben.

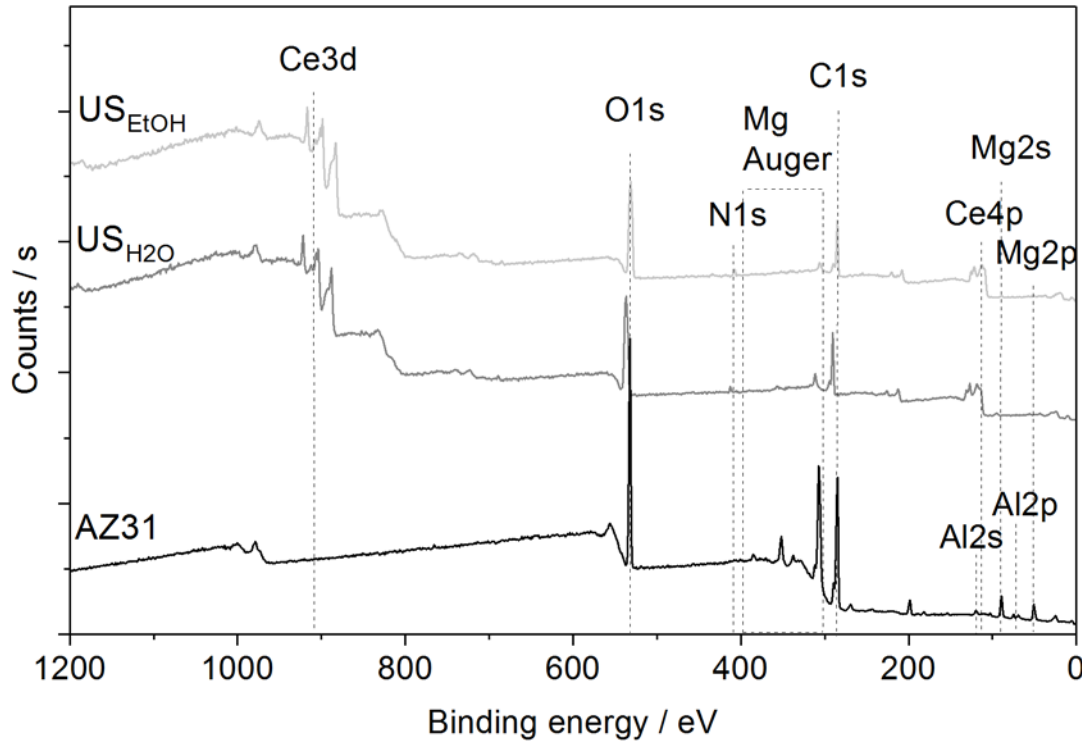


Abb. 19: XPS Übersichtsspektren von AZ31 und der US-beschichteten Proben US_{H_2O} und US_{EtOH} . [95]

Tab. 5: Elementzusammensetzung von AZ31, US_{H_2O} und US_{EtOH} ermittelt aus dem XPS Übersichtsspektren aus Abb. 19. [95]

Probe	C [at%]	O [at%]	Mg [at%]	Al [at%]	Zn [at%]	Ce [at%]	N [at%]
AZ31	52.2	31.3	14.0	2.5	-	-	-
US_{H_2O}	47.2	41.7	2.9	-	-	6.5	1.9
US_{EtOH}	46.9	43.2	0.7	-	-	7.4	2.0

Eine Übersicht über die aus den Elementspektren ermittelten Elementspezies ist Tab. 6 gezeigt. Die Abb. 20 zeigt den komplexen Ce3d-Bereich der XPS-Spektren von US_{H_2O} und US_{EtOH} . Die Auswertung des Bereichs erfolgte nach bekannter Literatur. [102,103] Demnach weist Cer sowohl in der Oxidationsstufen +3 als auch +4 im Ce3d Bereich zwei Multipletts auf. Diese werden als v und u bezeichnet und entsprechen hierbei der Spin-Bahn-Kopplung der Elektronen $3d_{5/2}$ und $3d_{3/2}$. Die Banden der Bindungsenergien der beiden Multipletts der Ce^{3+} Spezies, v^0 und u^0

sowie v' und u' , liegen bei 880.3, 896.3, 885.2 und 902.3 eV. Die Ce^{4+} Spezies hingegen weist drei verschiedene Dubletts auf, welche aus der Hybridisierung des f und d Orbitals resultieren. Die zugehörigen Bindungsenergien der Banden v , u , v'' , u'' , v''' und u''' befinden sich bei den Bindungsenergien 882.7, 901.1, 889.1, 907.6, 898.4 und 916.0 eV.

Die Auswertung der Element-Spektren ergab, dass Cer in beiden Proben als Ce^{3+} und Ce^{4+} vorlag. Das atomare Ce^{4+} zu Ce^{3+} Verhältnis lag bei US_{H_2O} bei 62.8% zu 37.2%. Im Vergleich dazu ist der Ce^{4+} Gehalt bei US_{EtOH} leicht erhöht, das Verhältnis beträgt 63.9% zu 36.1%. Demnach ist die äußere Oberfläche der Beschichtungen mit Ce^{4+} angereichert. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Untersuchungen an CeCCs. [104,105]

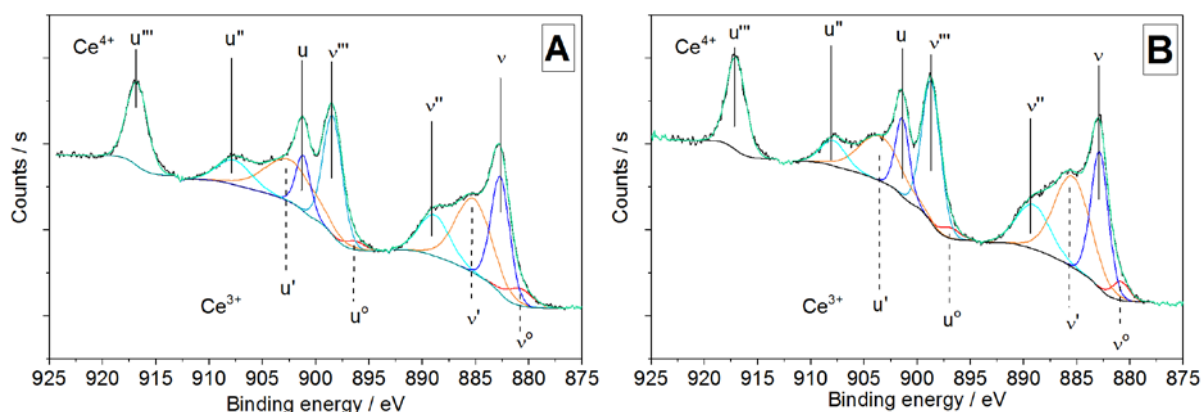


Abb. 20 (A,B): XPS Elementspektren des Ce3d Bereiches (A) von US_{H_2O} [95] und (B) von US_{EtOH} .

Das O1s Spektrum vom reinen Substrat weist zwei Komponenten auf, während die beschichteten Proben eine zusätzliche Komponente aufweisen, wie in Abb. 21 zu sehen ist. Die Komponenten werden zur besseren Zuordnung als O1, O2 und O3 bezeichnet. O1 liegt bei etwa 533.2 eV und deutet auf die Anwesenheit von adsorbiertem Wasser, Nitraten und Carbonaten hin. [106,107] Die zweite Komponente O2 liegt bei ~531.6 eV, im Falle der beschichteten Proben ist diese leicht zu niedrigerer Bindungsenergie verschoben. Diese kann einer Hydroxyl-Spezies, adsorbiertem Sauerstoff oder Carbonaten zugeordnet werden. Die letzte Komponenten O3 ist nur in den Spektren der beschichteten Proben US_{H_2O} und US_{EtOH} vorhanden und hat einen Anteil von 33.0% bzw. 34.9%. Sie ist auf den

Oxidanteil der Ceroxid-Beschichtung [108] zurückzuführen, die Bindungsenergie liegt bei 529.8 eV.

Demnach weisen nur US_{H_2O} und US_{EtOH} oxidischen Sauerstoff auf, während das reine Substrat AZ31 Hydroxide und Carbonate an der Oberfläche gebunden hat. Der Oxid-Anteil ist bei US_{EtOH} geringfügig höher als von US_{H_2O} , welches in Einklang mit der erhöhten Cer-Konzentration von US_{EtOH} gegenüber US_{H_2O} steht.

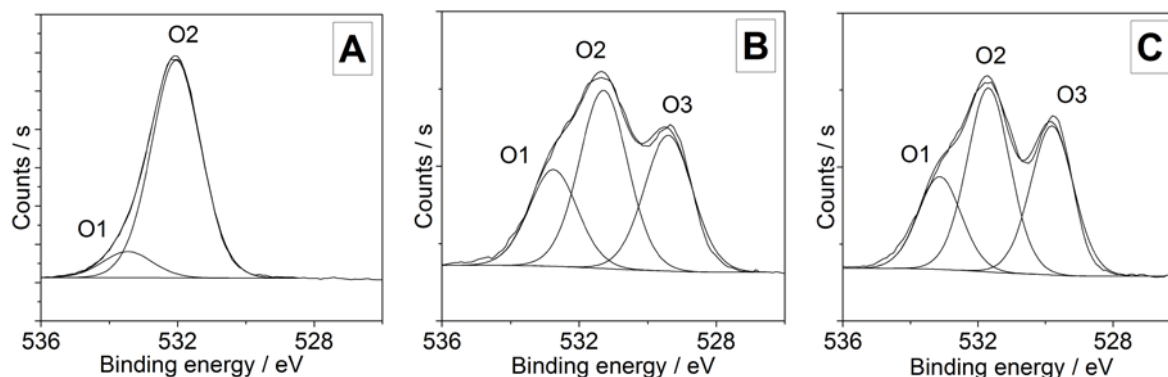


Abb. 21 (A-C): XPS Elementspektren des O1s Bereiches (A) von AZ31, (B) von US_{H_2O} und (C) von US_{EtOH} . [95]

Der C1s-Bereich der XPS- Spektren ist in Abb. 22 gezeigt. Die Integration der Spektren wurde mit den drei Komponenten C-C Spezies, C-Oxid-Spezies sowie einer Carbonat-/Carboxylat-Spezies durchgeführt. [109] Diese wurden auf die Bindungsenergien 285.0 eV, 287.0 eV und 288.5 eV festgelegt. Der Carbonat- und Carboxylatanteil ist hierbei auf an der Oberfläche adsorbierte Moleküle zurück zu führen. Der atomare Anteil der C-Spezies ist bei allen drei Proben sehr ähnlich, wobei die C-C-Spezies stets den höchsten und die Carbonat-/ Carboxylat-Spezies den niedrigsten Anteil aufweist.

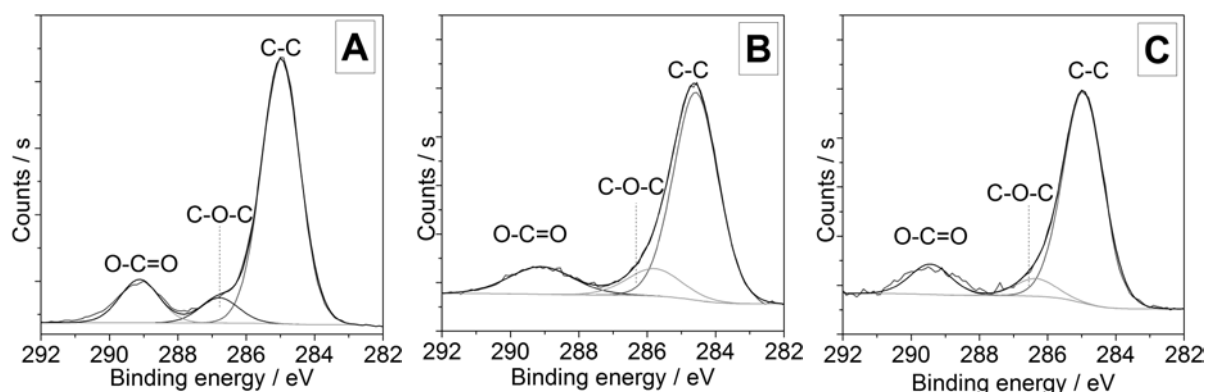


Abb. 22 (A-C): XPS Elementspektren des C1s Bereichs (A) von AZ31, (B) von US_{H_2O} und (C) von US_{EtOH} . [95]

Tab. 6: Verhältnis der Cer-, Sauerstoff- und Kohlenstoff-Spezies ermittelt aus den Elementspektren im Ce3d, O1s und C1s Bereich.

	Ce3d		O1s			C1s		
Spezies	Ce ³⁺ [at%]	Ce ⁴⁺ [at%]	O1 [at%]	O2 [at%]	O3 [at%]	C-C [at%]	C-O [at%]	COO [at%]
AZ31	-	-	10.7	89.3	-	79.5	13.0	7.5
US_{H_2O}	37.2	62.8	23.6	43.4	33.0	81.2	11.9	6.9
US_{EtOH}	36.1	63.9	21.9	43.2	34.9	81.5	11.5	7.0

Zusammenfassend lässt sich aus den Ergebnissen der FT-IRRAS, Raman-spektroskopischen und XPS-Untersuchungen schließen, dass die Schichten US_{H_2O} und US_{EtOH} aus Ceroxid/-hydroxid bestehen, wobei Cer sowohl in der Oxidationsstufe 3+ als auch 4+ vorliegt. Zudem sind in den Schichten Magnesiumoxid und Nitrat eingelagert.

4.1.4 Untersuchung der Korrosionsinhibition

Zur Untersuchung der Korrosionsinhibition wurde die Entwicklung der Impedanz in 0.05 M NaCl-Lösung bei pH=10 mittels EIS verfolgt. Die Ergebnisse der Messungen an den Proben AZ31, US_{H_2O} und US_{EtOH} sind als Bode-Diagramm in den Abb. 23 bis Abb. 25 gezeigt. Die zeitabhängige Entwicklung der Impedanz bei 0.1 Hz wurde für alle Proben in einem zusätzlichen Diagramm aufgetragen und ist Abb. 26 zu finden.

In Abb. 23 ist zu sehen, dass die Impedanz bei 0.1 Hz von AZ31 während der ersten 30 min Immersion zunächst von $\sim 2 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ auf $14 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ ansteigt, wobei die Phase stabil bleibt. Bei weiterer Immersion sinkt die Impedanz ab und pendelt sich nach 6 h auf einen Wert zwischen 400 und $700 \Omega\text{cm}^2$ ein. Die Phasenwerte liegen hierbei über 0° . Hieraus lässt sich schließen, dass sich auf der Oberfläche zunächst bei Elektrolytkontakt eine Magnesiumhydroxid-Schicht bildet. Die lokalen Schwankungen im pH-Wert führen jedoch zur Auflösung dieser Schicht.

Der Verlauf der Impedanz von $US_{\text{H}_2\text{O}}$ und US_{EtOH} unterscheiden sich hiervon, wie in den Abb. 24 und Abb. 25 zu sehen ist. Bei beiden Proben steigt die Impedanz innerhalb der ersten Stunde der Immersion an und bleibt auch nach 13 h Immersion näherungsweise stabil. Auch der Verlauf der Phase bleibt in dieser Zeit annähernd gleich. Somit sind die abgeschiedenen Schichten im Elektrolyten stabil und weisen Korrosionsinhibition auf.

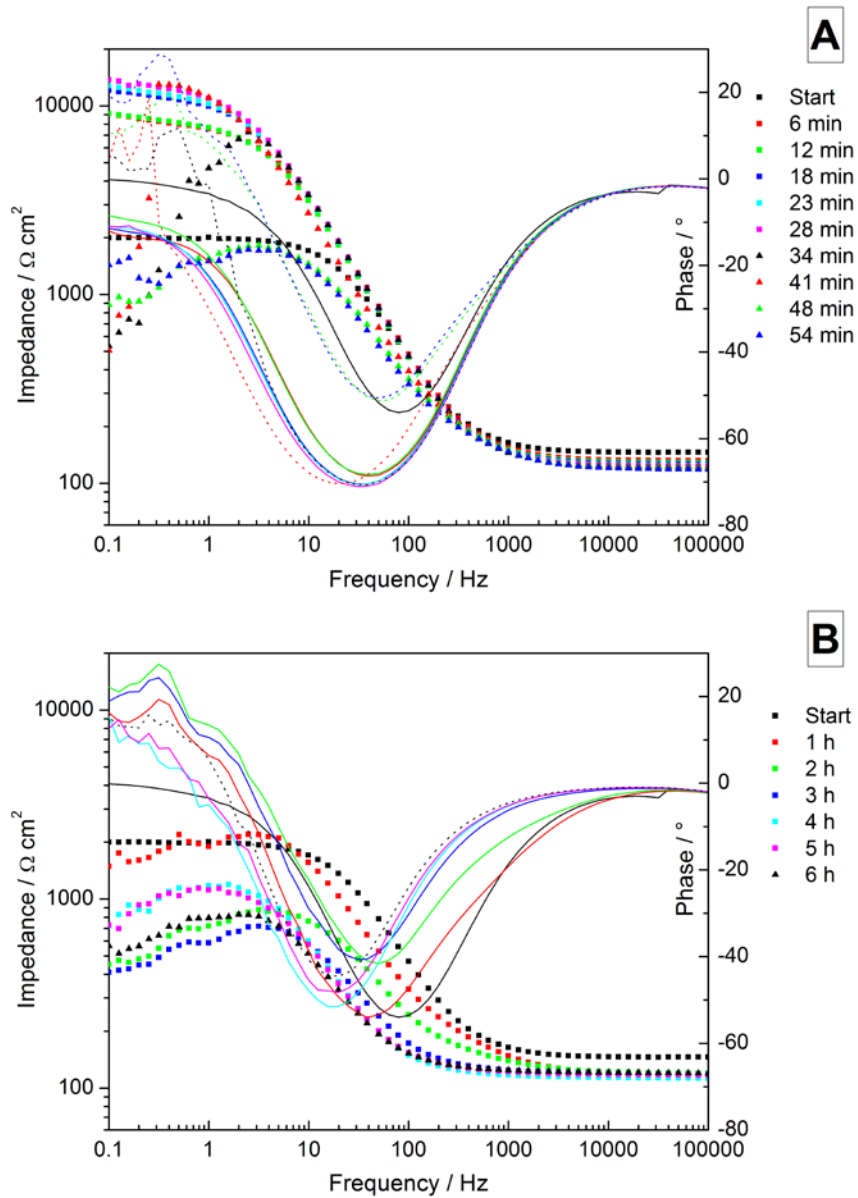


Abb. 23 **(A,B)**: Bode-Diagramme der EIS-Spektren von AZ31 bei Immersion in 0.05 mol/L NaCl bei pH=10. **(A)** Bode Diagramm der Messungen innerhalb der ersten Stunde und **(B)** Bode-Diagramm der stündlichen Entwicklung.

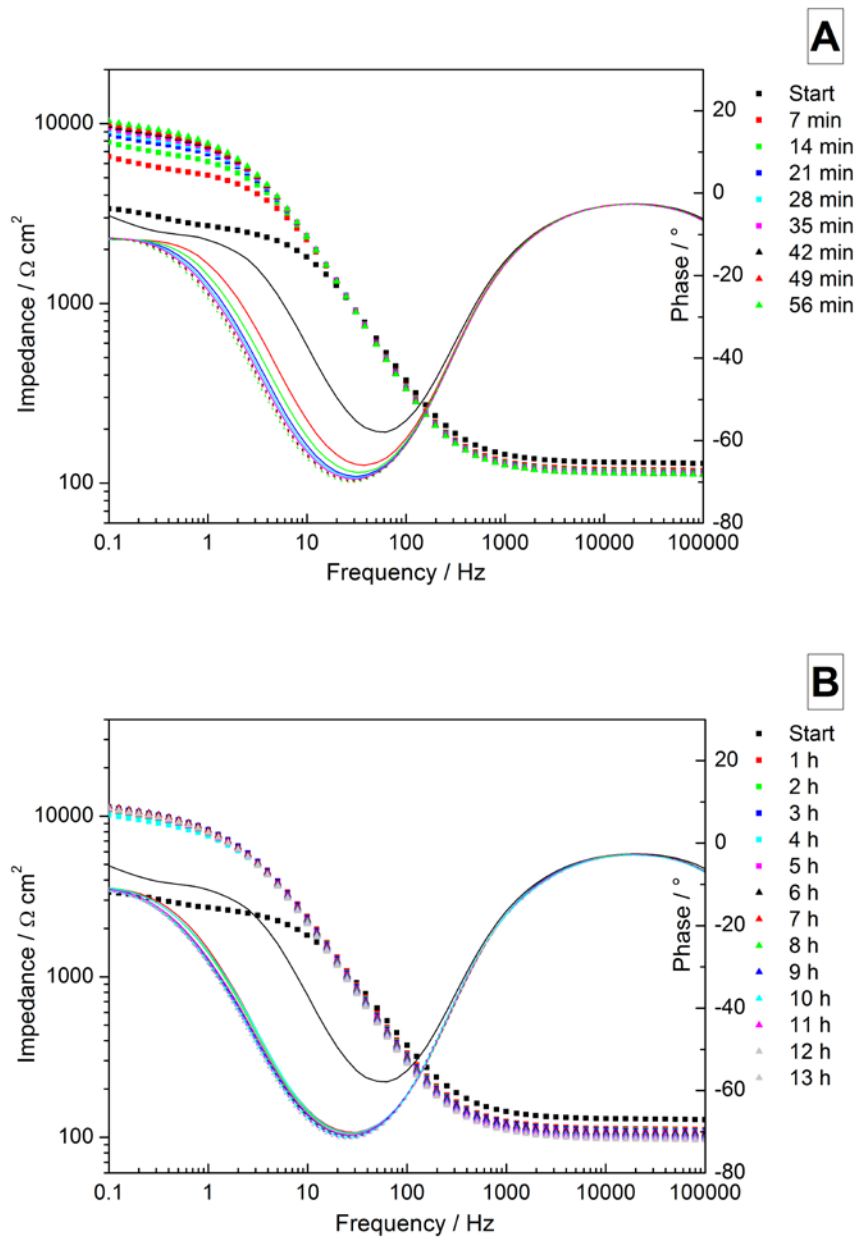


Abb. 24 (A,B): Bode-Diagramme der EIS-Spektren von US_{H_2O} bei Immersion in 0.05 mol/L NaCl bei pH=10. (A) Bode Diagramm der Messungen innerhalb der ersten Stunde und (B) Bode-Diagramm der stündlichen Entwicklung. [95]

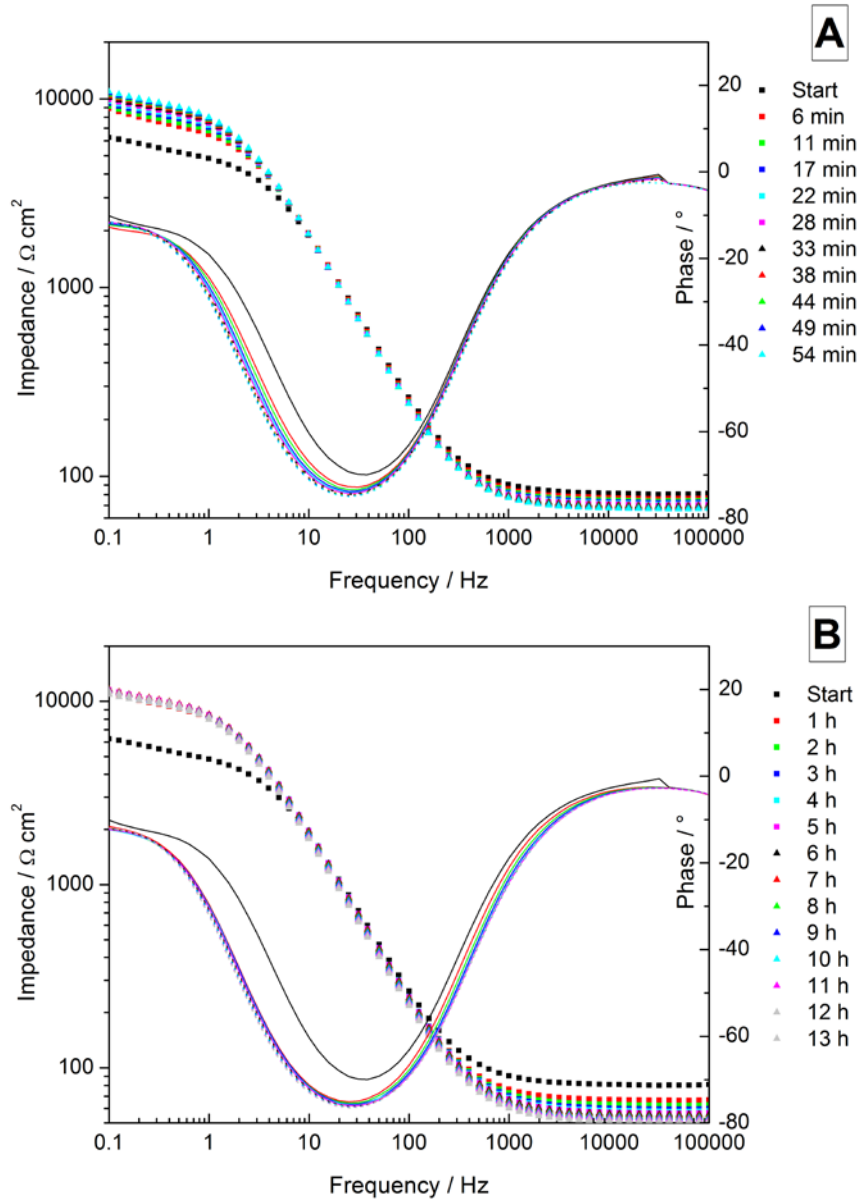


Abb. 25 (A,B): Bode-Diagramme der EIS-Spektren von US_{EtOH} bei Immersion in 0.05 mol/L NaCl bei pH=10. (A) Bode Diagramm der Messungen innerhalb der ersten Stunde und (B) Bode-Diagramm der stündlichen Entwicklung.

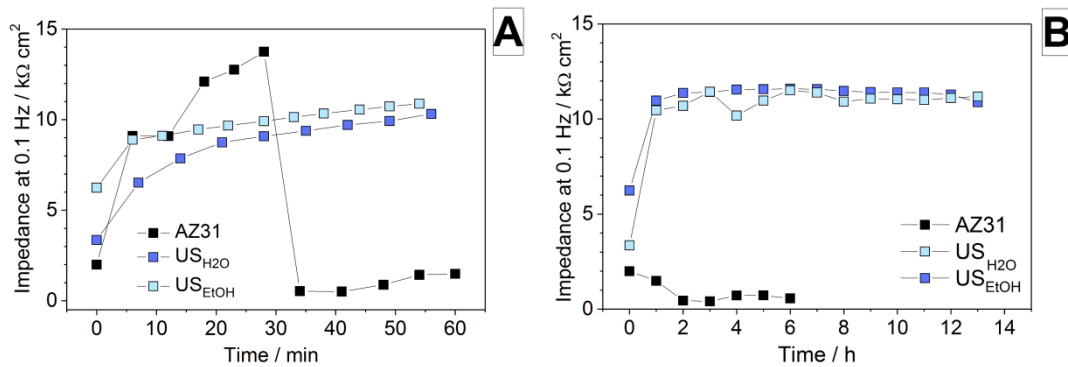


Abb. 26 (A,B): Auftragung der Impedanz bei 0.1 Hz in Abhängigkeit der Zeit für AZ31, US_{H_2O} und US_{EtOH} gemessen in 0.05 M NaCl bei pH=10. (A) Auftragung für die erste Stunde und (B) stündliche Auftragung. [95]

4.1.5 Untersuchung auf Selbstheilungsvermögen

Für die Untersuchung eines möglichen Selbstheilungsvermögens wird bei den Proben die Korrosion durch Polarisierung, für 1 h um +0.5 V gegen das OCP, angeregt. Hieran schließt die Verfolgung des Impedanz-Verlaufs bei weiterer Immersion an. Als Elektrolyt wurde 0.05 M NaCl bei pH=10 gewählt. Die Ergebnisse der Messungen an den Proben AZ31, US_{H2O} und US_{EtOH} sind als Bode-Diagramm in den Abb. 27 bis Abb. 29 gezeigt. Die bei 0.1 Hz gemessene Impedanz in Abhängigkeit von der Zeit ist gesondert in Abb. 30 aufgetragen.

Bei AZ31 steigt die Impedanz bei 0.1 Hz nach der Polarisierung innerhalb der ersten zwei Stunden leicht von etwa 0.6 kΩcm² auf 2.2 kΩcm² an, bei weiterer Immersion schwankt der Wert zwischen 2.6 und 1.4 kΩcm².

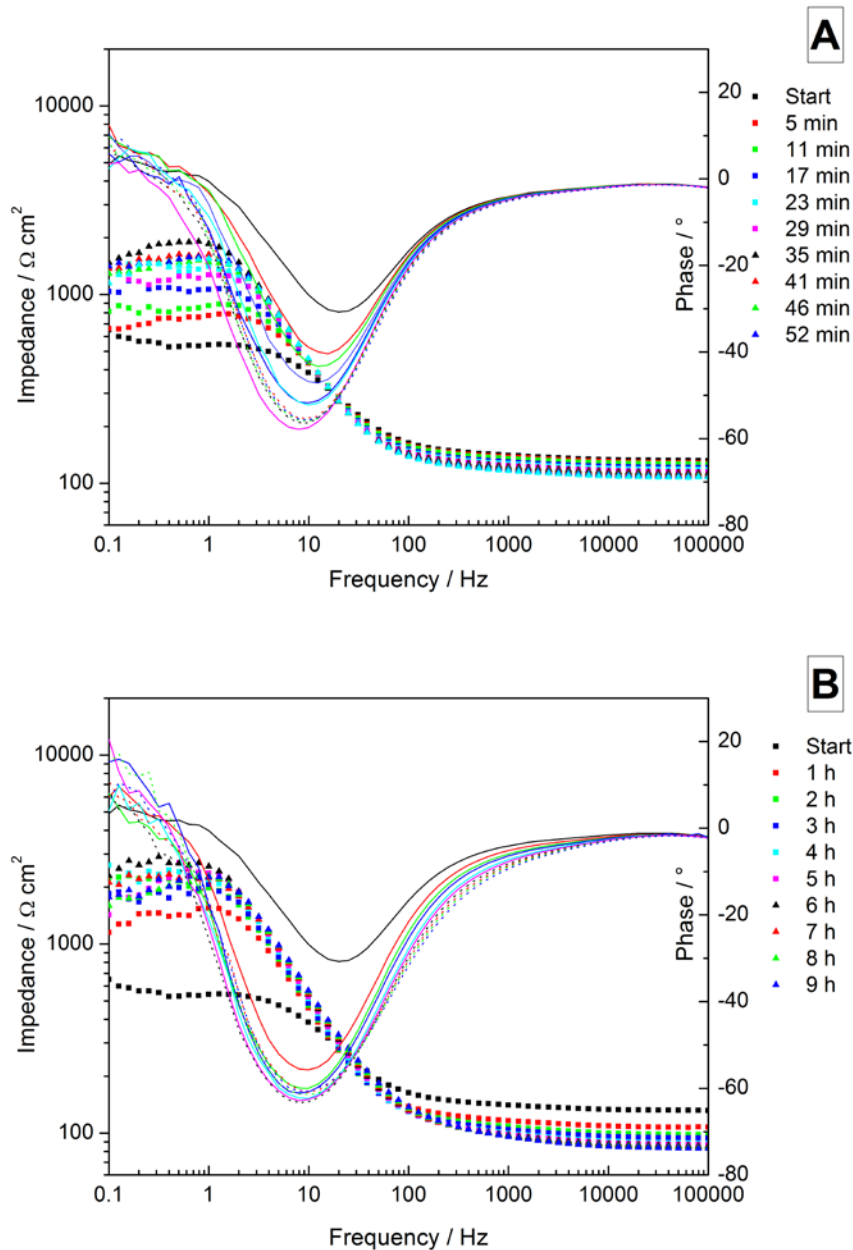


Abb. 27 (A,B): Bode-Diagramme der EIS-Spektren von AZ31 nach Polarisation von +0.5V vs. OCP und weiterer Immersion in 0.05 M NaCl bei pH=10. (A) Bode Diagramm der Messungen innerhalb der ersten Stunde und (B) Bode-Diagramm der stündlichen Entwicklung.

Die Probe US_{H_2O} weist einen anderen Verlauf in der Impedanz auf. Hier steigt die Impedanz bei 0.1 Hz innerhalb der ersten Stunde nach Polarisation von $1.3 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ auf einen Maximalwert von $14.5 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ an. Bei weiterer Immersion sinkt die Impedanz und schwankt innerhalb weiterer zwölf Stunden Immersion zwischen 10.6 und $13.2 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$.

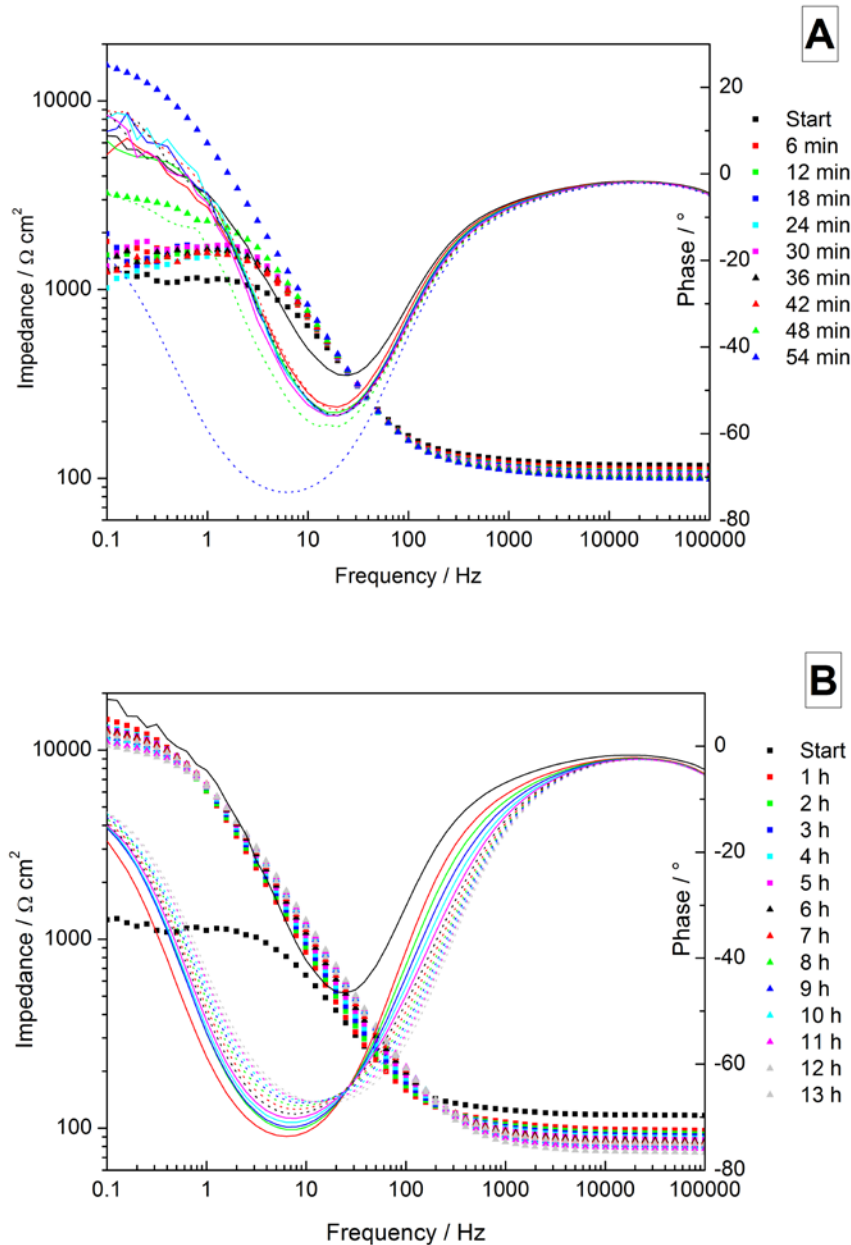


Abb. 28 (A,B): Bode-Diagramme der EIS-Spektren von $\text{US}_{\text{H}_2\text{O}}$ nach Polarisation von +0.5V vs. OCP und weiterer Immersion in 0.05 M NaCl bei pH=10. (A) Bode Diagramm der Messungen innerhalb der ersten Stunde und (B) Bode-Diagramm der stündlichen Entwicklung. [95]

Die Entwicklung der Impedanz bei 0.1 Hz verläuft bei der Probe US_{EtOH} wiederum ganz anders. Hier sinkt die Impedanz innerhalb der ersten Stunde nach der Polarisation zunächst von $6.8 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ auf $1.6 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ ab. Nach einer weiteren Stunde steigt diese auf einen Maximalwert von $17.5 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ an und sinkt dann stetig nach insgesamt 13 h Immersion auf $12.9 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ ab.

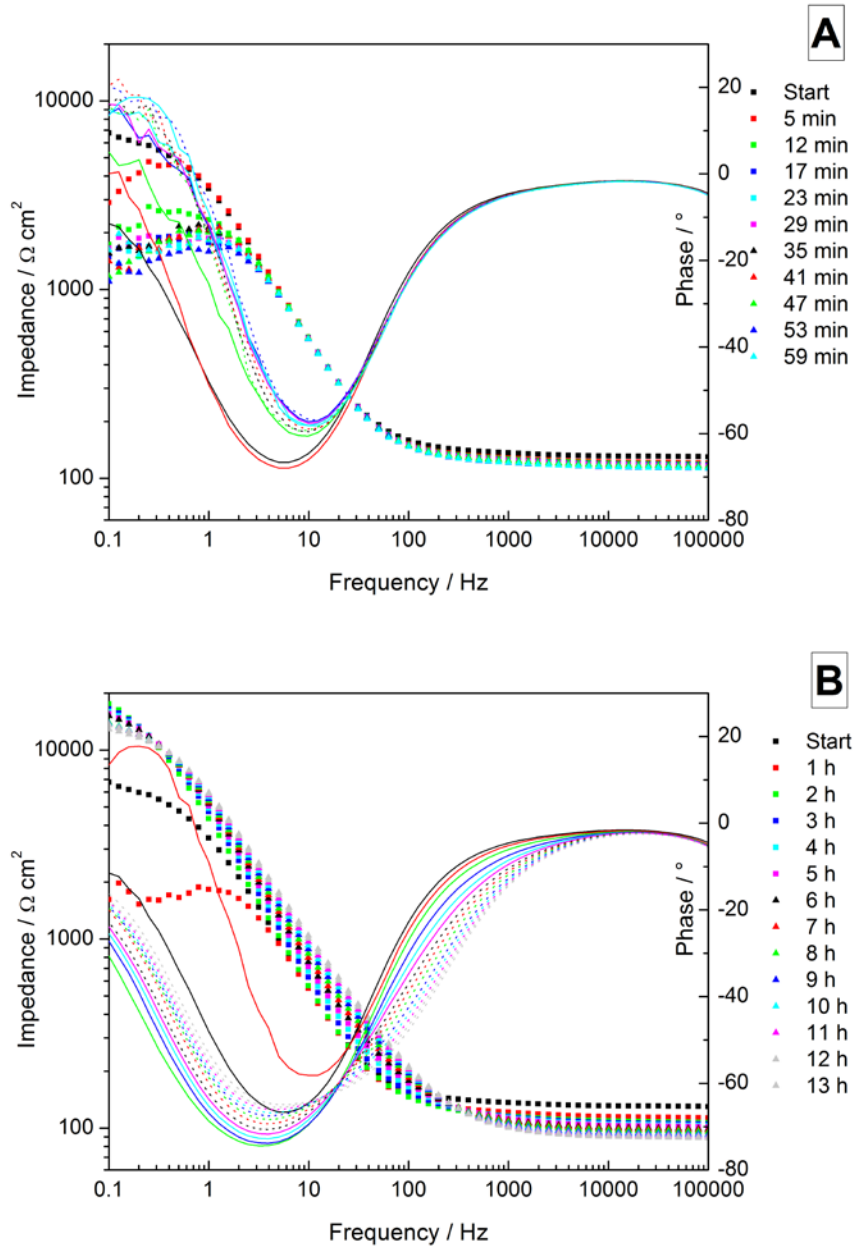


Abb. 29 (A,B): Bode-Diagramme der EIS-Spektren von US_{EtOH} nach Polarisierung von +0.5V vs. OCP und weiterer Immersion in 0.05 M NaCl bei pH=10. (A) Bode Diagramm der Messungen innerhalb der ersten Stunde und (B) Bode-Diagramm der stündlichen Entwicklung.

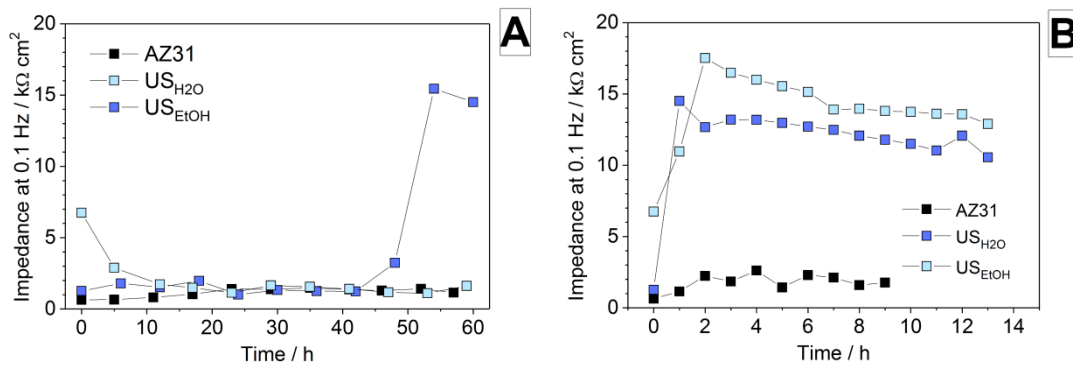


Abb. 30 (A,B): Auftragung der Impedanz bei 0.1 Hz in Abhängigkeit der Zeit für AZ31, US_{H_2O} und US_{EtOH} gemessen in 0.05 M NaCl bei pH=10 nach 1 h Polarisierung um +0.5 V vs. OCP. (A) Auftragung für die erste Stunde und (B) stündliche Auftragung.

Der zeitabhängige Verlauf der Impedanz bei 0.1 Hz lässt darauf schließen, dass die Polarisation bei der Probe AZ31 zur Auflösung einer nativen Magnesiumhydroxidschicht führt. Nach der Polarisation baut sich wiederum eine Magnesiumhydroxidschicht auf, diese ist jedoch nicht stabil. Bei den beschichteten Proben US_{H_2O} und US_{EtOH} dagegen, führt die Polarisation zur teilweisen Auflösung der Schicht und neben Magnesium- und Hydroxid- werden auch Cer-Ionen freigesetzt. Bei Beendigung der Polarisation können diese Ionen dann auf Grund des Anstiegs im pH-Wert an den kathodischen Stellen als Magnesium- und Ceroxid oder -hydroxid aus dem Elektrolyt ausfallen. Dieses führt zum Aufbau einer Barrierschicht, welches am Anstieg der Impedanz erkennbar ist. Hierbei baut sich die Barrierschicht bei der Probe US_{H_2O} schneller auf als bei US_{EtOH} . Dieses kann darauf begründet sein, dass die Schicht bei US_{H_2O} rissbehaftet ist und somit, verglichen mit US_{EtOH} , eine größere aktive Oberfläche aufweist und während der Polarisation mehr Cer-Ionen aus der Schicht frei setzen kann. Die höhere Konzentration an Cer-Ionen im Elektrolyten führt nach der Polarisation dann zu einem schnelleren Aufbau der Barrierschicht.

4.1.6 Analyse nach Polarisation und Immersion im passivierenden Elektrolyt

Die Probe US_{H_2O} wurde direkt nach 1 h Polarisation um +0.5 V gegen OCP untersucht. Das resultierende Mikroskopiebild eines korrodierten Bereiches und die zugehörige Raman-Spektren sind in der Abb. 31 dargestellt. Im Mikroskopiebild sind drei verschiedene Bereiche erkennbar. Bereich1 ist ein scheinbar intakter Bereich. Der Bereich2 bildet den Übergang vom intakten Bereich zu dem korrodierten Bereich Bereich3. Hierbei wirkt es so, als ob sich im Bereich2 Ablagerungen auf dem korrodierten Bereich gebildet haben. Die dazu gehörigen Raman-Spektren von Bereich1 und Bereich2 weisen eine Bande bei 453 cm^{-1} auf, die wie schon vorher beschrieben, der symmetrischen Ce-O Schwingung zugeordnet werden kann. [99,100] Diese Bande ist im Spektrum vom Bereich3 nicht vorhanden. Hieraus lässt sich schließen, dass sich teilweise Ceroxid/-hydroxid auf den korrodierten Bereich abgeschieden hat.

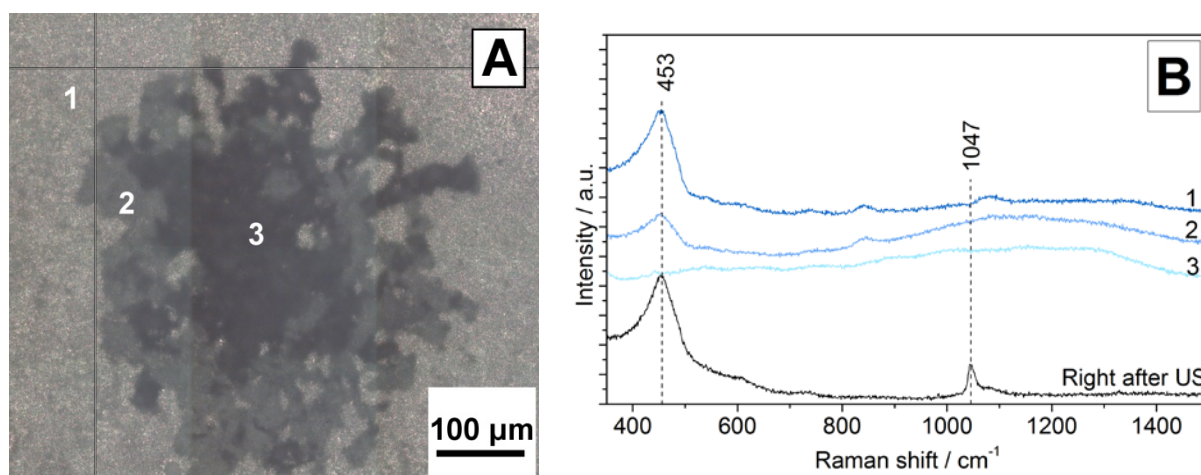


Abb. 31 (A,B): US_{H_2O} nach 1 h Polarisation um +0.5 V vs. OCP in 0.05 M NaCl bei pH=10. (A) Mikroskop-Aufnahme eines korrodierten Bereiches und (B) Raman Spektren ausgewählter Bereiche aus (A) und Referenzspektrum der Probe US_{H_2O} .

Zusätzlich wurden die Proben US_{H_2O} und US_{EtOH} nach Polarisation und weiteren 13 h Immersion untersucht. Die zugehörigen Mikroskopiebilder und Raman-Spektren von US_{H_2O} sind in Abb. 32 und die von US_{EtOH} in Abb. 33 gezeigt. Auch hierbei wurden anhand der Mikroskopiebilder verschiedene Bereiche ausgewählt, die näher mit der Raman-Spektroskopie untersucht wurden: intakter Bereich mit Messpunkt1, Übergangsbereich mit Messpunkt2 und korrodierten Bereich mit den Messpunkt3 und Messpunkt4.

In den Raman-Spektren von US_{H_2O} , siehe Abb. 32B, ist zu erkennen, dass in allen Bereichen Cer nachgewiesen werden konnte. Die Spektren aller vier Messpunkte weisen Banden der symmetrischen Ce-O Schwingung bei 453 cm^{-1} auf. [99,100] Zusätzlich weisen die Spektren von Messpunkt3 und Messpunkt4 eine Bande bei $\sim 540\text{ cm}^{-1}$ auf, welche der asymmetrischen Ce-O-Schwingung zugeordnet werden kann. [110]

Selbiges ist in den Raman-Spektren von US_{EtOH} nach Polarisation und weiterer Immersion in Abb. 33B beobachtbar. Die Spektren aller Messpunkte weisen die Bande bei 453 cm^{-1} auf und die Spektren der scheinbar korrodierten Bereiche Messpunkt3 und Messpunkt4 weisen zusätzlich die Bande bei 540 cm^{-1} auf.

Die Nachkorrosionsuntersuchungen bestätigen die Schlussfolgerungen aus den EIS-Auswertungen: eine Barrierschicht aus Ceroxid/-hydroxid hat sich in den korrodierten Bereichen abgeschieden. Die abgeschiedenen Schichten weisen somit Potential zur Selbstheilung auf.

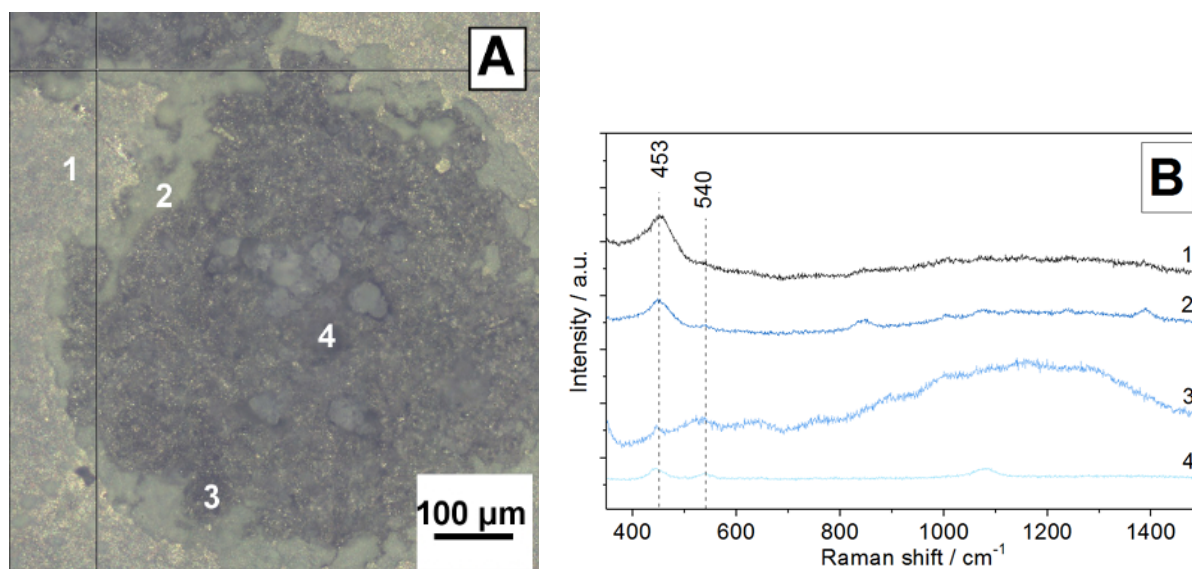


Abb. 32 (A,B): US_{H_2O} nach 1 h Polarisation um +0.5 V vs. OCP und anschließend 13 h Immersion in 0.05 M NaCl bei pH=10. (A) Mikroskop-Aufnahme eines korrodierten Bereiches und (B) Raman Spektren ausgewählter Bereiche aus (A).

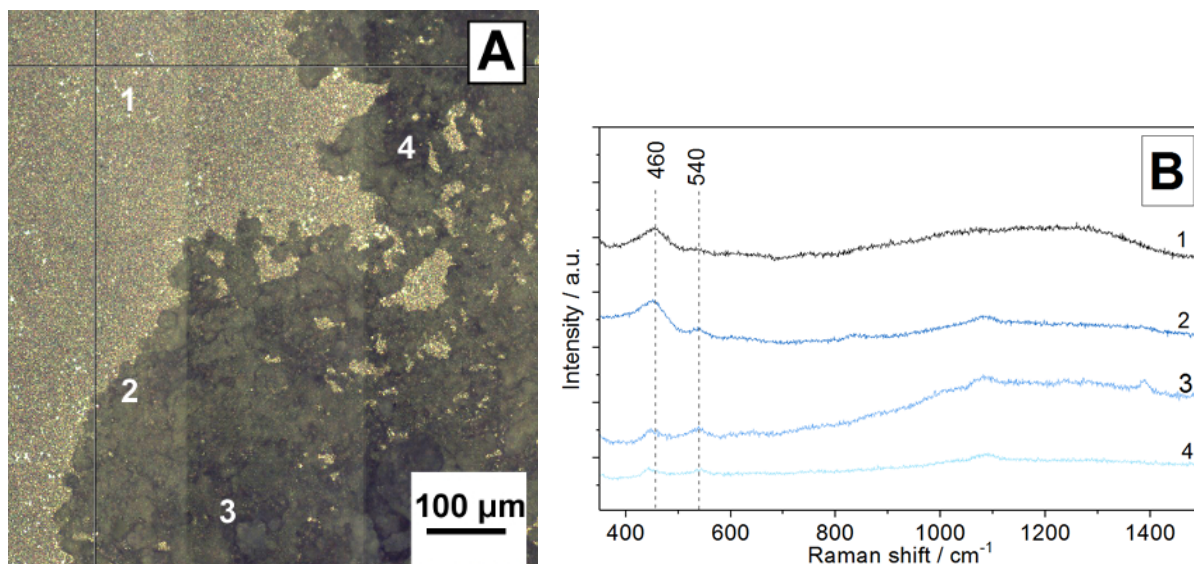


Abb. 33 (A,B): US_{EtOH} nach 1 h Polarisation um +0.5 V vs. OCP und anschließend 13 h Immersion in 0.05 M NaCl bei pH=10. (A) Mikroskop-Aufnahme eines korrodierten Bereiches und (B) Raman Spektren ausgewählter Bereiche aus (A).

4.1.7 90°Peel-Test

Die abgeschiedenen Schichten wurden weiterhin auf ihre Wirkung als Haftvermittler untersucht. Hierfür wurden an den Proben US_{H_2O} , US_{EtOH} und AZ31, als Referenzprobe, der 90°-Schältest mit einem Epoxidharz als Adhäsiv durchgeführt. Die breitennormierten Schälkräfte sind in Abb. 34A dargestellt. Es ist erkennbar, dass durch die Abscheidung der Schichten die Schälkraft um das 10-fache durch US_{H_2O} bzw. das 4-fache durch US_{EtOH} gesteigert werden. Die erhöhte Adhäsion ist dadurch zu erklären, dass die Schichten auf Grund der porösen Morphologie eine größere Oberfläche für mechanische Verzahnung (interlocking) mit dem Epoxidharz bieten. Da die Schicht US_{H_2O} Risse aufweist, biete diese Schicht wiederum im Vergleich zu US_{EtOH} eine größere Oberfläche an.

Die Schicht US_{H_2O} ist somit im Vergleich zu US_{EtOH} der schlechtere Korrosionsinhibitor aber gleichzeitig der bessere Adhäsionsvermittler. Die Adhäsion zwischen US_{EtOH} und dem Epoxidharz kann jedoch durch eine Nachbehandlung mit Haftvermittlern gesteigert werden. Die Nachbehandlung bestand dabei aus der Immersion der Probe in 0.01 mol/L PAA oder APPA für 30 oder 60 min. Wie in Abb. 34B zu erkennen ist, ist die Adhäsionssteigerung nach 30 min Immersion größer als nach 60 min. Desweiteren ist die Adhäsionssteigerung durch die

Behandlung mit APPA größer als mit PAA. Die höchste Adhäsion wird somit durch eine 30-minütige Immersion in APPA erreicht. Die Schälkraft beträgt in etwa dem zwölf-fachen Wert gegenüber AZ31.

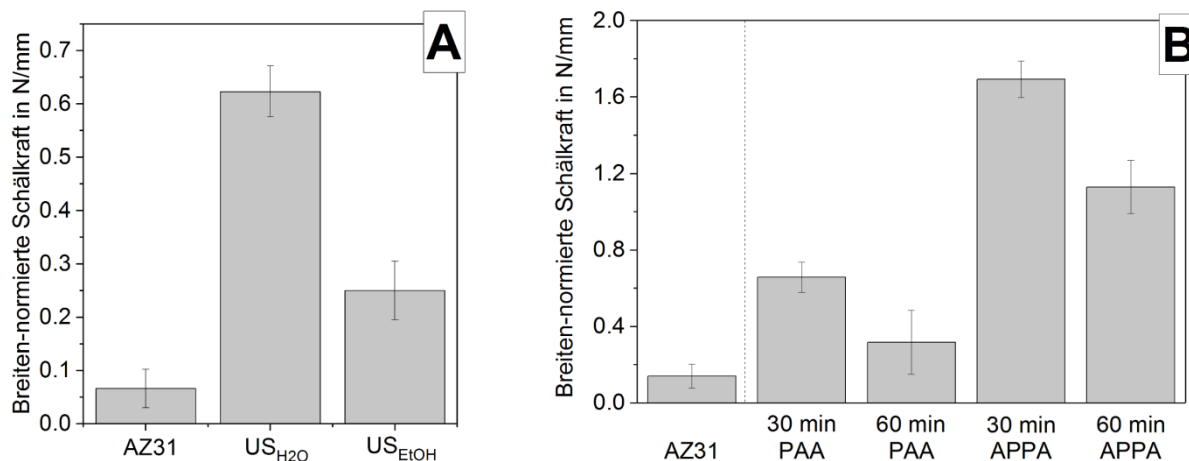


Abb. 34 (A,B): Breiten-normierte Schälkraft, gemessen bei 90% rF nach 24 h Auslagerung bei 100% rF bei 40 °C. (A) US_{H2O} und US_{EtOH} mit AZ31 als Referenz und (B) US_{EtOH} nachbehandelt mit Haftvermittler und AZ31 als Referenz.

4.1.8 Schlussfolgerungen

Die sonochemische Abscheidung von Ceroxidschichten führte, im Vergleich zu konventionellen CeCCs, zu der rissverminderten Schicht US_{H2O}. Die Zugabe von Ethanol führte zur rissfreien Schicht US_{EtOH}. Beide Schichten weisen eine poröse Oberfläche auf, die im Querschliff betrachtet zellulär ist. Die Schichten bestehen aus Ceroxid/-hydroxid und haben Nitrat, als Rest vom Edukt, sowie Magnesiumoxid eingelagert. Die Schichten weisen Korrosionsinhibition auf. Sie wirken als Barriere und möglicherweise als aktiver Korrosionsinhibitor. Zusätzlich steigern die Schichten die Adhäsion zu einem Epoxidharz, welches stellvertretend für die verbesserte Weiterverarbeitbarkeit des Substrates mit organischen Schichten steht. Die Adhäsion konnte weiterhin durch Nachbehandlung mit den Haftvermittlern APPA Und PAA gesteigert werden. Die abgeschiedenen Schichten US_{H2O} und US_{EtOH} haben somit das Potential, Chromat-haltige Schichten zu ersetzen.

4.2 Sonochemische Abscheidung von Cerphosphat-haltigen Schichten

4.2.1 Problemstellung und methodischer Ansatz

Cer-haltige Schichten werden als mögliche Alternativen zu Cr(VI)-haltigen Korrosionsschutzschichten in Betracht gezogen. Die in dieser Arbeit entwickelten Schichten US_{H_2O} und US_{EtOH} wirkten zwar als Barrierschichten und bieten somit passiven Korrosionsschutz, jedoch wiesen diese Schichten kein ausgeprägtes Selbstheilungsvermögen auf. Dieses könnte durch den Einbau einer zusätzlichen Komponente, die im Falle eines lokalen Angriffs freigesetzt wird, erhöht werden.

Die Bildung und gleichzeitige Beladung einer porösen Schicht mittels Ultraschall wurde bereits veröffentlicht, jedoch bestand die poröse Schicht nur aus Oxiden der Substratmetalle. [111]

Die Nachbehandlung von konventionellen CeCCs mit Phosphat führt zur Risschließung und Umwandlung von Ceroxid zu hydratisiertem Cerphosphat, wodurch eine Erhöhung des Korrosionswiderstands erreicht werden konnte. [108,112] Hieraus entstand die Idee von Heller *et al.*, die CeCCs direkt während deren Abscheidung mit Phosphat zu beladen. [113] Jedoch führten diese Untersuchungen zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis. Es wurden zwar Cerphosphat-Schichten abgeschieden, diese stark rissbehafteten Schichten wiesen jedoch eine schlechtere Anhaftung zum Substrat und weniger ausgeprägte Korrosionsinhibition auf, als die nachträglich behandelten CeCCs. [113]

Das Ziel dieser Studien ist die Abscheidung von Cerphosphat-haltigen Schichten, so dass auf eine nachträgliche Phosphatbehandlung verzichtet werden kann. Diese Schichten sollen eine höhere Korrosionsinhibition und ein höheres Selbstheilungsvermögen als die rein Ceroxid-haltigen Schichten US_{H_2O} und US_{EtOH} aufweisen. Zusätzlich soll auch die Adhäsion zu organischen Verbindungen, wie z. B. Epoxiden, erhöht werden. Des Weiteren sollen bei der Synthese nur umweltverträgliche Chemikalien eingesetzt werden. Hierfür dienen die Studien von Heller *et al.* [113] als Basis.

Um diese zu erreichen, soll die Abscheidung sonochemisch erfolgen, da bereits bei der Abscheidung der Schichten US_{H_2O} und US_{EtOH} gezeigt wurde, dass hierdurch eine gute Anhaftung zum Substrat erreicht werden kann.

4.2.2 Morphologie der Schichten

Die Morphologie der Oberflächen von US_{3CeP} und US_{4CeP} wurden mittels FE-REM untersucht, die resultierenden Aufnahmen sind in Abb. 35 gezeigt. Wie in Abb. 35C zu sehen ist, weist die Schicht US_{3CeP} zwei verschiedene Arten von Rissen auf: stark verzweigte Risse und grade Risse. Die stark verzweigten Risse können daraus resultieren, dass das Schichtwachstum, ausgehend vom inselartigen Schichtwachstum, noch nicht ganz abgeschlossen ist. Die geraden Risse dagegen könnten durch die Einwirkung des Vakuums, welches im REM vorliegt, verursacht worden sein. Dagegen ist in der REM-Aufnahme von US_{4CeP} in Abb. 35D eine kompakte Schicht mit geraden Rissen erkennbar. Bei dieser Schicht scheint eine vollständige Bedeckung der Substratoberfläche erreicht zu sein, während die Risse vakuum-induziert sind.

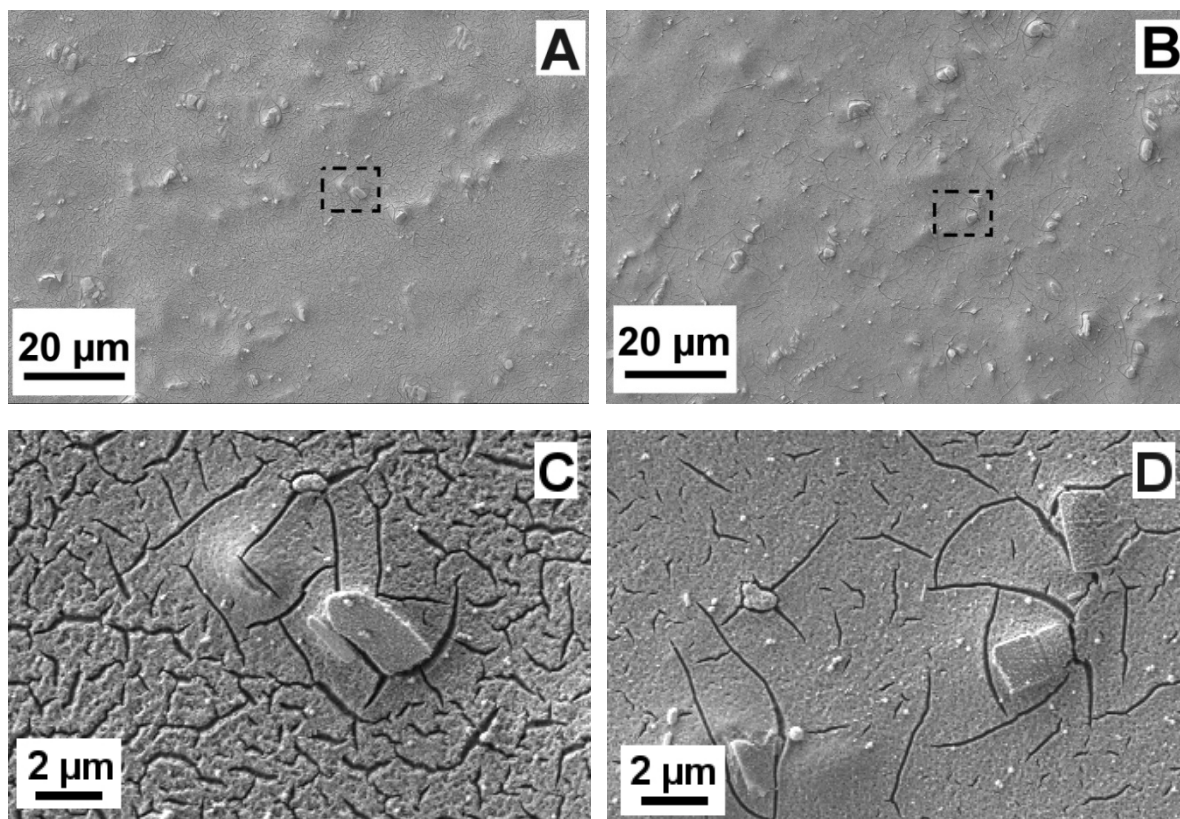


Abb. 35 (A-D): FE-REM Aufnahmen der Oberflächen von US_{3CeP} und US_{4CeP} . (A) Probe US_{3CeP} , (B) Probe US_{4CeP} , (C) Vergrößerung des Ausschnitts aus (A) und (D) Vergrößerung des Ausschnitts aus (B).

Für die Untersuchung der Elementverteilung wurden von den Proben EDX-Mappings aufgenommen. Exemplarisch sind diese für $\text{US}_{3\text{CeP}}$ in Abb. 36 gezeigt. Darin ist erkennbar, dass die Elemente Sauerstoff, Cer und Phosphor gleichmäßig über die Probenoberfläche, jedoch nicht in den Rissen detektiert wurden. Dieses ist auch bei Aluminium, neben einigen Agglomeraten auf der Oberfläche, der Fall. Magnesium hingegen, wurde zwar auch auf der Oberfläche, jedoch gehäuft in den Rissen detektiert. Dieses deutet darauf hin, dass die abgeschiedenen Schichten aus einem Cerphosphat/-oxid/-hydroxid- Gemisch bestehen könnten. In den Schichten sind möglicherweise zusätzlich noch die Elemente Magnesium und Aluminium eingelagert. Eine genaue Aussage diesbezüglich ist auf Grund der Informationstiefe der Methode EDX, welche die vorliegenden Schichtdicken übersteigt, nicht zu treffen. Demnach könnten diese Signale auch aus dem Substrat heraus generiert worden sein.

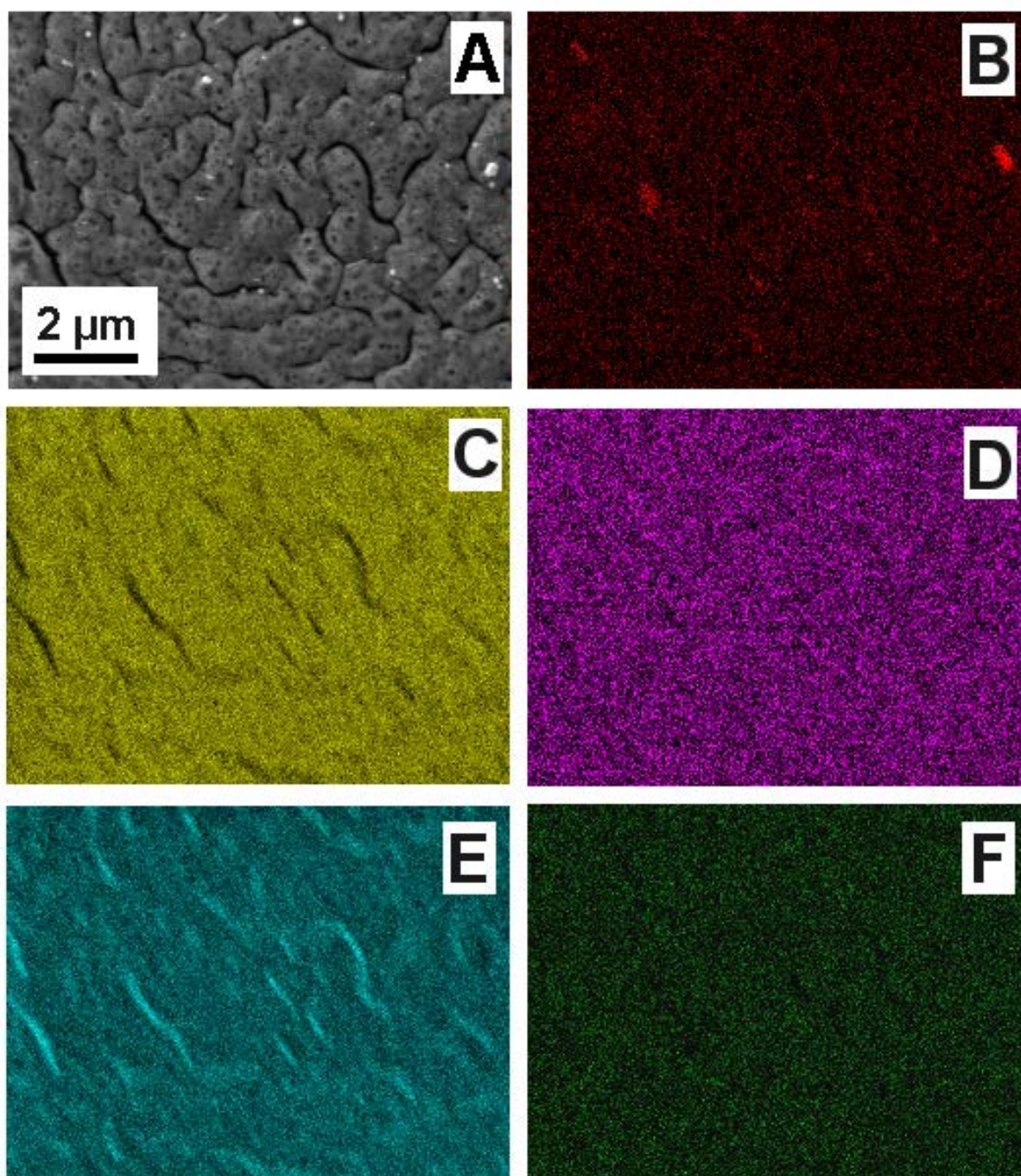


Abb. 36 **(A-F)**: FE-REM Aufnahme und EDX Mappings von US_{3CeP} . **(A)** FE-REM Bild zur Übersicht, **(B)** EDX-Mapping der Aluminium-Atome, **(C)** EDX-Mapping der Sauerstoff-Atome, **(D)** EDX-Mapping der Cer-Atome, **(E)** EDX-Mapping der Magnesium-Atome und **(F)** EDX Mapping der Phosphor-Atome.

An den abgeschiedenen Schichten US_{3CeP} und US_{4CeP} wurden zusätzlich FIB-Schnitte vorgenommen, die resultierenden REM-Aufnahmen sind in Abb. 37 gezeigt. In Abb. 37A ist zu erkennen, dass US_{3CeP} keine vollständige Deckschicht ist, sondern aus einzelnen Inseln besteht, die nicht zusammen gewachsen sind. Hierbei beträgt die Höhe der Inseln 300-450 nm. US_{4CeP} hingegen ist eine vollständige Deckschicht

mit einer Schichtdicke von 400-450 nm, siehe Abb. 37B. Der gezeigte Riss verläuft nicht durchgängig bis zur Substratoberfläche, sondern beginnt an der Schichtoberfläche und endet innerhalb der Schicht. Es ist denkbar, dass bei $\text{US}_{4\text{CeP}}$ die Inseln, wie bei $\text{US}_{3\text{CeP}}$ zu sehen sind, zwar bereits zusammengewachsen und verdichtet sind, dieses Zusammenwachsen jedoch graduell von der Substratoberfläche beginnt. Andererseits waren in den FE-REM Aufnahmen der Oberflächen von $\text{US}_{4\text{CeP}}$ (Abb. 35D) nur gerade Risse erkennbar: Aus diesem Grund wird daraus geschlossen, dass der gezeigte Riss ein durch die Messbedingungen induzierter Spannungsriss ist. Weiterhin fällt auf, dass die Schichten $\text{US}_{3\text{CeP}}$ und $\text{US}_{4\text{CeP}}$ keine zelluläre Porosität aufweisen, wie die Ceroxid-haltigen Schichten $\text{US}_{\text{H}_2\text{O}}$ und US_{EtOH} , sondern nur vereinzelt Poren im Nanometerbereich aufweisen und insgesamt sehr kompakt ist. Diese kompakte Morphologie könnte im Falle von $\text{US}_{4\text{CeP}}$ zu einer erhöhten Barrierewirkung gegenüber $\text{US}_{\text{H}_2\text{O}}$ und US_{EtOH} führen.

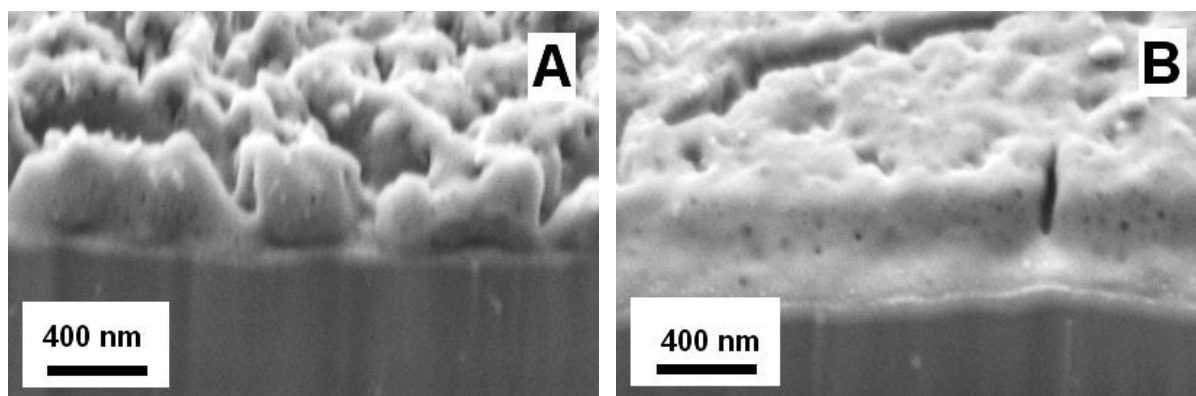
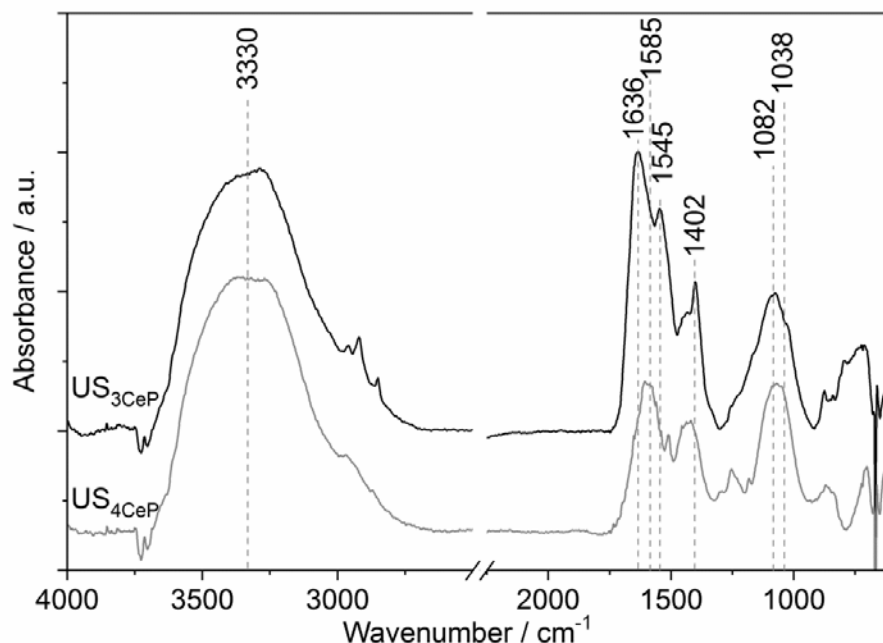


Abb. 37 (A,B): FE-REM Aufnahmen der Cerphosphat-haltigen Schichten im Bereich eines FIB-Schnittes. (A) Probe $\text{US}_{3\text{CeP}}$ und (B) Probe $\text{US}_{4\text{CeP}}$.

4.2.3 Analyse der chemischen Zusammensetzung

Für die Analyse der chemischen Zusammensetzung wurden die Proben zunächst spektroskopisch mit FT-IRRAS und Raman Spektroskopie untersucht. Die resultierenden Spektren sind in Abb. 38 und Abb. 39 gezeigt, die Zuordnung der Banden aus den FT-IRRAS Spektren ist in Tab. 7 gelistet. Die Banden in den FT-IRRAS Spektren bei 3330 und 1636 cm^{-1} weisen auf die Anwesenheit von Hydroxiden hin. Die Banden bei 1585 , 1545 und 1402 cm^{-1} können Carboxylaten zugeordnet werden, die aus dem Edukt Citronensäure resultieren. Ferner können die Banden bei 1082 und 1038 cm^{-1} Phosphaten zugeordnet werden.


 Abb. 38: FTIRAS Spektren der Cerphosphat-haltigen Schichten US_{3CeP} und US_{4CeP} .

Tab. 7: Zuordnung der relevanten Banden aus den FT-IRRAS Spektren in Abb. 38.

Banden-position [cm ⁻¹]	Zugeordnete Gruppe	Zugeordnete Molekül- Schwingung	Position der Bande in der Literatur [cm ⁻¹]
3330	Hydroxid	$\nu(OH)$	3435 [96]
1636	Hydroxid	$\delta(HOH)$	1630 [96]
1585/1545	Carboxylat	$\nu_{as}(COO^-)$	1560 [114]
1402	Carboxylat	$\nu_s(COO^-)$	1402 [114]
1082	Phosphat	$\nu(PO_4)/$ $\nu(HPO_4)$	1086/1077 [115]
1038	Phosphat	$\nu(PO_4)$	1038 [115]

Die Raman Spektren der Proben US_{3CeP} und US_{4CeP} weisen nur einen Peak bei 970 cm^{-1} auf, der Phosphat zugeordnet werden kann. Die erwarteten Banden einer Ce-O-Bindung, wie sie in den Raman-Spektren von US_{H_2O} und US_{EtOH} vorkommen (s. Abb. 18), sind nicht vorhanden.

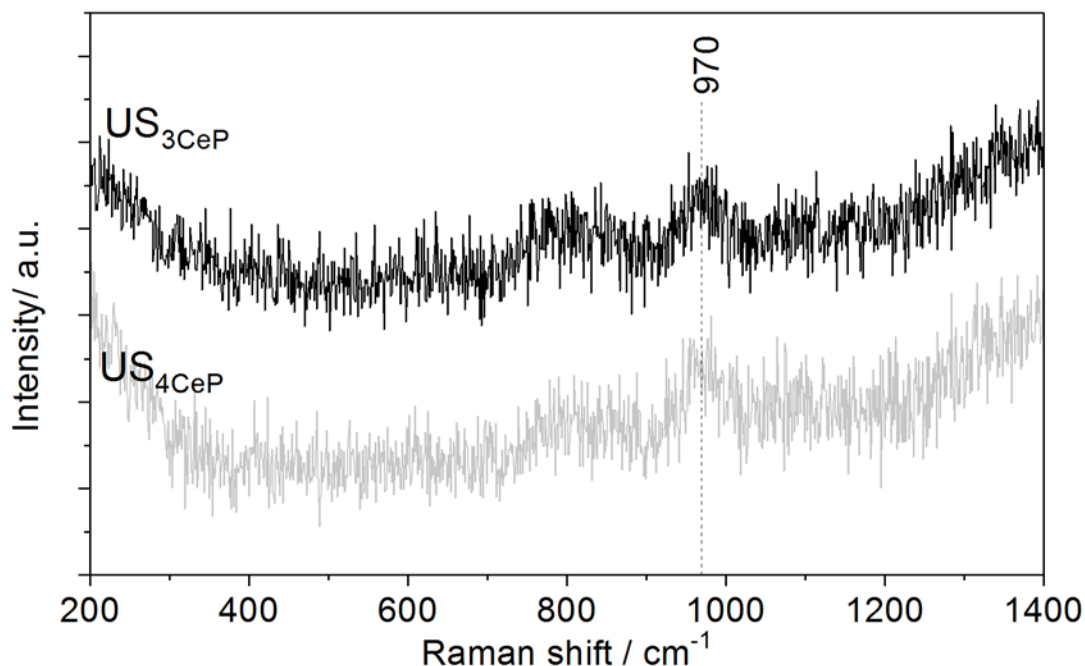
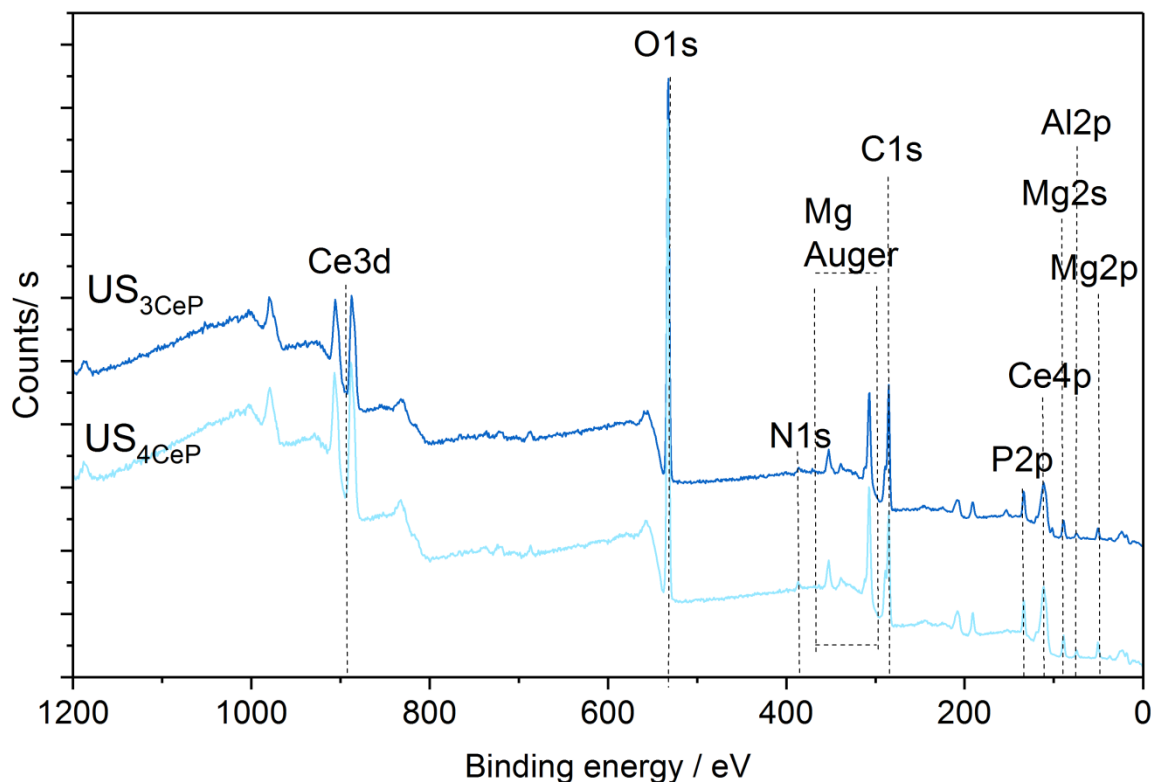


Abb. 39: Raman Spektren der Cerphosphat-haltigen Schichten US₃CeP und US₄CeP.

Ergänzend zu den spektroskopischen Methoden wurde die Analyse mittels XPS durchgeführt. Die Übersichtsspektren sind in Abb. 40 gezeigt, ausgewählte Elementspektren sind in den Abb. 41 bis Abb. 46 dargestellt. Aus den Spektren konnten die Elementzusammensetzung, sowie die chemische Umgebung der ausgewählten Elemente ermittelt werden, diese sind in Tab. 8 und Tab. 9 gelistet.

Die Übersichtsspektren von US₃CeP und US₄CeP weisen Signale, nachfolgend in Abfolge sinkender Anteile genannt, von Sauerstoff-, Kohlenstoff-, Phosphor-, Magnesium-, Cer-, Aluminium- und Stickstoff-Atomen auf. Auffällig ist hierbei der hohe Phosphoranteil.


 Abb. 40: XPS Übersichtsspektren der Proben US_{3CeP} und US_{4CeP} .

 Tab. 8: Elementzusammensetzung der Schichten US_{3CeP} und US_{4CeP} ermittelt aus den Übersichtsspektren.

Element	C	O	Mg	Al	N	Ce	P
	[at%]	[at%]	[at%]	[at%]	[at%]	[at%]	[at%]
US_{3CeP}	39.7	42.3	4.8	2.8	0.2	3.8	6.5
US_{4CeP}	36.1	43.7	5.2	3.2	0.2	4.4	7.2

Im Ce3d-Bereich konnten in den Spektren die Peaks bei 880.4, 898.8, 884.2 und 902.6 eV den beiden Multipletts der Ce^{3+} Spezies, v_0 und u_0 sowie v' und u' , zugeordnet werden, wie in Abb. 41A und B zu erkennen ist. Die Abwesenheit des markanten Satelliten-Peak von Ce^{4+} bei 916 eV in den Spektren beider Proben ergibt, dass US_{3CeP} und US_{4CeP} nur aus Ce^{3+} besteht. Dieses stimmt mit XPS Messungen der Spezies $CePO_3$ aus der Literatur überein. [116,117]

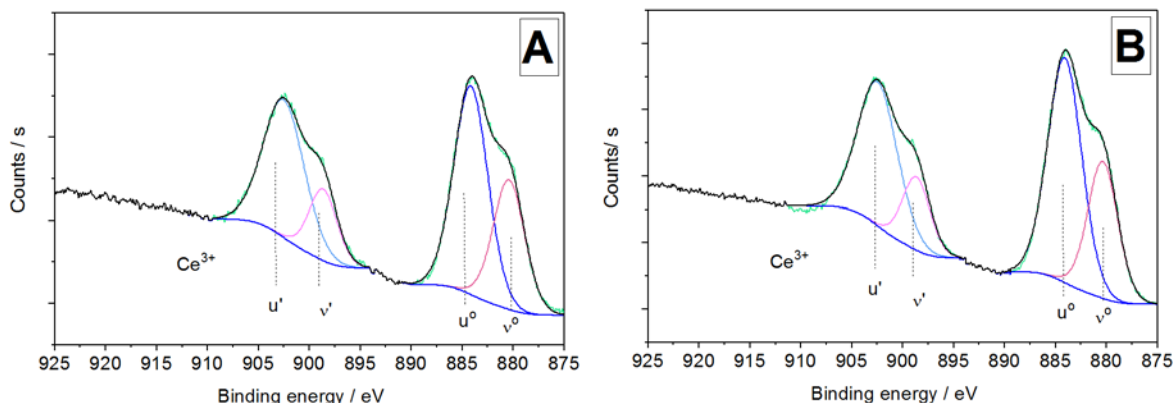


Abb. 41 (A,B): XPS-Spektren des Ce3d-Bereichs von (A) US_{3CeP} und (B) US_{4CeP} .

Der O1s-Bereich der Spektren (s. Abb. 42A und B) kann drei Sauerstoffspezies zugeordnet werden. Neben den Spezies O1 (adsorbiertes Wasser, Nitrat und Carbonat) und O2 (Hydroxyl-Spezies, adsorbierter Sauerstoff oder Carbonat), welche auch in den Spektren von US_{H_2O} und US_{EtOH} in Abb. 21B und C zu finden sind, kann eine weitere Bande bei ~532.3 eV angepasst werden. Diese wird nachfolgend als O4 bezeichnet und ist auf das Vorliegen von Phosphat [118–120] als auch Carbonat [121] zurück zu führen. Diese O4 Spezies hat bei US_{3CeP} als auch bei US_{4CeP} den höchsten Anteil mit ~60 %. Die Bande der Metall-Oxid Bindung bei 529.8 eV tritt in den Spektren nicht auf. Somit liegt der Sauerstoff in den Proben US_{3CeP} und US_{4CeP} als Carboxylat/Carbonat, Hydroxid oder Phosphat vor und nicht als Oxid. Die Schichten unterscheiden sich demnach stark in der Zusammensetzung verglichen mit den Schichten US_{EtOH} und US_{H_2O} , welchen einen hohen Oxid-Anteil aufweisen (vgl. Tab. 6).

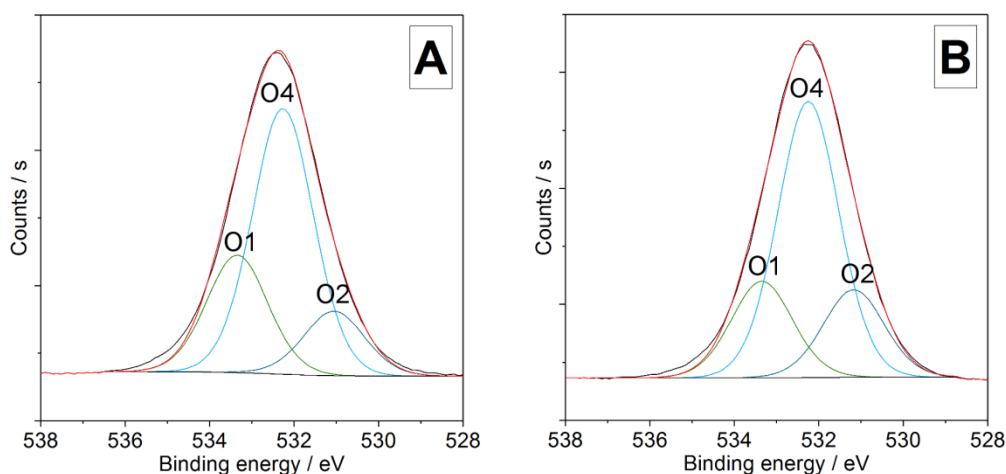


Abb. 42 (A,B): XPS-Spektren des O1s-Bereichs von (A) US_{3CeP} und (B) US_{4CeP} .

Der C1s Bereich der Spektren weist, wie in Abb. 43A und B zu erkennen ist, die Banden der verschiedenen Spezies C-C, C-Oxid und Carbonat/Carboxylat auf [109], welche auch in den Spektren der Ceroxid-haltigen Proben US_{H_2O} und US_{EtOH} auftraten. Die Banden liegen bei den Bindungsenergien 285.0, 286.9 und 288.9 eV. Auffällig ist, dass der Anteil der C-C- und C-Oxid-Spezies niedriger ist als bei den Ceroxid-haltigen Schichten. Der C-C-Anteil verringert sich bei höherer Behandlungszeit nochmals, während der C-Oxid-Anteil zunimmt. Auch hier ist erkennbar, dass der Carboxylat/Carbonat-Anteil bei den Phosphat-haltigen Proben US_{3CeP} und US_{4CeP} wesentlich höher liegt als bei US_{H_2O} und US_{EtOH} (Vgl. Tab. 6). Dieses ist durch den Zusatz der Citronensäure in der Reaktionslösung zu erklären. Hierbei werden mit zunehmender Beschallungszeit mehr Citronensäure-Fragmente oder Moleküle mit in die Schicht eingebaut.

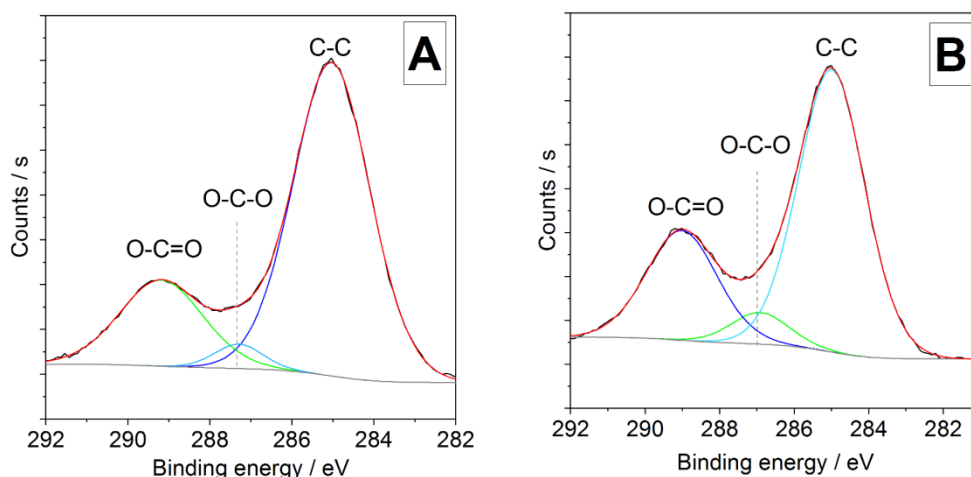


Abb. 43 (A,B): XPS-Spektren des C1s-Bereichs von (A) US_{3CeP} und (B) US_{4CeP} .

In den Spektren des P2p-Bereiches in Abb. 44 tritt bei US_{3CeP} und US_{4CeP} eine Bande bei 133 eV auf, welche auf die Anwesenheit von Phosphat hindeutet. [112,122–125] Die Kurvenanpassung kann mit den Spin-Bahn Kopplung resultierend in der Aufspaltung der Komponenten $P2p_{1/2}$ und $P2p_{3/2}$ [126] durchgeführt werden.

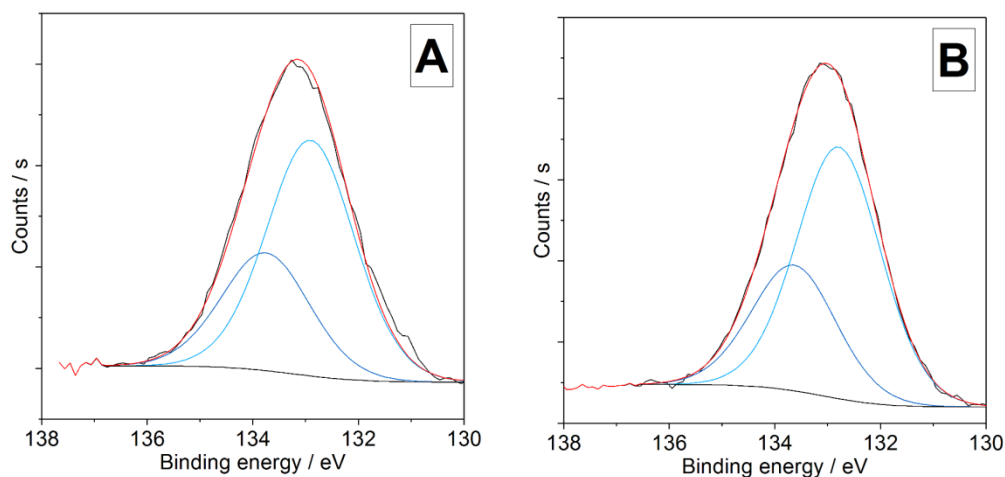


Abb. 44 (A,B): XPS-Spektren des P2p-Bereichs von (A) US_{3CeP} und (B) US_{4CeP} .

Der Mg1s Bereich weist in den Spektren beider Proben eine Banden bei Bindungsenergien von ~1307 eV auf, dieses deutet auf die Anwesenheit von Magnesiumhydroxid [127] hin.

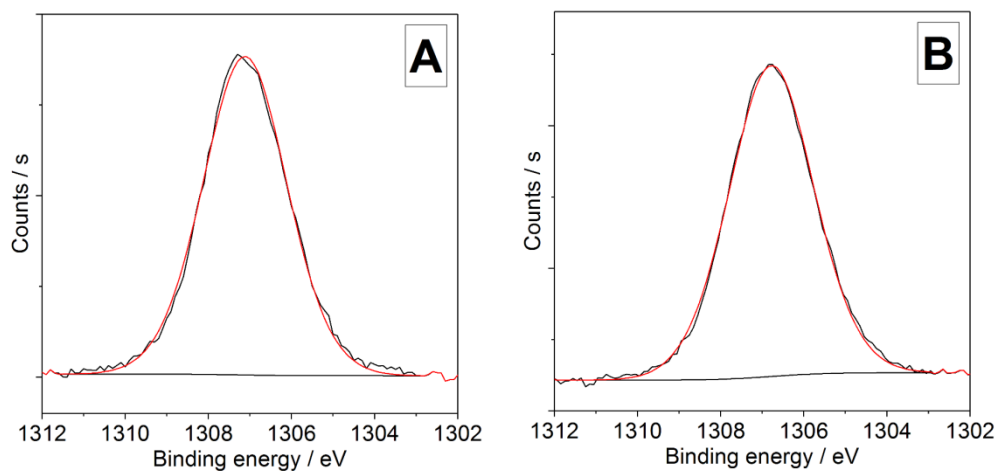


Abb. 45 (A,B): XPS-Spektren des Mg1s-Bereichs von (A) US_{3CeP} und (B) US_{4CeP} .

Die Al2p Spektren von US_3CeP und US_4CeP sind in Abb. 46 dargestellt. Diese weisen jeweils eine Bande bei ~ 74.2 eV auf, welche laut Literatur einer Aluminium-Phosphat Spezies [128] zugeordnet werden kann.

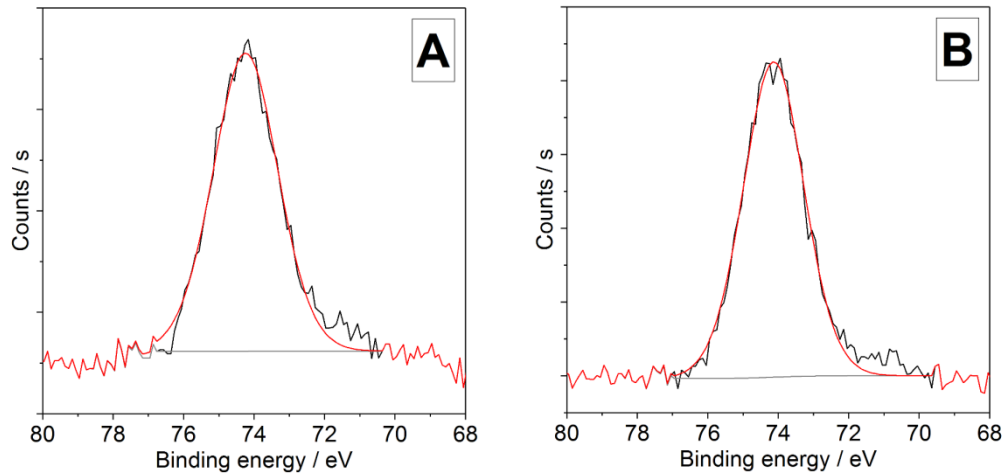


Abb. 46 (A,B): XPS-Spektren des Al2p Bereichs von (A) US_3CeP und (B) US_4CeP .

Tab. 9: Verhältnis der Cer-, Sauerstoff- und Kohlenstoff-Spezies ermittelt aus der Integration der Elementspektren im Ce3d, O1s und C1s Bereich für die Proben US_{3CeP} und US_{4CeP}.

	Ce3d		O1s			C1s		
Spezies	Ce ³⁺ [at%]	Ce ⁴⁺ [at%]	O1 [at%]	O2 [at%]	O4 [at%]	C-C [at%]	C-O [at%]	COO [at%]
US_{3CeP}	100	-	26.3	14.4	59.3	74.3	3.6	22.0
US_{4CeP}	100	-	21.0	19.0	60.0	66.2	6.4	27.4

Der XPS-Analyse nach bestehen die abgeschiedenen Schichten US_{3CeP} und US_{4CeP} aus Magnesium, Cer und Aluminium in Form von Phosphat oder Hydroxid oder die genannten Kationen sind an Carbonsäuren koordiniert.

Aus der Analyse der chemischen Zusammensetzung ergibt sich, dass die Schichten US_{3CeP} und US_{4CeP} aus Magnesium-, Cer- und Aluminium-Hydroxiden oder -Phosphaten bestehen. Auffällig ist, dass diese Schichten einen wesentlich geringeren Kohlenstoff- und Cer-Anteil, jedoch höhere Magnesium- und zusätzliche Aluminiumverunreinigung aufweisen, als die Ceroxid-Schichten US_{H₂O} und US_{EtOH}. Wie erwartet, konnte auch die Anwesenheit von Phosphor mittels XPS nachgewiesen werden, der Anteil ist hierbei in der Probe US_{3CeP} geringer als bei US_{4CeP}. Der höhere Anteil an Aluminium und Magnesium, sowie der geringere Anteil an Cer im Vergleich zu den phosphatfreien Cer-Schichten sind durch die geringere Konzentration an Cer-Ionen in der Reaktionslösung zu erklären.

4.2.4 Untersuchung der Korrosionsinhibition

Um die Korrosionsinhibition zu untersuchen, wurden die Proben einem passivierendem Elektrolyt und einem korrosiven Elektrolyt ausgesetzt und die Entwicklung der Impedanz mittels EIS verfolgt.

Die Ergebnisse der Messungen an US_{3CeP} und US_{4CeP} im passivierendem Elektrolyt (0.05 M NaCl bei pH=10), sind als Bode-Diagramm in den Abb. 47 und Abb. 48 aufgetragen. Übersichtshalber wurde die zeitabhängige Entwicklung der Impedanz bei 0.1 Hz in einem zusätzlichen Diagramm aufgetragen, dieses ist in Abb. 49 gezeigt.

Den Bode Plots ist zu entnehmen, dass beide Schichten ein ähnliches Verhalten aufweisen. Die Impedanz im niedrigen Frequenzbereich steigt während der ersten Stunde der Immersion an, wobei die Probe US_{3CeP} schneller einen stabilen Zustand erreicht. Nach 1 h Immersion weisen die Impedanzen einen vergleichbaren Verlauf auf und auch die Phase hat in beiden Fällen nur eine Zeitkonstante. Bei weiterer Immersion steigt die Impedanz bei 0.1 Hz kontinuierlich an, die Erhöhung fällt bei Probe US_{4CeP} jedoch stärker aus als bei US_{3CeP} , wie aus Abb. 49 ersichtlich ist.

Dieses deutet darauf hin, dass die Immersion in 0.05 NaCl bei pH=10 zu Abscheidungen führt, die das Substrat, insbesondere im Falle der unvollständigen Schicht US_{3CeP} , vor weiterer Korrosion schützt. Die Abscheidungen sind hierbei an einen Auflösungsprozess gekoppelt, in der sich das Substrat und/oder die Cerphosphat-haltige Schicht US_{3CeP} bzw. US_{4CeP} auflöst. Die Abscheidungen könnten somit Korrosionsprodukte des Substrates AZ31 oder aber auch redepositionierte Cer-/Magnesium-/Aluminium-Hydroxid/-Oxid oder -Phosphat-Spezies sein. Bei fortlaufender Immersion steigt die Impedanz bei der Probe US_{4CeP} auf Grund der höheren gegebenen Bedeckung des Substrates im Vergleich zu US_{3CeP} stärker an.

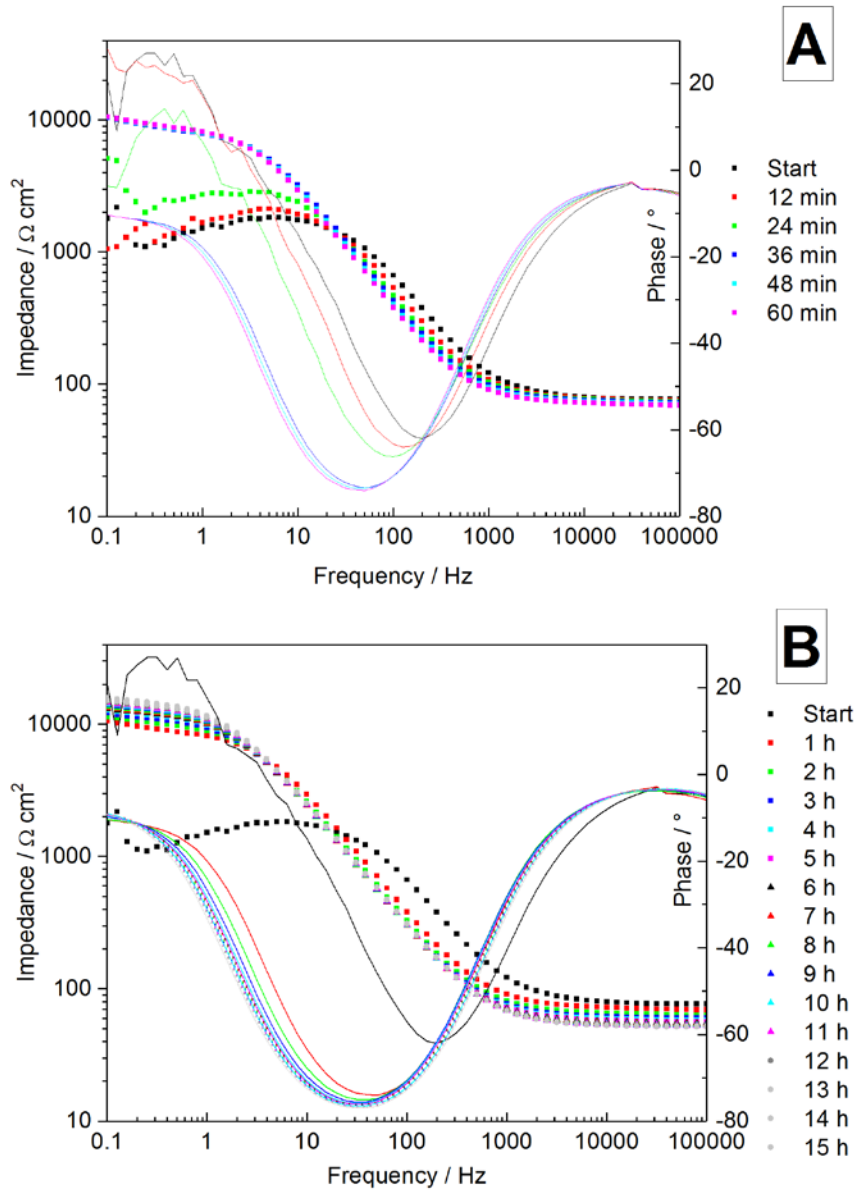


Abb. 47 **(A,B)**: Bode-Diagramme der EIS-Spektren von US_{3CeP} bei Immersion in 0.05 mol/L NaCl bei pH=10. **(A)** Bode Diagramm der Messungen innerhalb der ersten Stunde und **(B)** Bode-Diagramm der stündlichen Entwicklung.

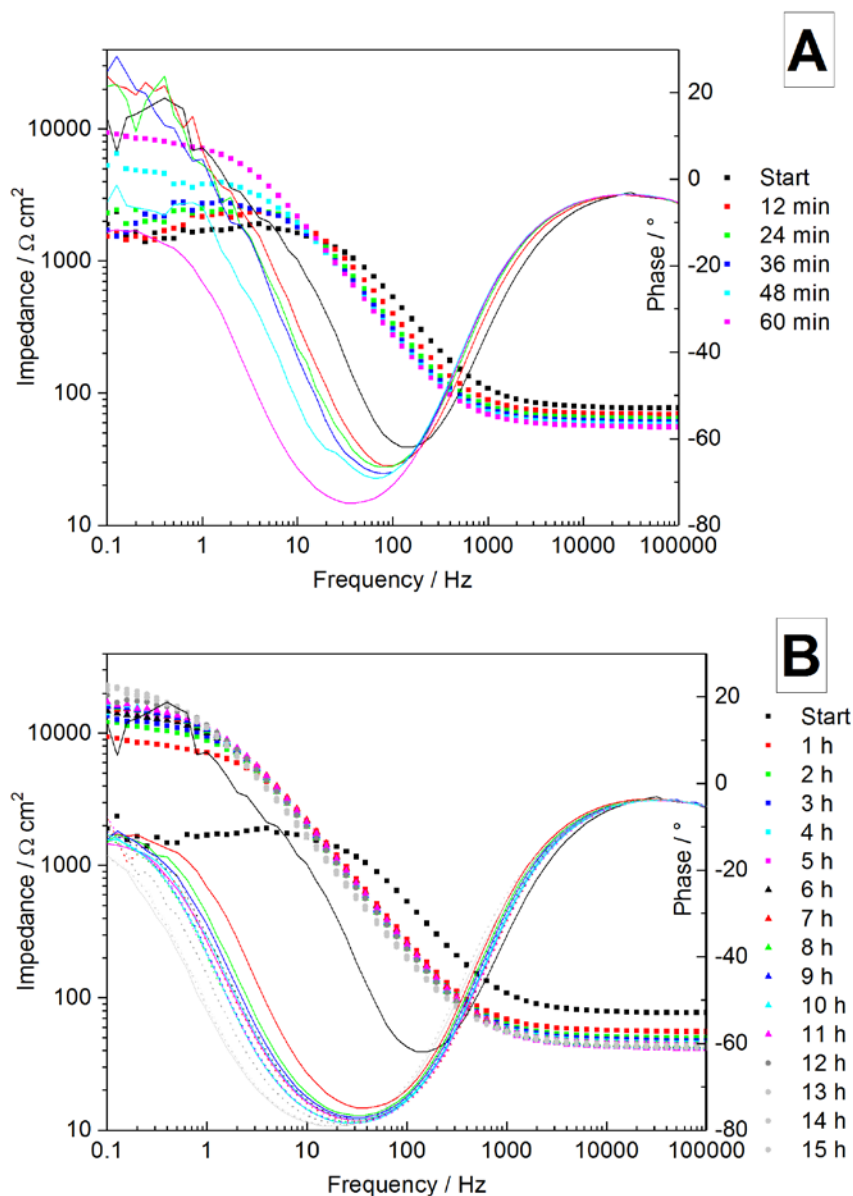


Abb. 48 (A,B): Bode-Diagramme der EIS-Spektren von $\text{US}_{4\text{CeP}}$ bei Immersion in 0.05 mol/L NaCl bei pH=10. (A) Bode Diagramm der Messungen innerhalb der ersten Stunde und (B) Bode-Diagramm der stündlichen Entwicklung.

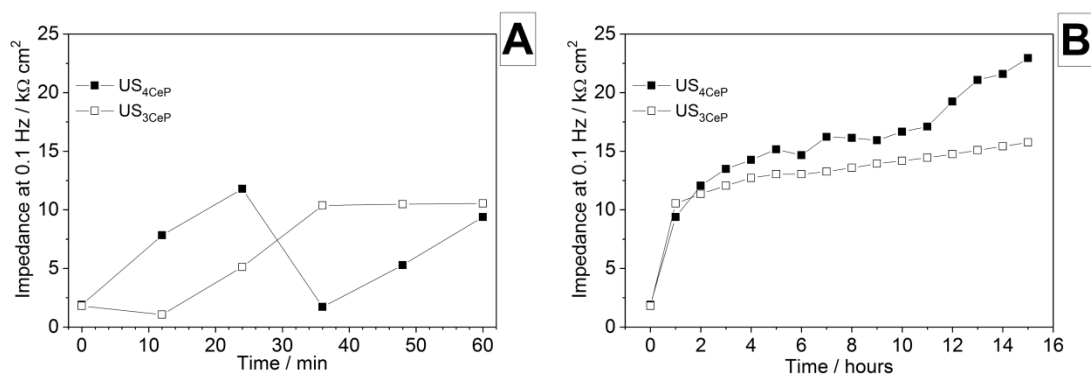


Abb. 49 (A,B): Auftragung der Impedanz bei 0.1 Hz in Abhängigkeit der Zeit für $\text{US}_{3\text{CeP}}$ und $\text{US}_{4\text{CeP}}$ gemessen in 0.05 M NaCl bei pH=10. (A) Auftragung für die erste Stunde und (B) stündliche Auftragung.

Die Abb. 50 und Abb. 51 zeigen die Ergebnisse der EIS-Messungen an den Proben $\text{US}_{3\text{CeP}}$ und $\text{US}_{4\text{CeP}}$ im korrosiven Elektrolyt (0.05 M NaCl bei pH=7) in Form von Bode-Diagrammen. Zusätzlich ist die zeitabhängige Entwicklung der Impedanz bei 0.1 Hz in einem separaten Diagramm aufgetragen, welches in Abb. 52 gezeigt ist. Die Impedanz im niedrigen Frequenzbereich steigt bei beiden Proben während der ersten Stunde der Immersion in gleichem Maße an, wobei sich die Phase von $\text{US}_{3\text{CeP}}$ im Vergleich zu $\text{US}_{4\text{CeP}}$ schneller stabilisiert. Nach 2 h Immersion ist die Impedanz von $\text{US}_{4\text{CeP}}$ höher angestiegen als von $\text{US}_{3\text{CeP}}$. Bei fortschreitender Immersion steigt die Impedanz weiterhin, jedoch liegt die Impedanz von $\text{US}_{4\text{CeP}}$ stets höher als bei $\text{US}_{3\text{CeP}}$. Nach 14 h Immersion sinkt jedoch die Impedanz von $\text{US}_{3\text{CeP}}$ stark ab, während diese bei $\text{US}_{4\text{CeP}}$ noch leicht ansteigt. Nach 16 h Immersion sinkt auch bei $\text{US}_{4\text{CeP}}$ die Impedanz leicht ab, der Wert liegt hierbei mit $\sim 25 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ dabei immernoch höher als der Maximalwert von $\text{US}_{3\text{CeP}}$ von $\sim 17 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$.

Demnach scheiden sich auch im korrosiven Medium Korrosionsprodukte oder Ceroxid-/Phosphatspezies ab, die das Substrat zusätzlich vor einem korrosiven Angriff schützen. Auffällig ist hierbei, dass sich die Phase schneller stabilisiert und die Impedanz höhere Werte erreicht als im passivierenden Medium bei pH=10 (Vgl. Abb. 47 und Abb. 48). Dieses könnte darauf zurück zu führen sein, dass im korrosiven Medium die Auflösungsreaktionen vergleichsweise beschleunigt werden und demnach eine höhere Konzentration an Mg^{2+} , Al^{3+} , Ce^{3+} oder PO_4^- in Lösung unmittelbar vor der Substratoberfläche vorliegt. Die hohe lokale Ionenkonzentration führt gleichzeitig zu einem größeren Maß an Abscheidung. Hierdurch könnten die Poren der Schicht schneller geschlossen bzw. die freiliegenden Substratareale schneller abgedeckt werden. Nach längerer Immersionszeit ist eine beginnende Spaltkorrosion im Bereich des O-Rings zu beobachten, so dass die Impedanz nicht mehr ansteigt sondern absinkt.

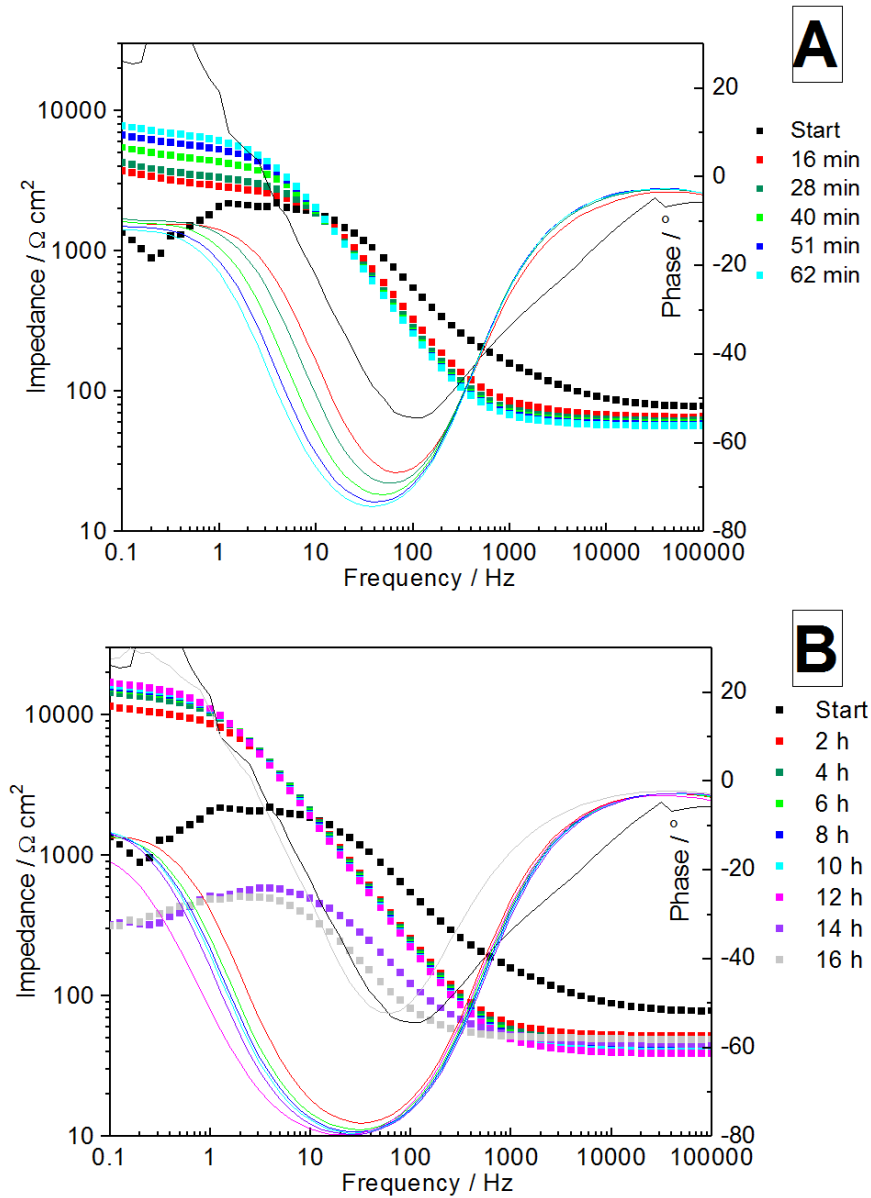


Abb. 50 (A,B): Bode-Diagramme der EIS-Spektren von US_{3CeP} bei Immersion in 0.05 mol/L NaCl. (A) Bode Diagramm der Messungen innerhalb der ersten Stunde und (B) Bode-Diagramm der stündlichen Entwicklung.

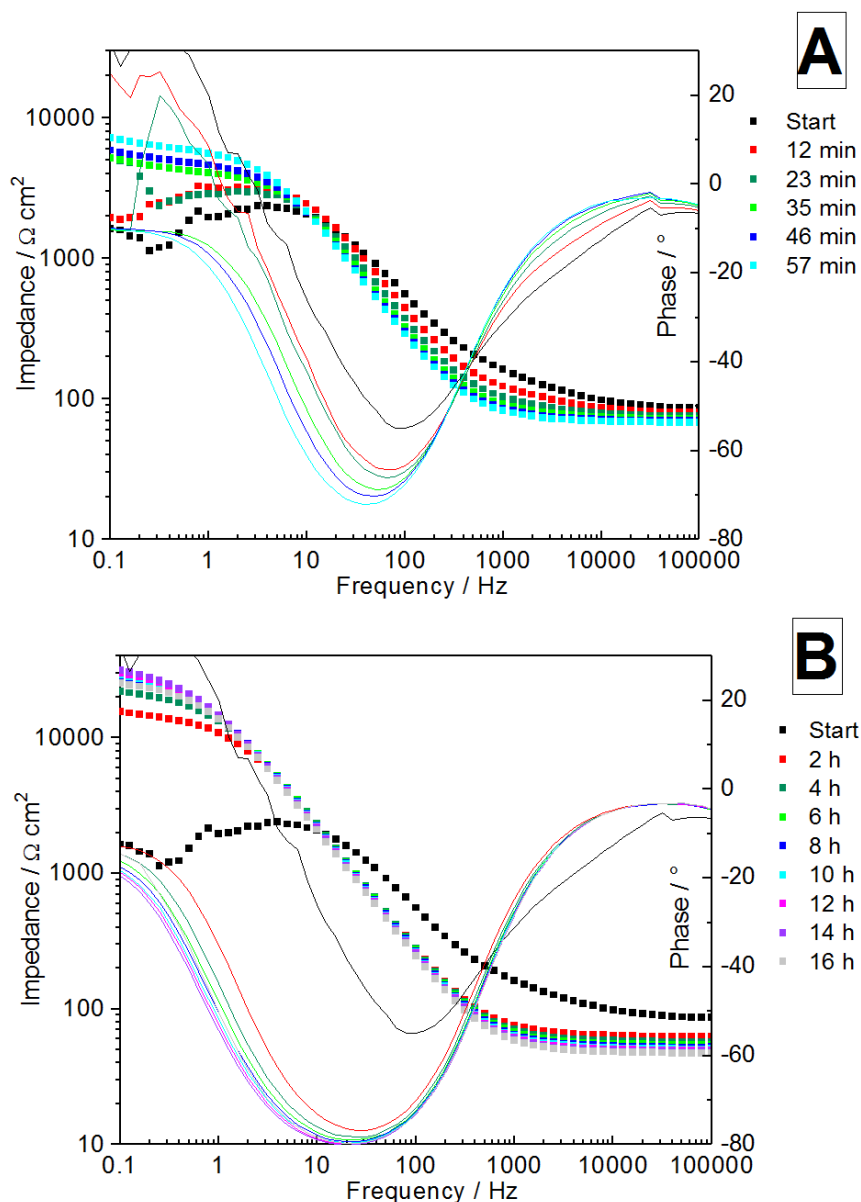


Abb. 51 (A,B): Bode-Diagramme der EIS-Spektren von US_{4CeP} bei Immersion in 0.05 mol/L NaCl. (A) Bode Diagramm der Messungen innerhalb der ersten Stunde und (B) Bode-Diagramm der stündlichen Entwicklung.

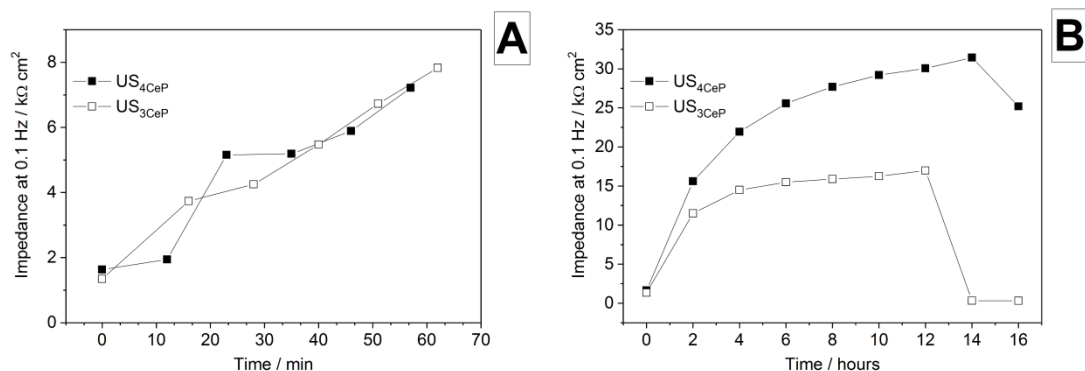


Abb. 52 (A,B): Auftragung der Impedanz bei 0.1 Hz in Abhängigkeit der Zeit für US_{3CeP} und US_{4CeP} gemessen in 0.05 M NaCl. (A) Auftragung für die erste Stunde und (B) stündliche Auftragung.

4.2.5 Untersuchung des Selbstheilungsvermögens

In dieser Untersuchung wird vor der Verfolgung der Impedanz die Korrosion angeregt. Hierfür wurden die Proben zunächst für 1 h um +0.5 V gegen das OCP polarisiert. Als Elektrolyt wurde 0.05 M NaCl bei pH=10 gewählt. Die Ergebnisse der Messungen an den Proben US_{3CeP} und US_{4CeP} sind als Bode-Diagramm in den Abb. 53 und Abb. 54 gezeigt. Zur besseren Übersicht wurde die bei 0.1 Hz gemessene Impedanz in Abhängigkeit von der Zeit separat als Diagramm in Abb. 55 aufgetragen.

Innerhalb der ersten Stunde nach Immersion steigt die Impedanz bei 0.1 Hz bei beiden Proben stetig an. Hierbei ist die Impedanz bei US_{4CeP} mit $2.2 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ höher als die von US_{3CeP} , welche $1.1 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ beträgt. Die Phase weist bei beiden Proben eine Zeitkonstante auf und die Phasenminima sinken stetig.

Ein sprunghafter Anstieg der Impedanz ist bei US_{3CeP} nach 3 h, bei US_{4CeP} nach 4 h zu verzeichnen: der Sprung bei US_{3CeP} von 1.7 auf $16.1 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ beträgt in etwa eine Zehnerpotenz, bei US_{4CeP} fällt der Sprung von 1.7 auf $20.4 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ noch höher aus. Mit fortschreitender Immersionszeit bleibt das Impedanzniveau von US_{3CeP} annähernd konstant. Bei US_{4CeP} hingegen steigt die Impedanz nach der Polarisation während der Immersionszeit von 4 bis 8 h stetig an, sinkt danach jedoch ab. Nach 13 h Immersion weisen beide Proben eine ähnliche Impedanz auf, diese beträgt $16.1 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ für US_{3CeP} und $16.4 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ für US_{4CeP} .

Aus dem zeitabhängigen Verlauf der Impedanz ist darauf zu schließen, dass die Polarisation zu einer pH-Wert Verschiebung führt, welche die Korrosion anregt. Hierdurch wird wiederum die Auflösung der Cer-/Magnesium-/Aluminium-Phosphat-Deckschicht eingeleitet, wobei die resultierenden Ionen an den Elektrolyten abgegeben werden. Im Falle von US_{3CeP} werden durch die Auflösung der Magnesiumoxidschicht des Substrates mehr Magnesiumionen freigesetzt, da bei dieser Probe keine vollständige Deckschicht aus Cer-/Magnesium-/Aluminium-Phosphat vorliegt. Nach Beendigung der Polarisation scheiden sich Korrosionsprodukte, auf Grund des lokalen pH-Anstiegs, bevorzugt auf den kathodischen Bereichen der Probenoberfläche ab. Dieses führt zu einem Anstieg der Impedanz. Dieser fällt bei US_{4CeP} stärker aus, als bei US_{3CeP} , da US_{4CeP} eine vollständige Deckschicht aufweist und dort somit mehr Cer-, Magnesium-,

Aluminium- und Phosphat-Ionen vorhanden sind, die zu den korrodierten Stellen migrieren können. Die zeitliche Versetzung des Impedanzsprungs ist auf die zeitliche Auflösung der Auftragung zurück zu führen. So kann es sein, dass bei der Probe US_{4CeP} der Impedanzanstieg in der Messung direkt nach der in Abb. 54B aufgetragenen Messung zu beobachten war und demnach eigentlich auch schon nach ca. 3 h zu beobachten war.

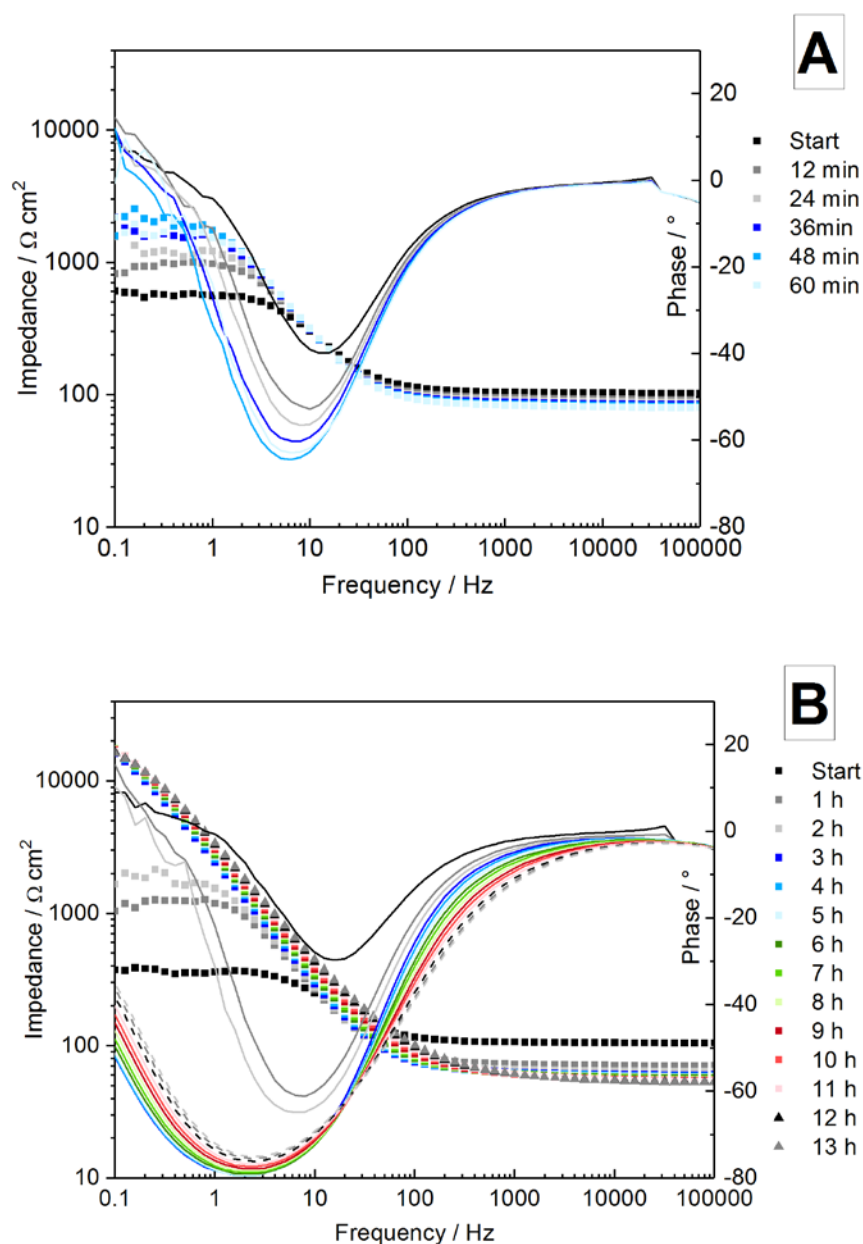


Abb. 53 (A,B): Bode-Diagramme der EIS-Spektren von US_{3CeP} nach 1 h Polarisation von +0.5 V vs. OCP und weiterer Immersion in 0.05 M NaCl bei pH=10. (A) Bode Diagramm der Messungen innerhalb der ersten Stunde und (B) Bode-Diagramm der stündlichen Entwicklung.

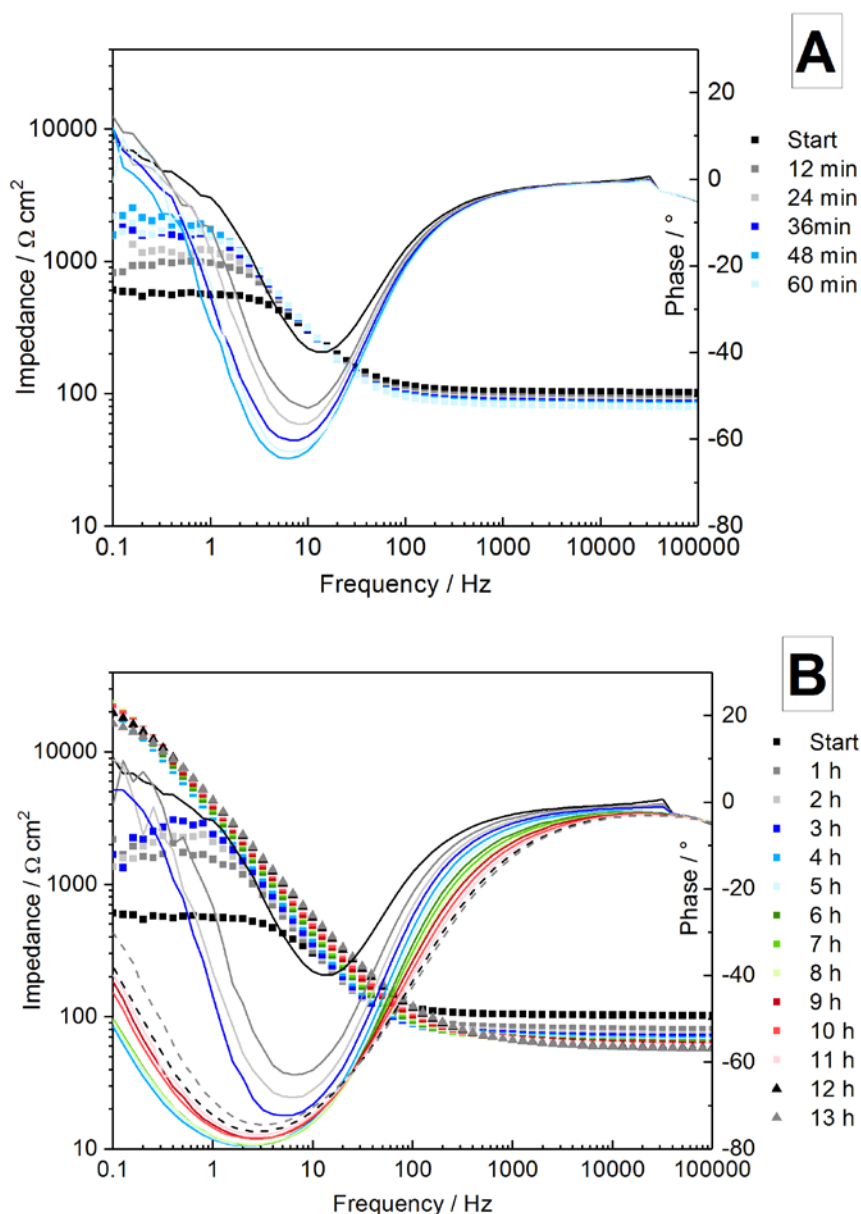


Abb. 54 (A,B): Bode-Diagramme der EIS-Spektren von $\text{US}_{4\text{CeP}}$ nach 1 h Polarisation von +0.5 V vs. OCP und weiterer Immersion in 0.05 M NaCl bei pH=10. (A) Bode Diagramm der Messungen innerhalb der ersten Stunde und (B) Bode-Diagramm der stündlichen Entwicklung.

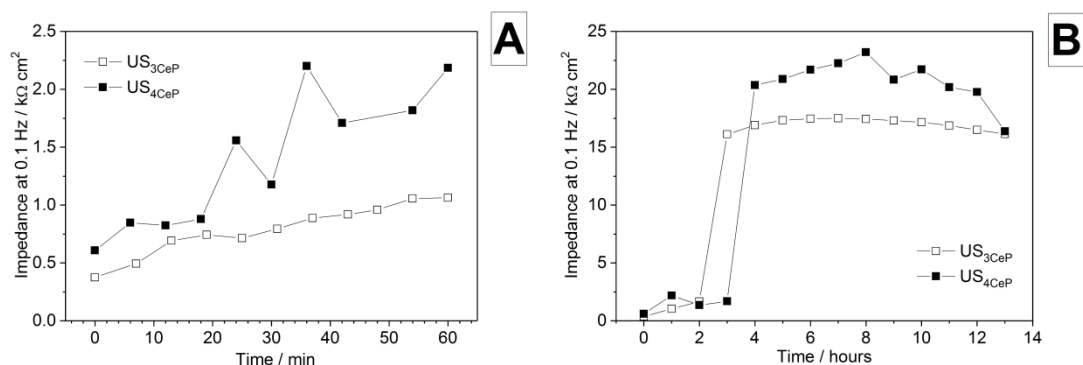


Abb. 55 (A,B): Auftragung der Impedanz bei 0.1 Hz in Abhängigkeit der Zeit für $\text{US}_{3\text{CeP}}$ und $\text{US}_{4\text{CeP}}$ gemessen in 0.05 M NaCl bei pH=10 nach 1 h Polarisation um +0.5 V vs. OCP. (A) Auftragung für die erste Stunde und (B) stündliche Auftragung.

4.2.6 Analyse nach Immersion im korrosiven Elektrolyt

Die Proben von $\text{US}_{3\text{CeP}}$ und $\text{US}_{4\text{CeP}}$ wurden nach 2 h Immersion im korrosiven Elektrolyt (0.05 M NaCl) mit Reinstwasser abgespült, im Reinstluftstrom getrocknet und mittels optischer Mikroskopie, FE-REM, EDX, Raman Spektroskopie und XPS untersucht. Dieser Zeitpunkt wurde gewählt, da der stärkste Anstieg in der Impedanz nach 2 h Immersion zu verzeichnen war, wie in der Abb. 52B zu erkennen ist.

Den Übersichts-Mikroskopie-Bildern in Abb. 56 ist zu entnehmen, dass nach 2 h Immersion auf den Oberflächen beider Proben drei verschiedene Bereiche auszumachen sind. Es sind größtenteils augenscheinlich unveränderte Bereiche, sowie verfärbte Bereiche und nur geringe korrodierte Bereiche zu sehen. Die genannten Bereiche wurden mittels Raman-Spektroskopie untersucht, wobei der unveränderte als Bereich Messbereich1, der verfärbte Bereich als Messbereich2 und der korrodierte Bereich als Messbereich3 bezeichnet werden. Die Zuordnung der in den Raman-Spektren enthaltenen Banden ist in Tab. 10 gelistet. Die Raman-Spektren von $\text{US}_{3\text{CeP}}$ in Abb. 56B weisen in allen Messbereichen Banden bei 550, ~850 und ~970 cm^{-1} auf, welche der asymmetrischen Ce-O Schwingung [99,100], der $(\text{CO}_3)^{2-}$ Biegeschwingung [129] und der symmetrischen PO_4^{3-} Streck-Schwingung [130] zugeordnet werden können. Die Raman-Spektren von $\text{US}_{4\text{CeP}}$ unterscheiden sich davon nur im Messbereich3, wie in Abb. 56D zu erkennen ist. Der Messbereich3 weist stattdessen Banden bei 450 und 930 cm^{-1} auf, welche der symmetrischen Ce-O Schwingung [99,100], der $(\text{CO}_3)^{2-}$ Biegeschwingung [129] und der symmetrischen PO_4^{3-} Streck-Schwingung [130] zugeordnet werden können.

Die Untersuchung der Proben $\text{US}_{3\text{CeP}}$ und $\text{US}_{4\text{CeP}}$ nach 2 h Immersion im korrosiven Elektrolyten mittels Raman-Spektroskopie weist bei allen Messbereichen auf die Anwesenheit von Phosphaten, Ceroxid und Carbonaten hin. Verglichen mit den Untersuchungen der direkt hergestellten Proben (s. Abb. 39) sind somit nach der Immersion zusätzlich die Spezies Ceroxid und Carbonat nachweisbar. Hierbei unterscheidet sich das Spektrum von Messbereich3, einem korrodierten Bereich, der Probe $\text{US}_{4\text{CeP}}$ von allen anderen Messbereichen von $\text{US}_{4\text{CeP}}$ und $\text{US}_{3\text{CeP}}$. Zum einen fehlt die Carbonat-Bande und zum anderen ist hier Ceroxid mit höherer kristalliner Ordnung als bei den anderen Messbereichen nachweisbar, da nur im Raman-

Spektrum dieses Messbereichs die Bande der symmetrischen Ce-O Schwingung zu verzeichnen ist.

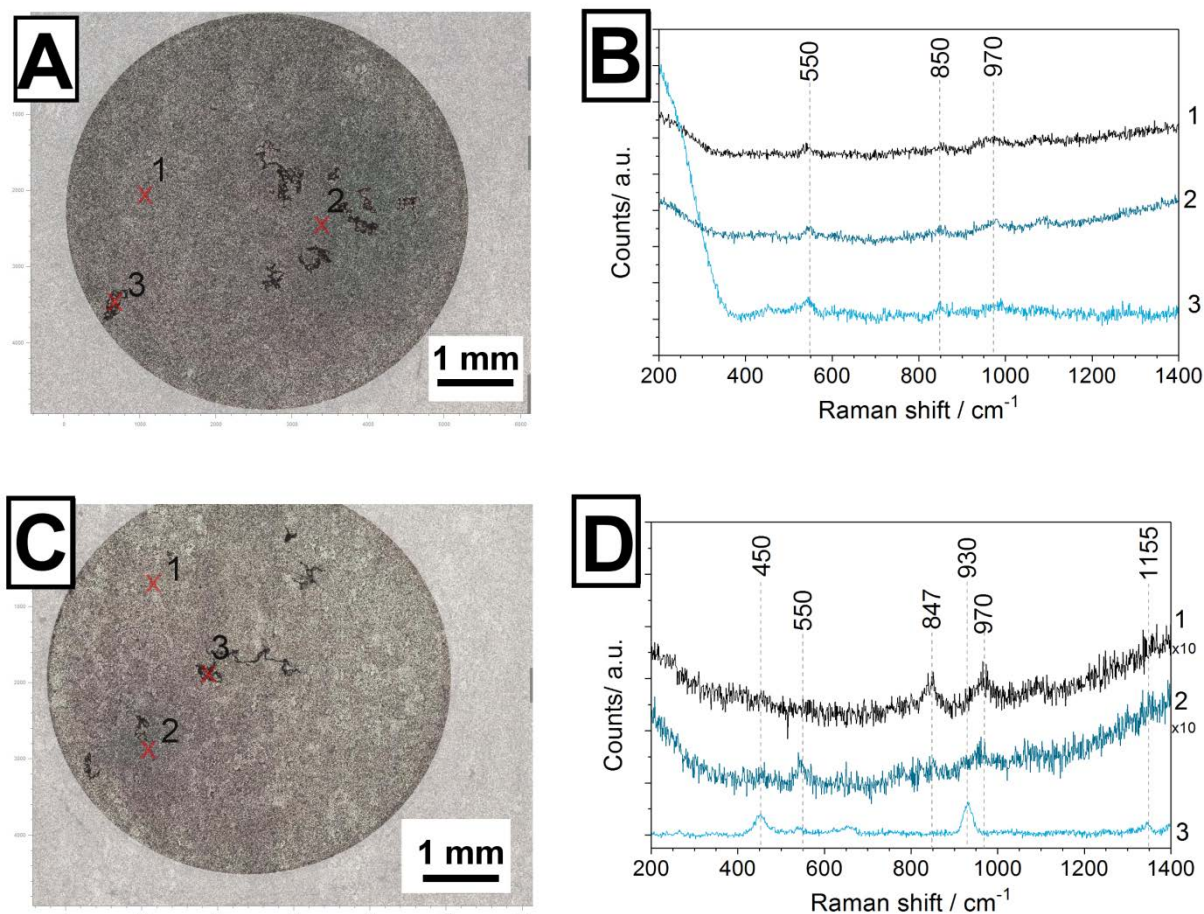


Abb. 56 (A-D): Mikroskopie-Aufnahmen und Raman-Spektren der Proben US_{3CeP} und US_{4CeP} nach 2 h Immersion in 0.05 M NaCl. (A) Mikroskopiebild der Oberfläche von US_{3CeP} , (B) zugehörige Raman-Spektren der in (A) ausgewählten Bereiche, (C) Mikroskopiebild der Oberfläche von US_{4CeP} und (D) zugehörige Raman-Spektren der in (C) ausgewählten Bereiche.

Tab. 10: Zuordnung der relevanten Banden aus den Raman Spektren in Abb. 56.

Position der Bande [cm^{-1}]	Zugeordnete Molekül-Schwingung	Literatur
450	sym. Ce-O Schwingung	[99,100]
550	asym. Ce-O Schwingung	[110]
847	$(CO_3)^{2-}$ Biegeschwingung	[129]
930	symm. PO_4^{3-} Streck-Schwingung	[130]
970	symm. PO_4^{3-} Streck-Schwingung	[130]

Die REM-Bilder in Abb. 57 zeigen einen intakten Bereich auf der Oberfläche von $\text{US}_{3\text{CeP}}$ und $\text{US}_{4\text{CeP}}$ nach 2 h Immersion in 0.05 M NaCl. Auf den Bildern Abb. 57A und C sind Mikrometer-große Risse zu erkennen, welche aus dem Abtastvorgang mit dem Elektronenstrahl resultieren. Abgesehen von diesen Mikrometer-großen Rissen, ist eine geschlossene Deckschicht abgebildet, welche eine porige Struktur aufweist. Die feinen Risse bei $\text{US}_{3\text{CeP}}$, wie sie in Abb. 35C zu sehen sind, sind in Abb. 57A nicht erkennbar. Dieses deutet daraufhin, dass sich die Oberfläche während der Immersion einerseits geschlossen, andererseits aber auch umgewandelt hat. Die Umwandlung fand bei der Probe $\text{US}_{4\text{CeP}}$ ebenfalls statt.

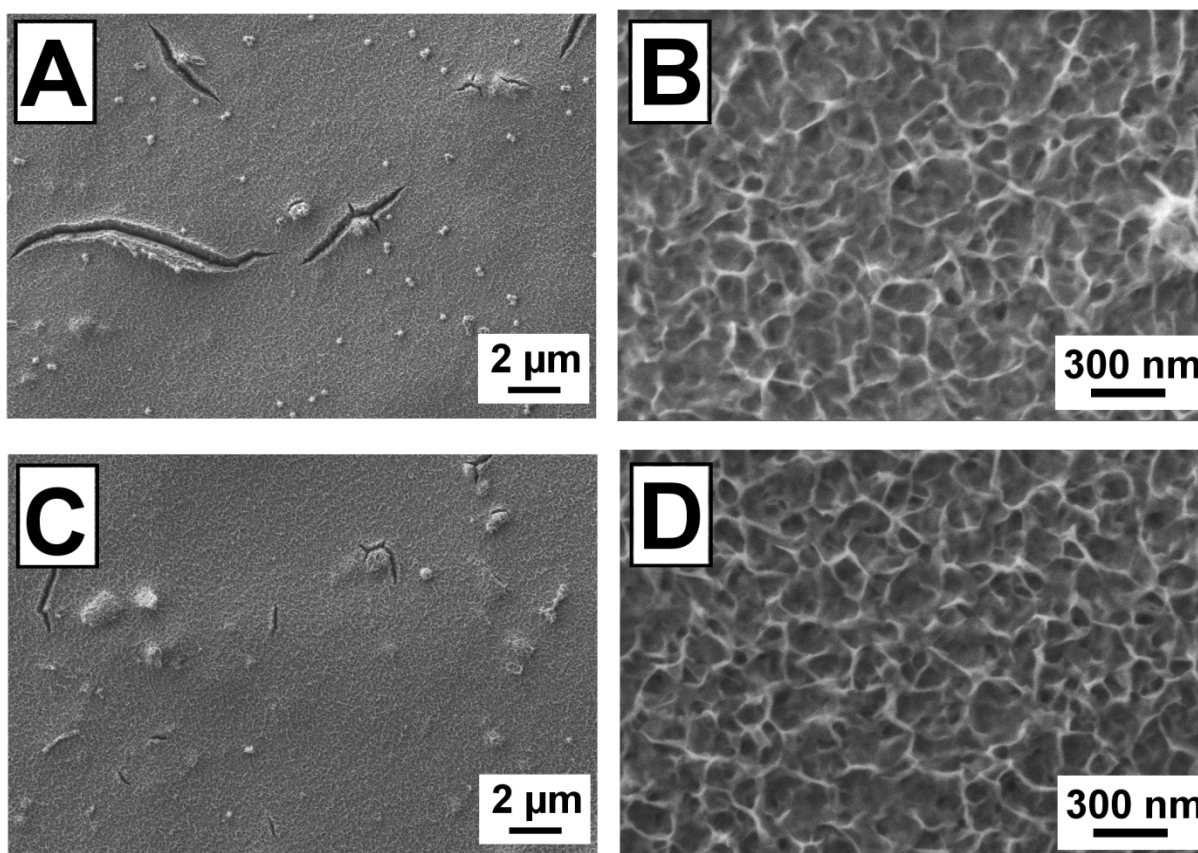


Abb. 57 (A-D): FE-REM Aufnahmen der Proben $\text{US}_{3\text{CeP}}$ und $\text{US}_{4\text{CeP}}$ nach 2 h Immersion in 0.05 M NaCl. (A) FE-REM Bild von $\text{US}_{3\text{CeP}}$ mit Rissen resultierend vom Messvorgang; (B) vergrößerter Bereich aus (A); (C) FE-REM Bild von $\text{US}_{4\text{CeP}}$ mit Rissen resultierend vom Messvorgang und (D) vergrößerter Bereich aus (C).

Die XPS Übersichtsspektren der Proben nach 2 h Immersion sind in Abb. 58 gezeigt, die hieraus ermittelten Elementzusammensetzungen sind in Tab. 11 gelistet. Auffällig ist hierbei, dass die Schichten nach Immersion keine Cer- und Stickstoff-Anteile und verringerte Anteile von Phosphor sowie Kohlenstoff aufweisen, als vor der Immersion

(vgl. Tab. 8). Hingegen haben sich Magnesium, Aluminium und Sauerstoff während der Immersion angereichert. Hieraus lässt sich schließen, dass während der Immersion die Cer-Verbindungen, sowie Verunreinigungen der Edukte Cernitrat und Citronensäure selektiv aus der Oberfläche der Schicht herausgelöst wurden. Stattdessen ist Magnesium aus dem Substrat heraus zur Oberfläche migriert, wo es sich als Magnesiumoxid/-hydroxid oder Mischoxid mit Aluminium abscheidet.

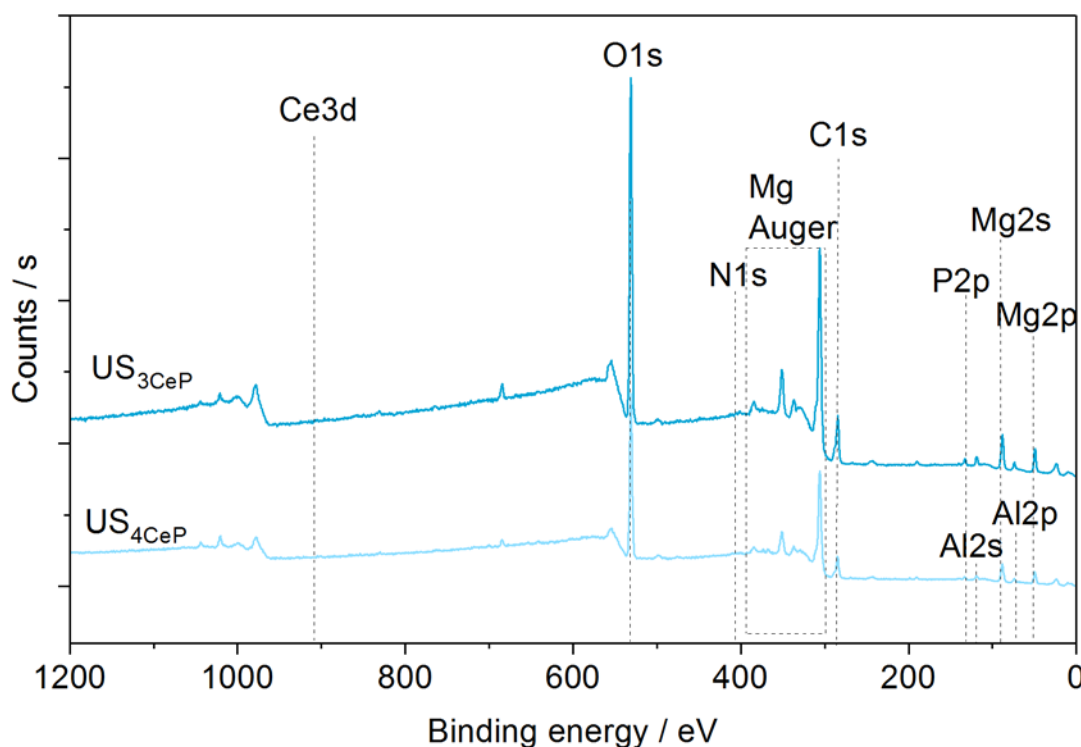


Abb. 58 : XPS Übersichtsspektren der Proben US_{3CeP} und US_{4CeP} nach 2 h Immersion in 0.05 M NaCl.

Tab. 11: Elementzusammensetzung der Schichten US_{3CeP} und US_{4CeP} nach 2 h Immersion in 0.05 M NaCl ermittelt aus den Übersichtsspektren.

Element	C	O	Mg	Al	N	Ce	P
	[at%]	[at%]	[at%]	[at%]	[at%]	[at%]	[at%]
US_{3CeP}	22.9	51.3	18.0	5.3	-	-	2.4
US_{4CeP}	20.8	52.3	18.9	5.5	-	-	2.5

Ausgewählte Elementspektren der Proben nach 2 h Immersion in 0.05 M NaCl sind in Abb. 59 gezeigt. Die Mg1s Spektren weisen sowohl bei US_{3CeP} als auch US_{4CeP} nur eine Bande bei ~ 1304.1 eV auf. Diese deutet darauf hin dass Magnesium in einer Mischoxidform $MgAlO_4$ [131] vorliegt.

Die C1s Elementspektren können in zwei Kohlenstoffspezies bei ~ 285.0 eV und 288.8 eV integriert werden, welche den Banden einer C-C-Bindung und einer Carboxylat/Carbonatspezies entspricht. Hierbei überwiegt der C-C Anteil deutlich. Die C-Oxid Bande, wie sie in den Spektren vor der Immersion zu beobachten waren (s. Abb. 43), kann hier nicht nachgewiesen werden.

In den O1s Spektren können drei Spezies mit Bindungsenergien von ~ 523.3 , 531.2 und 529.8 eV integriert werden. Diese Banden traten bereits in den Spektren vor Immersion (Abb. 42) bzw. in den Spektren von US_{H_2O} und US_{EtOH} (Abb. 21) auf und wurden den Spezies O4, O2 und O3 zugeordnet. Die Spezies O3 kann einer Metall-O-Bindung zugeordnet werden, die Anwesenheit von Magnesium- und/oder Aluminiumoxid wird hierdurch bestätigt. Die Bande O2 kann Hydroxyl-Spezies, adsorbiertem Sauerstoff oder Carbonaten zugeordnet werden und weist den größten Anteil im O1s Spektrum auf. Die letzte Bande O4 kann einer Phosphatspezies zugeordnet werden.

Tab. 12: Verhältnis der Sauerstoff- und Kohlenstoff-Spezies ermittelt aus der Integration der Elementspektren im O1s und C1s Bereich für die Proben US_{3CeP} und US_{4CeP} nach 2 h Immersion in 0.05 M NaCl.

	O1s			C1s	
Spezies	O3	O2	O4	C-C	COO
	[at%]	[at%]	[at%]	[at%]	[at%]
US_{3CeP}	13.9	58.4	27.7	77.6	22.4
US_{4CeP}	18.0	53.3	28.7	80.4	19.6

Die Al2p Spektren von US_{3CeP} und US_{4CeP} weisen wie die Spektren vor Immersion (vgl. Abb. 46) eine Bande bei ~ 74.4 eV auf, welche einer Aluminium-Phosphat [128] oder – oxid/-hydroxid [132] Spezies zugeordnet werden kann.

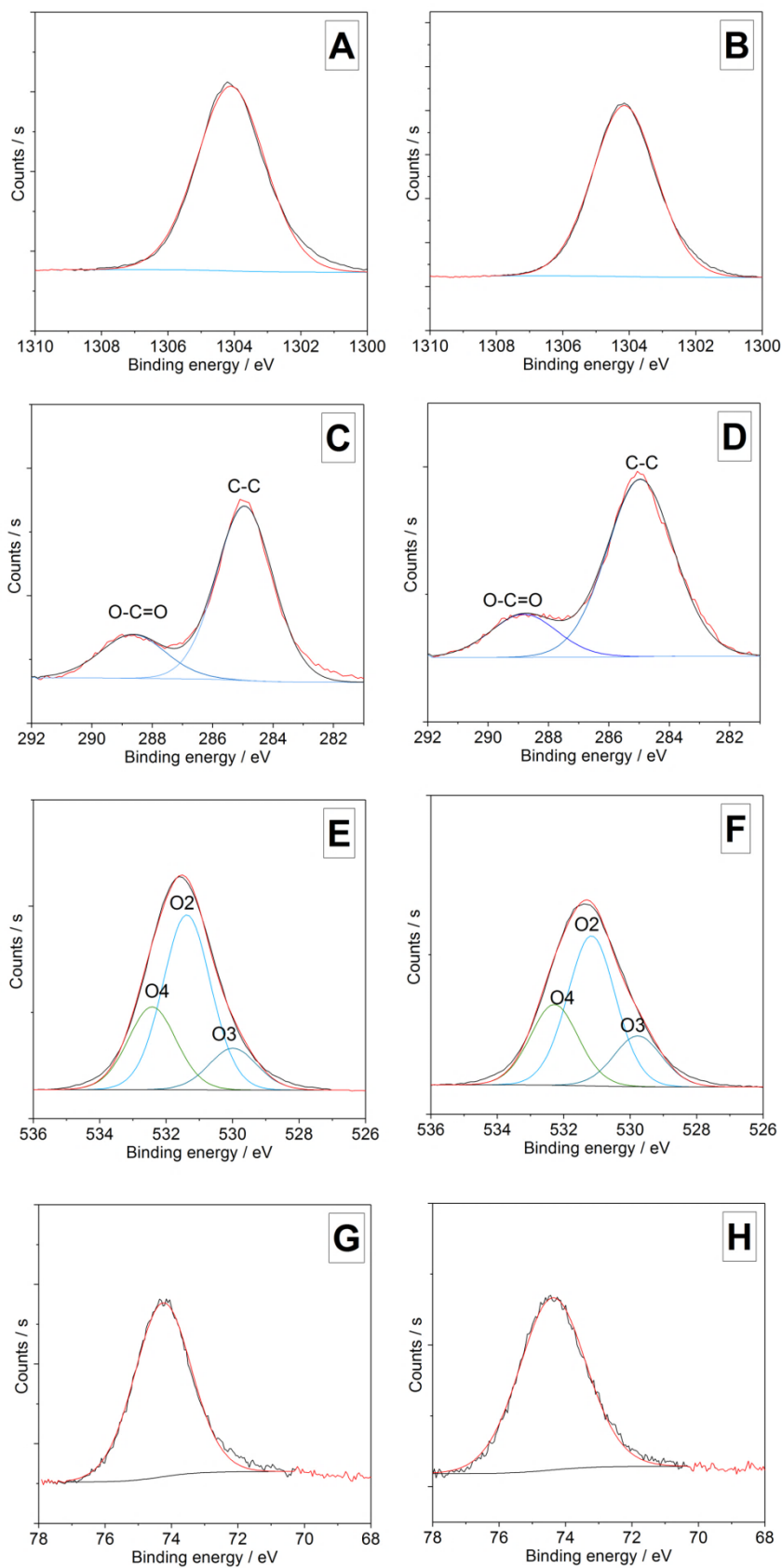


Abb. 59 (A-H): Ausgewählte Elementspektren der Proben US_{3CeP} und US_{4CeP} nach 2 h Immersion in 0.05 M NaCl. (A) $Mg1s$ Spektrum von US_{3CeP} ; (B) $Mg1s$ Spektrum von US_{4CeP} ; (C) $C1s$ Spektrum von US_{3CeP} ; (D) $C1s$ Spektrum von US_{4CeP} ; (E) $O1s$ Spektrum von US_{3CeP} ; (F) $O1s$ Spektrum von US_{4CeP} ; (G) $Al2p$ Spektrum von US_{3CeP} und (H) $Al2p$ Spektrum von US_{4CeP} .

Die REM-Bilder in Abb. 57 bestätigen die Schlussfolgerungen der EIS Messungen: der Anstieg der Impedanz ist bei Schicht US_{3CeP} auf die Schließung von Rissen zurück zu führen. Gleichzeitig findet jedoch eine Umwandlung bei US_{3CeP} aber auch bei US_{4CeP} statt, welche die Barriere-Eigenschaften der Schicht zusätzlich erhöhen. Dieses zeigt sich einerseits durch die Änderung der Oberflächenmorphologie von kompakt verdichtet zu porös, andererseits durch die Änderung der chemischen Zusammensetzung. Die Raman-Messungen ergaben, dass sich Ceroxid und Metall-Carbonate gebildet haben, wobei in den korrodierten Stellen von US_{4CeP} Ceroxid mit höhere kristalliner Ordnung gebildet hat. Den XPS Messungen nach besteht die Oberfläche der abgeschiedenen Schichten nach der Immersion sowohl bei US_{3CeP} als auch US_{4CeP} hauptsächlich aus Magnesium(hydr)oxid oder einem Magnesium-/Aluminium-Misch(hydr)oxid und geringen Phosphatanteilen. Hieraus kann geschlossen werden, dass Cer von der Oberfläche der abgeschiedenen Schicht in das Substrat migriert, sich dort als Ceroxid abscheidet und somit eine Barrierschicht bildet. Dieses Verhalten von Cer-Ionen wurde kürzlich auch bei dem Systemen CeCCs auf Aluminiumlegierung AA2024 und angeritztem hydratisiertem Cer(III)oxid mit Phosphat auf Zink bei Immersion in einer NaCl-Lösung beobachtet. [133,134] Es gilt zu betonen, dass Untersuchungen zur Migration von Cer-Ionen meist auf erzeugte Defektstellen an der Substratoberfläche beschränkten. [135,136] Dieses ist hier nicht der Fall, da die Probe nach der Immersion abgespült wurde und sich dadurch lose Korrosionsprodukte, zu denen Ceroxid gehört, von der Oberfläche entfernt wurden.

4.2.7 90° Peel-Test

Zur Untersuchung der Haftvermittlung der abgeschiedenen Schichten, wurden an den Proben US_{3CeP} und US_{4CeP} , sowie dem reinen Substrat als Referenz Schältests durchgeführt. Als Adhäsiv wurde ein Epoxidharz genutzt. Die breitennormierten Schälkräfte sind in Abb. 60 dargestellt. Dem Diagramm ist zu entnehmen, dass die Abscheidung von US_{4CeP} zu einer starken Erhöhung der Schälkraft führt, diese Erhöhung beträgt in etwa das 12-fache. Durch die Abscheidung der Schicht US_{3CeP} konnte die Haftvermittlung zusätzlich gesteigert werden. Die Adhäsion zwischen Epoxidharz und US_{3CeP} war so stark, dass diese nicht gemessen werden konnte, da

es zu einem kohäsiven Bruch innerhalb der Epoxidschicht vor einem Adhäsionsbruch kam. Die höhere Adhäsion von US_{3CeP} gegenüber US_{4CeP} zum Epoxidharz ist auf die größere Oberfläche von US_{3CeP} zurück zu führen, da diese Schicht nur in Inseln aufgewachsen ist (siehe Abb. 37A), wodurch mehr Verzahnungsmöglichkeiten gegeben sind.

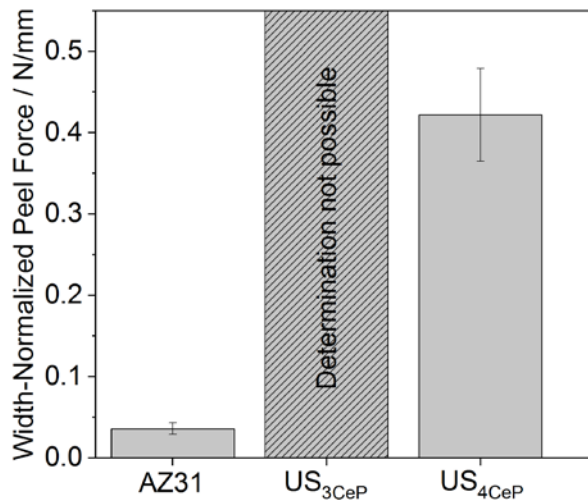


Abb. 60: Breiten-normierte Ergebnisse des Peel-Tests. Die Proben wurden für 24 h bei 100 % r.h. und 40°C vor ausgelagert. Die Schäl-Kraft der Probe US_{3CeP} war hierbei nicht messbar, da ein kohäsiver Bruch des Adhäsives vor dem Versagen der Adhäsion stattfand.

4.2.8 Schlussfolgerungen

Mit Hilfe der sonochemischen Abscheidung konnten aus Cernitrat, Phosphorsäure und Citronensäure die Barrierschichten US_{3CeP} und US_{4CeP} abgeschieden werden. Die Untersuchung mittels FE-REM ergab, dass US_{3CeP} eine inselartig aufgewachsene Schicht ist, während US_{4CeP} eine vollständige Deckschicht auf AZ31 darstellte. Die Untersuchung der chemische Zusammensetzung mittels FT-IRRAS, Raman Spektroskopie und XPS bestätigen, dass die Schichten Phosphat enthalten und Cer-/Magnesium-/Aluminium-Mischschichten sind und möglicherweise Citronensäure(-Fragmente) eingelagert haben. Diese Schichten wiesen eine erhöhte Korrosionsinhibition als die rein Ceroxid-haltigen Schichten US_{H_2O} und US_{EtOH} auf, wie in den EIS Messungen zu beobachten war. Dieses ist auf den kombinierten Korrosionsschutz der Schicht als passive Barriere und aktiver Korrosionsinhibition zurückzuführen, wie die Untersuchungen nach 2 h Immersion bestätigen. Gleichzeitig konnte hierdurch die Haftvermittlung zu einer organischen Verbindung, einem Epoxidharz, gesteigert werden. Somit konnte der zweistufige Prozess, Ceroxidabscheidung mit anschließender Phosphatbehandlung, erfolgreich in einen Einstufen-Prozess umgewandelt werden.

4.3 Sonochemische Abscheidung von biomimetischen Hydroxylapatit-ähnlichen Schichten auf AZ31 zur kontrollierten Degradation *in vivo* und Erhöhung der Biokompatibilität

4.3.1 Problemstellung und methodischer Ansatz

An der Nutzung von Magnesiumlegierungen als Implantatmaterial besteht großes Interesse, da diese nichttoxisch und biodegradierbar sind und einen Elastizitätsmodul nah an menschlichen Knochen aufweisen [9]. Im Falle der Nutzung als Fixiermaterial zur Knochenausheilung könnte sich hierdurch eine zweite Operation erübrigen, da das Material sich in Knochenmaterial umwandeln kann. Die Nutzung der Magnesiumlegierungen wird durch die hohe Korrosionsneigung von Magnesium beschränkt, welches zu einer zu schnellen Auflösung des Materials im Körper vor der vollständigen Ausheilung führt [14] und zudem hohe Wasserstoffmengen freisetzt, die vom Körper nicht abtransportiert werden können [9].

An der Abscheidung der Calciumphosphate HA und Ocp auf Magnesiumlegierungen und reinem Magnesium wird rege geforscht, da diese sowohl den Korrosionswiderstand als auch die Biokompatibilität erhöhen können und somit der Nutzung von Magnesium(legierungen) als Implantatmaterial begünstigen. [18,28,38,39,137] Simple Methoden zur Abscheidung von HA und Ocp wie die hydrothermalen Abscheidung, [18,137–140] oder die Elektrodeposition [56,137,141] erfordern den Einsatz von Komplex-Bildnern, Calciumphosphat-Prekursoren, eine Temperierung der Abscheidungslösung oder eine nachträgliche Behandlung in erwärmter NaOH-Lösung, welche den gesamten Prozess wiederum verkomplizieren.

Die Unterscheidung der Calciumphosphate HA und dessen Vorstufen Ocp und ncAp ist anspruchsvoll, da diese einen sehr ähnlichen Kristallaufbau besitzen. Die Unterscheidung wird in der Literatur meist unzureichend durchgeführt, so dass unter dem Term HA, welches korrekt ein hoch-reines Mineral ohne Verunreinigung und mit hoher Gitterordnung bezeichnet, auch die Spezies Ocp und ncAp aufgeführt werden, welche eine davon abweichende Zusammensetzung aufweist (s. Tab. 1).

Untersuchungen haben ergeben, dass die Biokompatibilität und Zytokompatibilität von Calciumphosphat-Beschichtung hierbei nicht nur durch die Chemie sondern auch

von der Morphologie bestimmt wird. So werden Zellproliferation und Gewebewachstum auf strukturierten Oberflächen mit einer gewissen Porosität [142], sowie einem bestimmten Abstand zwischen den Spitzen der Oberflächenstruktur [143] begünstigt.

In-situ Versuche haben gezeigt, dass Calciumphosphatbeschichtungen unterwandert werden können, was zu einer vollständigen Ablösung der Schicht vom Substrat führen kann. [144] Aus diesem Grund ist eine gute Anhaftung der Schicht an das Substrat für die Anwendung essentiell.

Das Ziel dieser Studien ist die sonochemische Abscheidung von Ocp und ncAp Schichten auf AZ31. Hierbei soll die Anwendung von Ultraschall drei Vorteile mit sich bringen. Als erstes soll die Bildung von Ocp und ncAp aus den preiswerten Grundchemikalien Calciumphosphat und *ortho*-Phosphorsäure durch Radikalbildung angeregt und beschleunigt werden. Zudem sollen sich mittels Ultraschall-Nutzung eine Temperierung der Abscheidelösung sowie eine nachträgliche Wärmebehandlung erübrigen, da durch Kavitation hohe lokale Temperaturen erreicht werden können. Überdies wurde bereits bei der Abscheidung von Cerphosphatschichten gezeigt, dass eine gute Anhaftung einer Deckschicht zum Substrat AZ31 erreicht werden kann. [95] Die abgeschiedenen Ocp und ncAp Schichten sollen vollständig chemisch charakterisiert werden, so dass eine präzise Zuordnung erfolgen kann. Die Schichten sollen den Korrosionswiderstand steigern und zudem eine poröse Morphologie aufweisen, um zu einer hohen Bio- und Zytokompatibilität zu führen. Hierbei sollen der Korrosionswiderstand mit Hilfe der EIS in einer SBF geprüft und die Zytokompatibilität anhand eines Zytokompatibilitätstests nach ISO 10993-5 [145] bestätigt werden. Die Haftung zwischen Substrat und Schicht wird anhand einer Zugfestigkeitsprüfung ermittelt.

4.3.2 Analyse der chemischen Zusammensetzung

Für die Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung wurden die Schwingungsspektroskopie in Form der Raman-Spektroskopie und FT-IRRAS eingesetzt. Ergänzend wurden XRD-Messungen an den Proben durchgeführt.

Die erhaltenen Raman-Spektren sind in Abb. 61 gezeigt. Alle Spektren weisen eine einzige Bande bei 959 cm^{-1} auf, welche der P-O Streckschwingung (ν_1) von Phosphat zugeordnet werden kann. Diese Schwingung kann auf das Vorliegen von Ocp, HA oder ncAp hinweisen. [43,115,146]

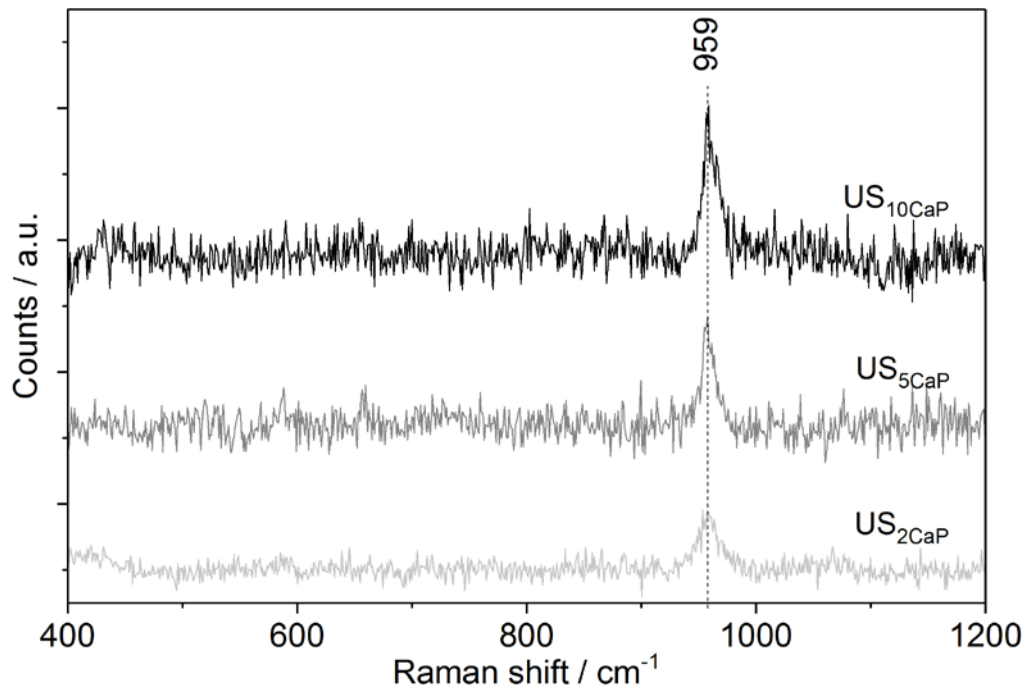


Abb. 61: Raman Spektren der Proben US_{2CaP} , US_{5CaP} und US_{10CaP} . [147]

Komplementär wurden an den Proben FT-IRRAS Messungen vorgenommen. Die erhaltenen FT-IRRAS-Spektren von US_{2CaP} , US_{5CaP} und US_{10CaP} sind in Abb. 62 gezeigt. Diese weisen in etwa die gleichen Banden auf, wobei die Intensität der Banden mit zunehmender Beschallungszeit der Probe zunimmt. Die Bandenzuordnung ist in Tab. 13 aufgelistet. Auffällig ist, dass die Spektren keine Banden vom Edukt Nitrat bei 1380 und 820 cm^{-1} aufweisen, demnach wurde Calciumphosphat in hoch-reiner Form abgeschieden. [148] Die breite Bande bei $3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ kann der OH-Gruppen zugeordnet werden. Auf Grund der Ähnlichkeiten in der Kristallstruktur und der chemischen Zusammensetzung von HA, ncAp und Ocp ist eine Unterscheidung mittels FT-IRRAS schwierig. So wurden die Banden der Streckschwingungen vom Phosphat $\nu_1(PO_4)$ und $\nu_2(PO_4)$ bei 962 cm^{-1} und 602 cm^{-1} in der Literatur allen drei Calciumphosphaten zugeordnet. [43] Dennoch

existieren signifikante Banden, die zur Unterscheidung heran gezogen werden können. Die Banden bei 1295, 1130, 1074, 1020, 863 und 559 cm^{-1} können der Biegeschwingung von OH, (HPO_4) , $\nu_3(\text{HPO}_4)$, $\nu_3(\text{PO}_4)$, der P-(OH) Streckschwingung (HPO_4) und $\nu_4(\text{PO}_4)$ zugeordnet werden und weisen nach Fowler *et al.* auf das Vorliegen von Ocp hin. [115] Auch die Bande von adsorbiertem Wasser bei 1643 cm^{-1} wurde in diesem Zusammenhang dem Ocp zugeordnet. [115] Es wurde weiterhin beobachtet, dass eine ausgeprägte Bande bei 3572 cm^{-1} , die dem OH⁻ in HA zugeordnet werden kann, die Anwesenheit von HA bestätigt. [43,115] Durch die Abwesenheit dieser Bande in den vorliegenden Spektren, kann das Vorliegen von HA ausgeschlossen werden. Da bisher keine spezifischen Banden für ncAp veröffentlicht wurden, kann mittels der FT-IRRAS Untersuchung somit geschlossen werden, dass die Schichten aus Ocp, ncAp oder einem Mix aus beidem bestehen.

Es mag zunächst unverständlich sein, dass die Anwesenheit von ncAp angenommen wird, obwohl keine Signale der OH-Gruppe weder in den Raman noch im FT-IRRAS Spektren erkennbar sind. Dieses stimmt jedoch mit den Beobachtungen früherer Untersuchungen überein. Diese zeigten, dass die Anwesenheit von OH in ncAp von vielen Faktoren, wie z. B. der Herstellungstemperatur, der künstlichen oder synthetischen Herstellungsweise, abhängt. [44]

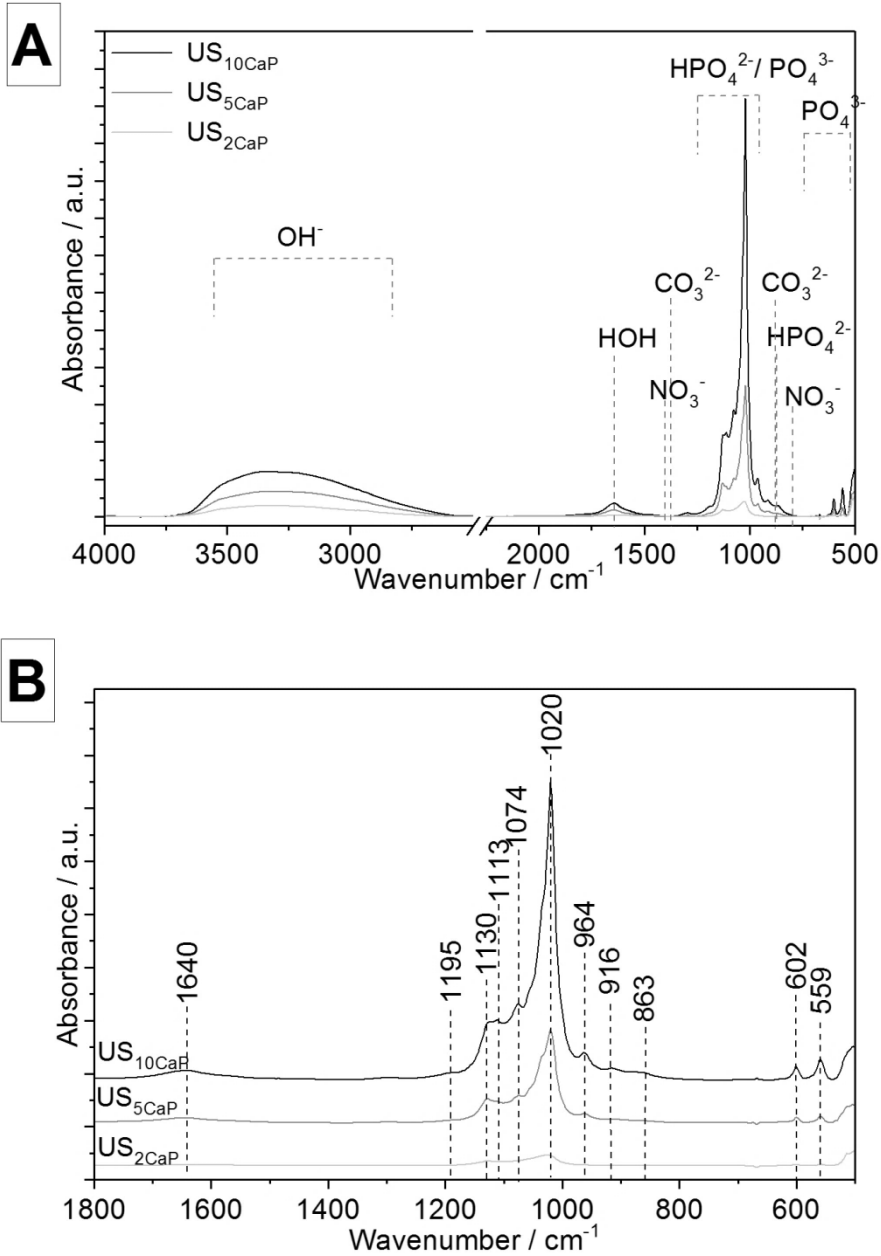


Abb. 62 **(A,B)**: FT-IRRAS Spektren der Proben US₂CaP, US₅CaP und US₁₀CaP. **(A)** Spektren im gesamten Bereich und **(B)** vergrößerter Fingerprintbereich der Spektren. [147]

Tab. 13: Bandenzuordnung der FT-IRRAS Spektren aus Abb. 62.

Bandenposition [cm⁻¹]	Zugeordnete Schwingung und Gruppe	Zugeordnete Calcium Phosphat Spezies
3700-3000	OH ⁻	ncAp und Ocp [43]
1643	adsorbiertes Wasser	Ocp [115]
1295	HPO ₄ , OH Biegeschwingung in der Ebene	Ocp [115]
1195	v ₄ (PO ₄) auf Grund von HPO ₄ ²⁻	ausschließlich Ocp [43]
1130	v ₃ (HPO ₄)	Ocp [115]
1113	v ₃ (HPO ₄)	Ocp [115]
1074	v ₃ (PO ₄), auch v ₃ (HPO ₄)	Ocp [115]
1020	v ₃ (PO ₄)	Ocp [115]
964	v ₁ (PO ₄)	HAp, ncAp und Ocp [43]
916	v ₄ (PO ₄) auf Grund von HPO ₄ ²⁻	ausschließlich Ocp [43]
863	HPO ₄ [P-(OH)] Streckschwingung	Ocp [115]
602	v ₄ (PO ₄)	HAp, ncAp und Ocp [43]
559	v ₄ (PO ₄)	Ocp [115]

Für die eindeutigere Unterscheidung der Calcium Phosphate wurden zusätzlich XRD-Messungen durchgeführt. Die erhaltenen Diffraktogramme und die Zuordnung der Reflexionen sind in Abb. 63 gezeigt. Wie bereits erwähnt sind die Kristallstrukturen von HAp, ncAp und Ocp sehr ähnlich. [43] Das Röntgediffraktogramm von HA weist auf Grund des geordneten Kristallgitters scharfe Reflexe auf, während die Reflexe in den Diffraktogrammen von ncAp und Ocp verbreitert und überlagert vorliegen. [43] Da die Diffraktogramme in Abb. 63 verbreiterte Reflexe zeigen, kann das Vorliegen von reinem HA demnach ausgeschlossen werden. Aus dem Diffraktogramm von US₂CaP konnte das Vorliegen von Ocp, anhand der charakteristischen Reflexion im

2 θ Winkel unter 10° [125], und möglicherweise auch geringe Anteile von ncAp geschlossen werden. [32,149] Die Diffraktogramme von US_{5CaP} und US_{10CaP} weisen die Reflexion im niedrigen Winkelbereich nur im geringen Maße auf, wonach US_{5CaP} und US_{10CaP} größtenteils aus ncAp bestehen.

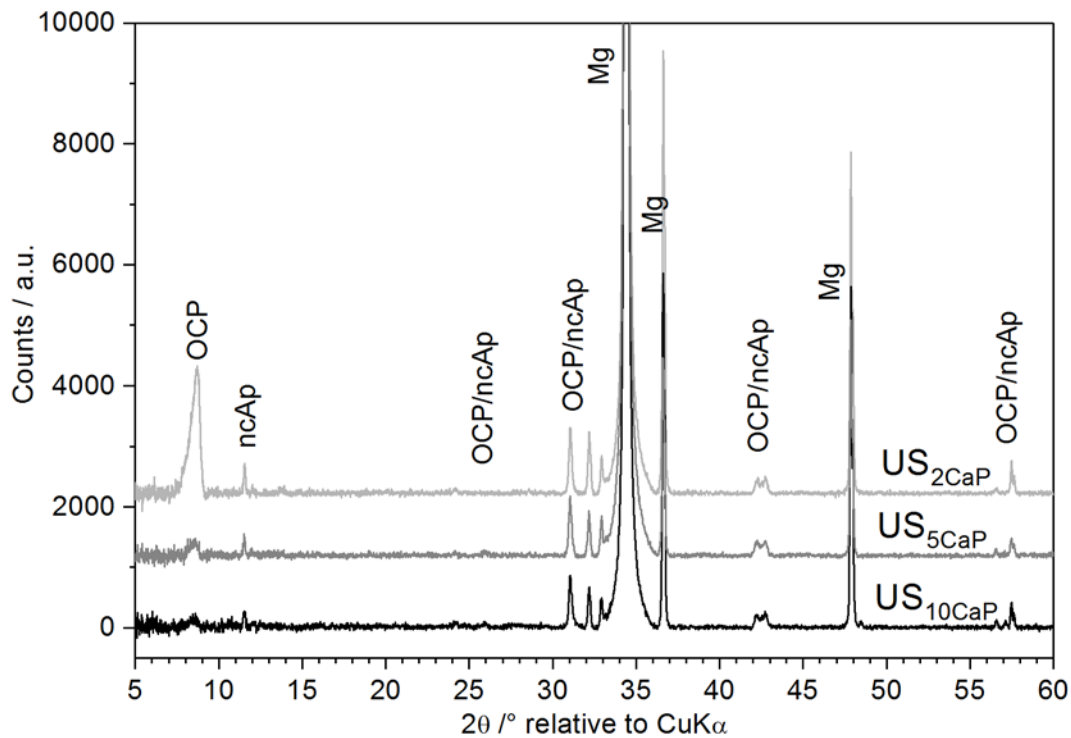


Abb. 63: XRD-Diffraktogramme von US_{2CaP}, US_{5CaP} und US_{10CaP} und Zuordnung der Spezies. [147]

Wie bereits erwähnt, ist die genaue Unterscheidung der Calciumphosphate Ocp, HA und ncAp auf Grund der chemischen und strukturellen Ähnlichkeit schwierig. Dieser Umstand soll im Folgenden kurz erläutert werden.

In einem vereinfachten Modell besteht HA in der apatitischen Elementarzelle aus vier verschiedenen kristallographischen Positionen. [150] Eine dieser Positionen besteht aus sechs Ca²⁺-Ionen, die den Anionen-Kanal aufspannen. [150] Innerhalb des Anionen-Kanals befinden sich zwei monovalente Anionen, im Falle von HA sind dies OH⁻-Ionen. [150]: Diese OH⁻-Ionen können mittels FT-IRRAS durch eine Bande bei 3572 cm⁻¹ detektiert werden. [43] Die Detektion dieses Signals kann durch das Vorliegen einer geringen Kristallinität oder Nicht-Stöchiometrie gestört werden, wobei die Bande dann verbreitert auftritt bzw. OH⁻ aus der apatitischen Umgebung

gestoßen wird. [43] Da in keinem der vorliegenden Spektren eine scharfe Bande bei 3572 cm^{-1} gemessen werden konnte, kann das Vorliegen von hochkristallinen HA ausgeschlossen werden. Gleichzeitig kann dadurch die Anwesenheit von nicht-stöchiometrischen und gering-kristallinen Spezies ncAp, Ocp oder eine Mischung aus beiden angenommen werden. Die Unterscheidung von Ocp und ncAp mittels FT-IRRAS wurde in der Literatur noch nicht veröffentlicht, demnach konnte mittels FT-IRRAS die Anwesenheit von Ocp, ncAp oder einem Mix aus beidem bestätigt und das Vorliegen von HA ausgeschlossen werden.

Aus den Ergebnissen der Raman-Spektroskopie, FT-IRRAS und XRD kann geschlossen werden, dass $\text{US}_{2\text{CaP}}$ aus einem hohen Anteil an Ocp besteht, während $\text{US}_{5\text{CaP}}$ und $\text{US}_{10\text{CaP}}$ überwiegend aus ncAp bestehen und nur einen geringen Anteil von Ocp aufweisen, der noch nicht hydrolisiert wurde.

4.3.3 Morphologie der Schichten

Für die Aufklärung der Schichtmorphologien wurden die Oberflächen der Proben mittels FE-REM untersucht. Die erhaltenen FE-REM Aufnahmen sind in Abb. 64 gezeigt. In den Abb. 64A-C ist erkennbar, dass alle Proben eine homogene und vollständige Deckschicht aufweisen. Bei größerer Auflösung ist erkennbar, dass die Probe $\text{US}_{2\text{CaP}}$ stark porös ist (Abb. 64D). Die Oberfläche von $\text{US}_{5\text{CaP}}$ hingegen weist eine kristalline Struktur mit definierten Blättern auf, wie Abb. 64E zeigt. Die Oberflächenmorphologie von $\text{US}_{10\text{CaP}}$ unterscheidet sich hiervon wiederum, diese ist im Vergleich zu $\text{US}_{5\text{CaP}}$ kompaktiert und die Blätter sind verschmolzen (s. Abb. 64F). Die Morphologie der Schichten ist demnach stark von der Dauer der US-Beschallung abhängig.

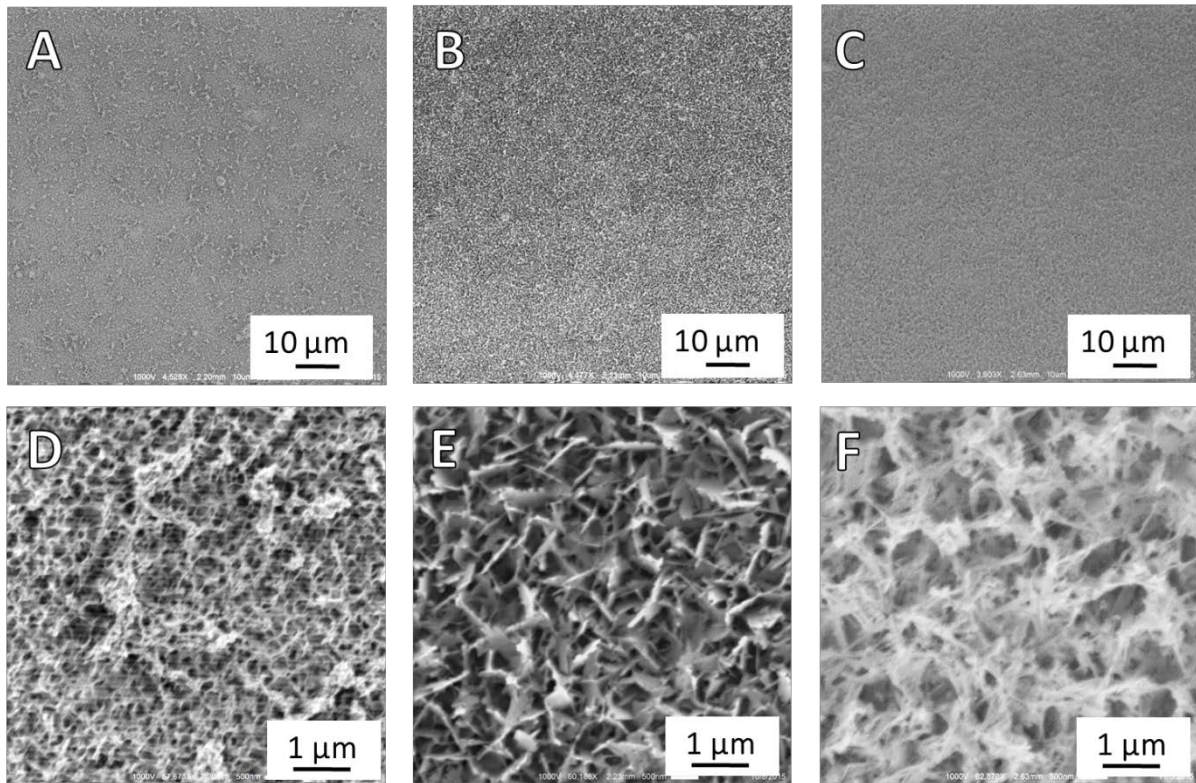


Abb. 64 (A-F): FE-REM Aufnahmen der Oberflächen der Calciumphosphat-haltigen Proben. (A) US_2CaP , (B) US_5CaP , (C) $US_{10}CaP$ und (D-F) vergrößerte Darstellung derselben Oberflächen. [147]

Zur Aufklärung der Schichtmorphologie wurden an den Proben zusätzlich FIB-Schnitte durchgeführt, die FE-REM Aufnahmen der Schnitte sind in Abb. 65 gezeigt. Abb. 65A zeigt die abgeschiedene Schicht US_2CaP , welche eine kompakte Schicht mit einer Dicke von 150-350 nm aufweist, die an der Oberfläche porös erscheint. Aus den spektroskopischen und XRD Untersuchungen lässt sich schließen, dass diese Schicht aus Ocp und eventuell auch ncAp besteht. Die Schicht US_5CaP ist hingegen 3-lagig aufgebaut, wie in Abb. 65B zu sehen ist. Hierbei erfolgt die Bezeichnung der Schichten ausgehend von der Oberfläche in Richtung des Substrates. Die oberste Schicht *Layer1* ist etwa 0.4-1 µm dick, stark porös und weist daneben definierte blätterartige Strukturen auf. Die daran anschließende kompakte Schicht *Layer2* hat eine Stärke von 80 nm, während die noch kompaktere Schicht *Layer3* etwa 200 nm dick ist. Die Dicke der Schichten nimmt mit der Beschallungszeit zu, wie in Abb. 65C zu sehen ist. Den FE-REM Aufnahmen nach betragen die Dicken der verschiedenen Schichten von Probe $US_{10}CaP$ wie folgt: *Layer1* 1300-1800 nm, *Layer2* 100-240 nm und *Layer3* 150-300 nm. In der Abb. 65C ist außerdem erkennbar, dass bei der

Probe US_{10CaP} im Vergleich zu US_{5CaP} ein zusätzliches Netz aus dünnen Nadeln über der blätterartigen Struktur abgeschieden wurde.

Der mehrlagige Aufbau der Beschichtungen, wie er in Abb. 65 zu sehen ist, ähnelt den Schichten, die durch hydrothermale Abscheidung erhalten wurden. [18,28] Demnach wird die Abscheidung von Ocp und HA durch Korrosion der Magnesiumlegierung initialisiert, welches zur Bildung von $Mg(OH)_2$ führt und die nachfolgende Abscheidung einer dichten HA/Ocp-Schicht ermöglicht. [18,28] Diese Schicht wächst mit zunehmender Abscheidungszeit und führt, abhängig von den Abscheidungsbedingungen, zur zusätzlichen Abscheidung einer stäbchen-ähnlichen HA oder einer plättchen-artigen Ocp Schicht obendrauf. [28] Da die Schicht US_{2CaP}, wie in Abb. 65A gezeigt, sehr dünn ist, ist die Zuordnung dieser einen Schicht als *Layer1* oder *Layer2* oder gar einer 2-lagigen Schichten, wie es bei den Proben US_{5CaP} und US_{10CaP} der Fall ist, schwierig. Nach Tomozawa *et al.* wird zunächst eine HA Schicht abgeschieden, auch wenn die oberste Schicht aus Ocp besteht. [139] Hieraus wird geschlossen, dass die oberste Schicht bei US_{2CaP} aus zwei verschiedenen Schichten besteht, die mittels FE-REM nicht aufgelöst werden können.

Die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie, FT-IRRAS Spektroskopie und XRD Untersuchungen ergaben, dass US_{2CaP} hauptsächlich aus Ocp besteht, während die Schichten US_{5CaP} und US_{10CaP} einen erheblich höheren Anteil an ncAp aufweisen. Hieraus wird geschlossen, dass *Layer1* und *Layer2* aus Ocp/ncAp bestehen. Die Zusammensetzung von *Layer3* konnte auf Grund der geringen Schichtdicken nicht ermittelt werden. Die Abschätzungen im Abscheidungsmechanismus (s. Kapitel 4.3.8) führen jedoch zu dem Schluss, dass *Layer3* einen Übergang von ncAp/Ocp und Substrat darstellt und aus einem Gemisch von Magnesiumoxid und -phosphat besteht, welches Spuren von Calcium- und Aluminiumoxiden/-phosphaten enthält.

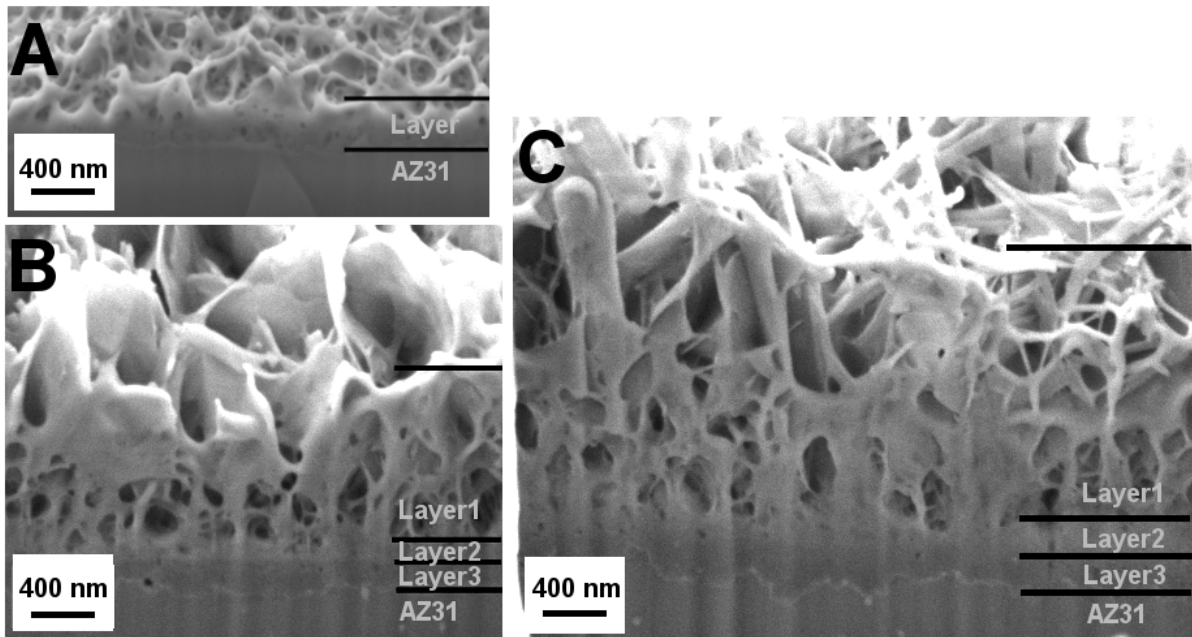


Abb. 65 (A-C): FE-REM Aufnahmen der FIB-Schnitte an den Calciumphosphat-haltigen Proben mit Markierung der verschiedenen Schichten: (A) Probe US_{2CaP} , (B) Probe US_{5CaP} und (C) Probe US_{10CaP} . [147].

4.3.4 Untersuchung der Korrosionsinhibition

Für die Untersuchung der Korrosionsinhibition wurde die zeitliche Entwicklung der Impedanz der Proben bei 38 °C in m-SBF [88] verfolgt. Die Wahl des Elektrolyten fiel auf m-SBF, da dieses eine Ionen-Zusammensetzung ähnlich dem Blutplasma besitzt und eine gute Langzeitstabilität aufweist. [88] Die erhaltenen Spektren der verschiedenen Proben sind als Bode-Diagramme in Abb. 66 und Abb. 67 gezeigt. In diesen ist erkennbar, dass die beschichteten Proben im Vergleich zu dem reinen Substrat AZ31 Korrosionsinhibition aufweisen. Die Impedanzspektren der beschichteten Proben weisen in allen Fällen einen ähnlichen Verlauf auf. Dieser deutet auf das Vorliegen einer porösen Oberfläche und Poren innerhalb der Beschichtungen hin. Zur besseren Übersicht wurden zudem die zeitabhängigen Impedanzen bei 0.1 Hz in einem separatem Diagramm aufgetragen, dieses ist in Abb. 68 zu sehen. Es ist erkennbar, dass die Abscheidung der Ocp/ncAp Schichten zu einer Erhöhung des Porenwiderstands führt, insbesondere innerhalb der ersten 6 h der Immersion. Die Impedanzwerte der beschichteten Proben sind zu Beginn höher als bei reinem AZ31 und des Weiteren erhöht sich die Impedanz der beschichteten Proben bei Erreichung von 6 h Immersion stärker als bei reinem AZ31. Die Impedanz aller beschichteten Proben ist auch nach 18 h Immersion höher als

beim Substrat AZ31. Nach 24 h der Immersion erreicht AZ31 jedoch durch Abscheidung von Korrosionsprodukten einen Wert, der denen von $\text{US}_{2\text{CaP}}$ und $\text{US}_{5\text{CaP}}$ ähnelt. Dagegen liegt die Impedanz von $\text{US}_{10\text{CaP}}$ auch nach 45 h Immersion weiterhin auf einem höheren Niveau. Dieses ist auf zwei Effekte zurück zu führen, die mit der Erhöhung der Abscheidungszeit einhergehen: einerseits erhöht sich die Schichtdicke, andererseits findet gleichzeitig auch die Umwandlung von Ocp zum stabileren ncAp statt. Die beschriebenen Effekte sind in den FE-REM Aufnahmen in Abb. 65 und den XRD Diffraktogrammen in Abb. 63 erkennbar.

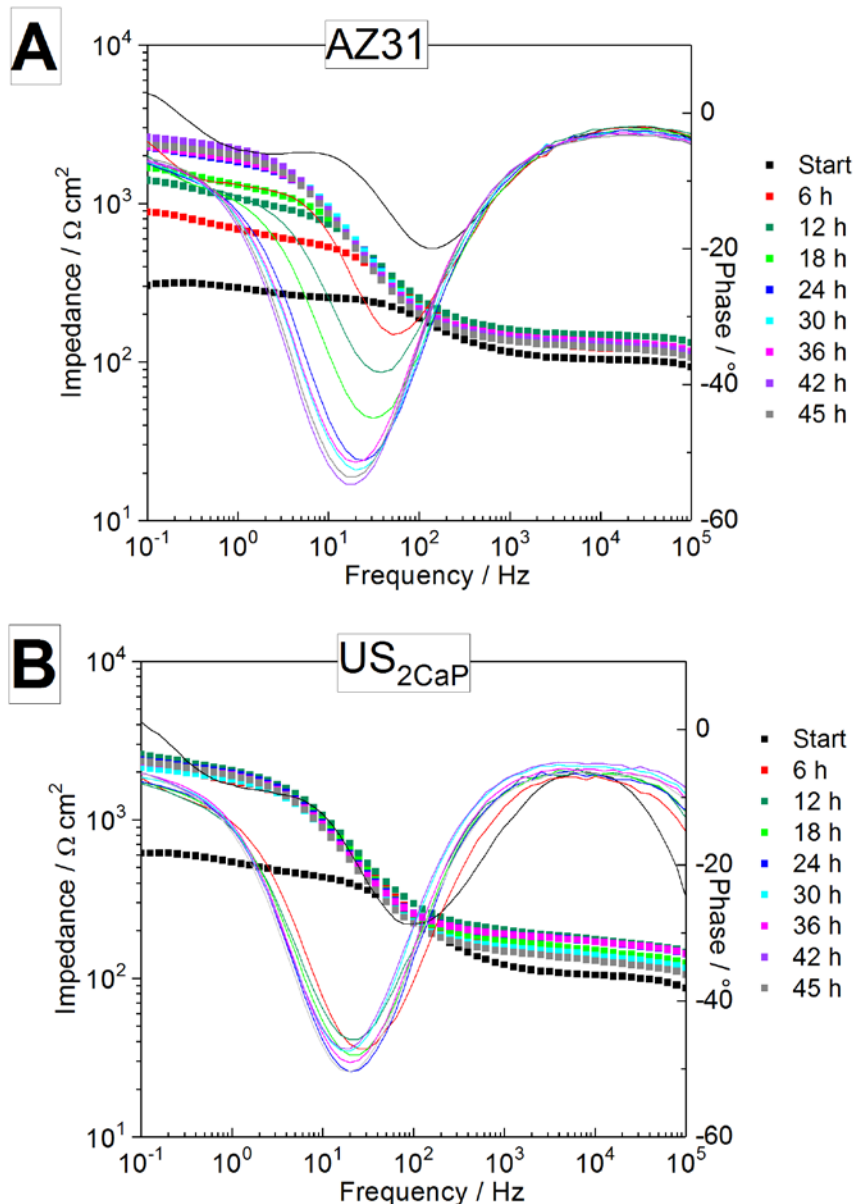


Abb. 66 (A,B): Bode-Diagramme der EIS-Spektren vom Substrat AZ31 und der Calciumphosphat-haltigen Schicht bei Immersion in m-SBF [88] bei 38°C . (A) Substrat AZ31, (B) Probe $\text{US}_{2\text{CaP}}$. [147]

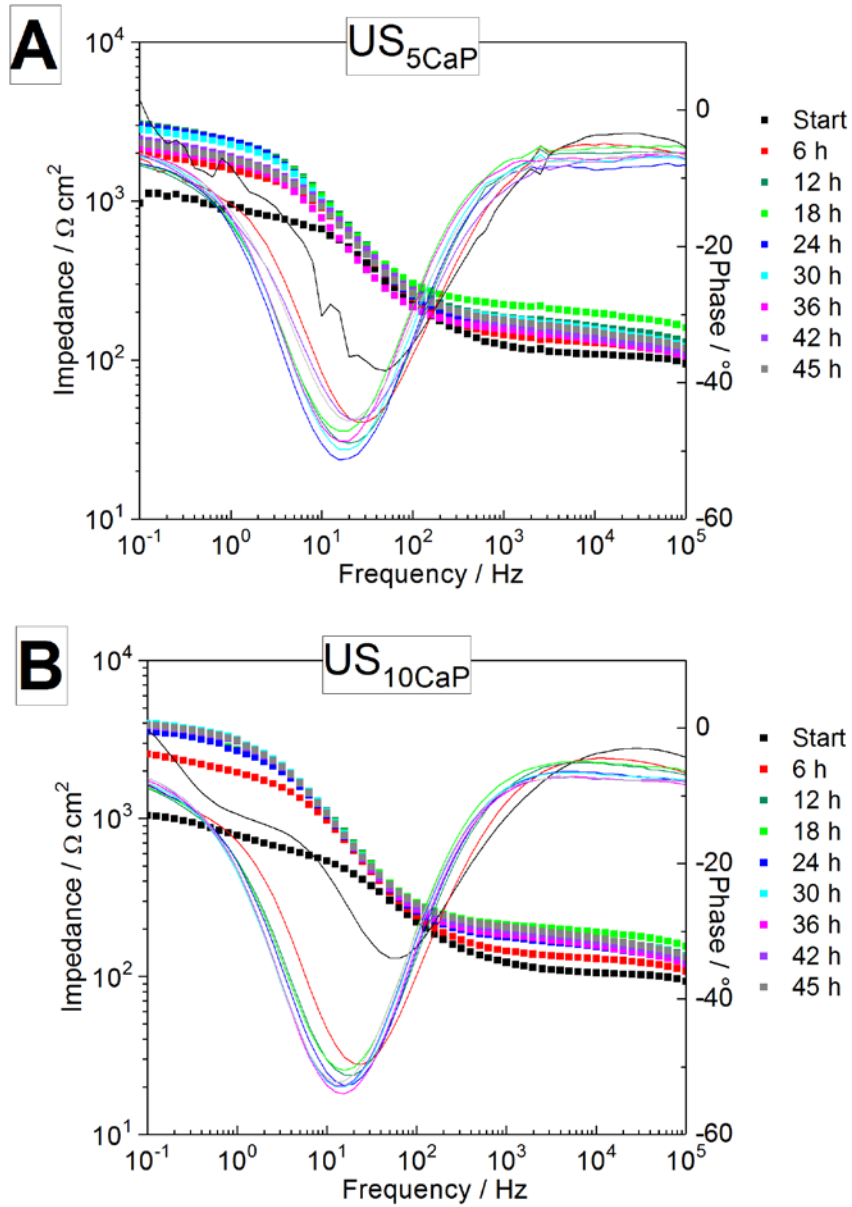


Abb. 67 (A,B): Bode-Diagramme der EIS-Spektren von den Calciumphosphat-haltigen Schichten bei Immersion in m-SBF [88] bei 38°C. (A) Probe US_{5CaP} und (B) Probe US_{10CaP} . [147]

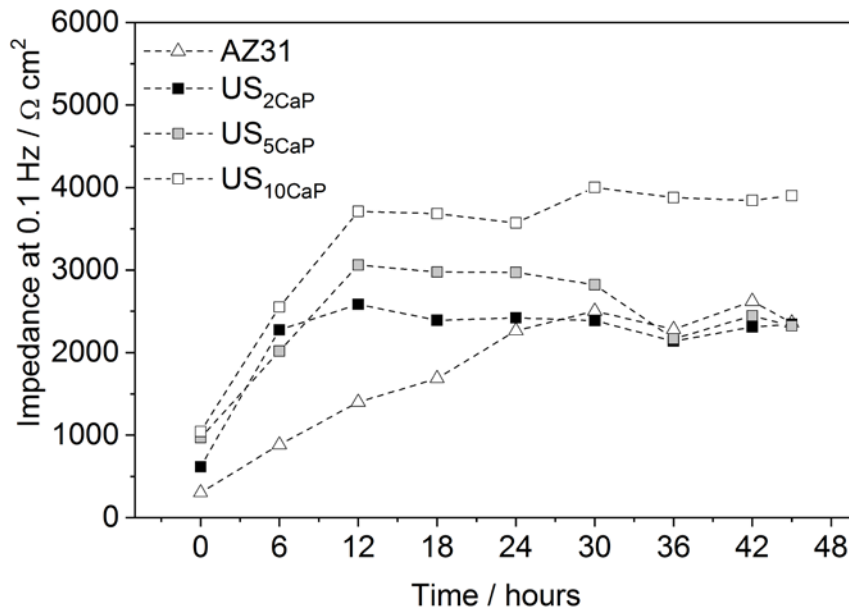


Abb. 68: Auftragung der Impedanz bei 0.1 Hz in Abhängigkeit der Zeit für AZ31, US₂CaP, US₅CaP und US₁₀CaP gemessen in m-SBF [88] bei 38°C. [147]

4.3.5 Analyse nach Immersion in m-SBF

Für die Untersuchung möglicher Korrosionsprodukte wurden die Proben nach 45 h Immersion in m-SBF ein weiteres Mal untersucht. Hierbei wurden mit Hilfe eines Mikroskops repräsentative Bereiche ausgewählt und mittels FE-REM, FT-IRRAS und Raman Spektroskopie analysiert. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abb. 69 bis Abb. 71 gezeigt. Aus den Mikroskop-Aufnahmen in Abb. 69 ist zu erkennen, dass die beschichteten Proben US₂CaP, US₅CaP und US₁₀CaP weniger stark durch Korrosion angegriffen wurden, als das reine Substrat AZ31. Hierbei hat sich die Morphologie der Beschichtungen nicht verändert, wie aus den FE-REM Aufnahmen in Abb. 70 ersichtlich ist. Die dort sichtbaren Risse sind Auswirkungen des niedrigen Drucks, welcher in der Messkammer herrscht.

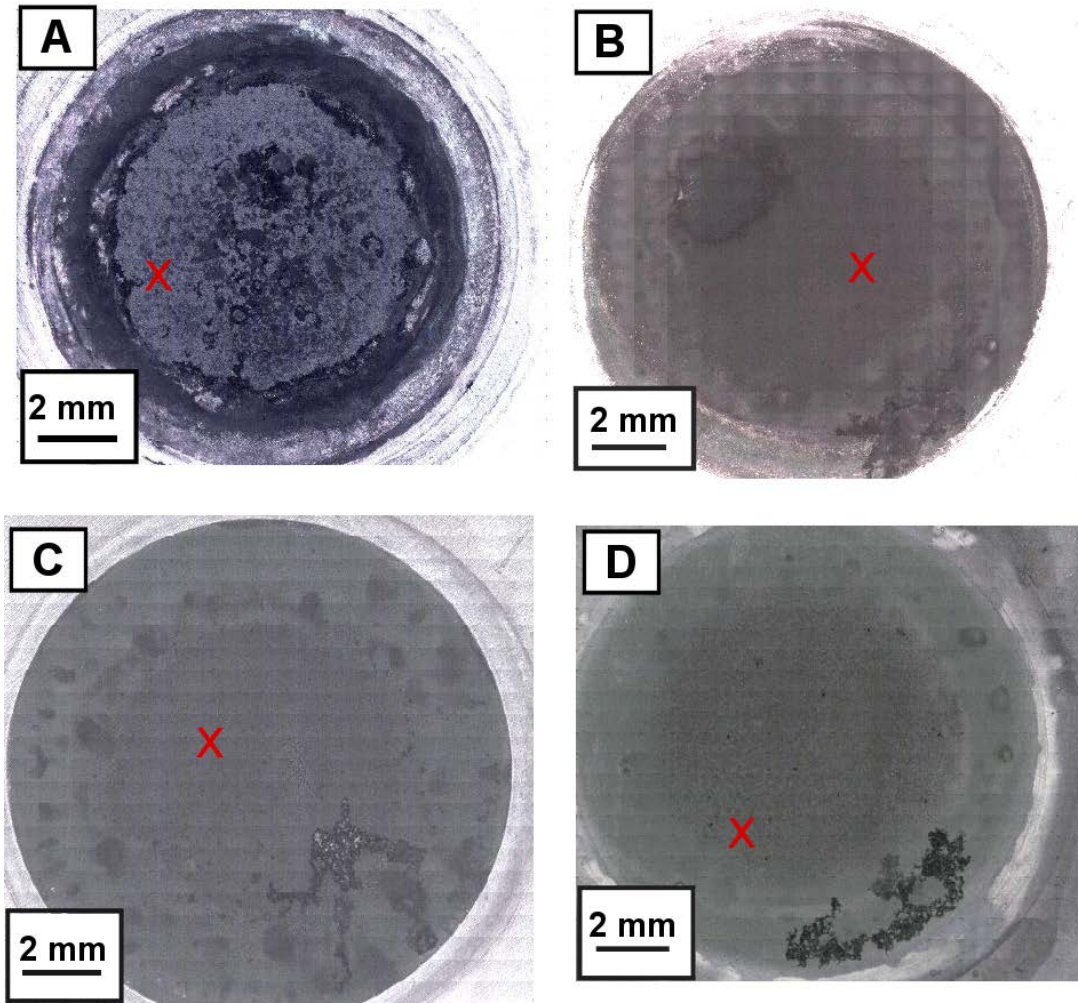


Abb. 69 (A-D): Mikroskop-Aufnahmen Oberflächen von AZ31 und der Calciumphosphat-haltigen Proben nach 45 h Immersion in m-SBF bei 38°C. Die Bereiche der spektroskopischen Analyse sind durch ein rotes X markiert. (A) AZ31, (B) US_2CaP , (C) US_5CaP und (D) $US_{10}CaP$. [147]

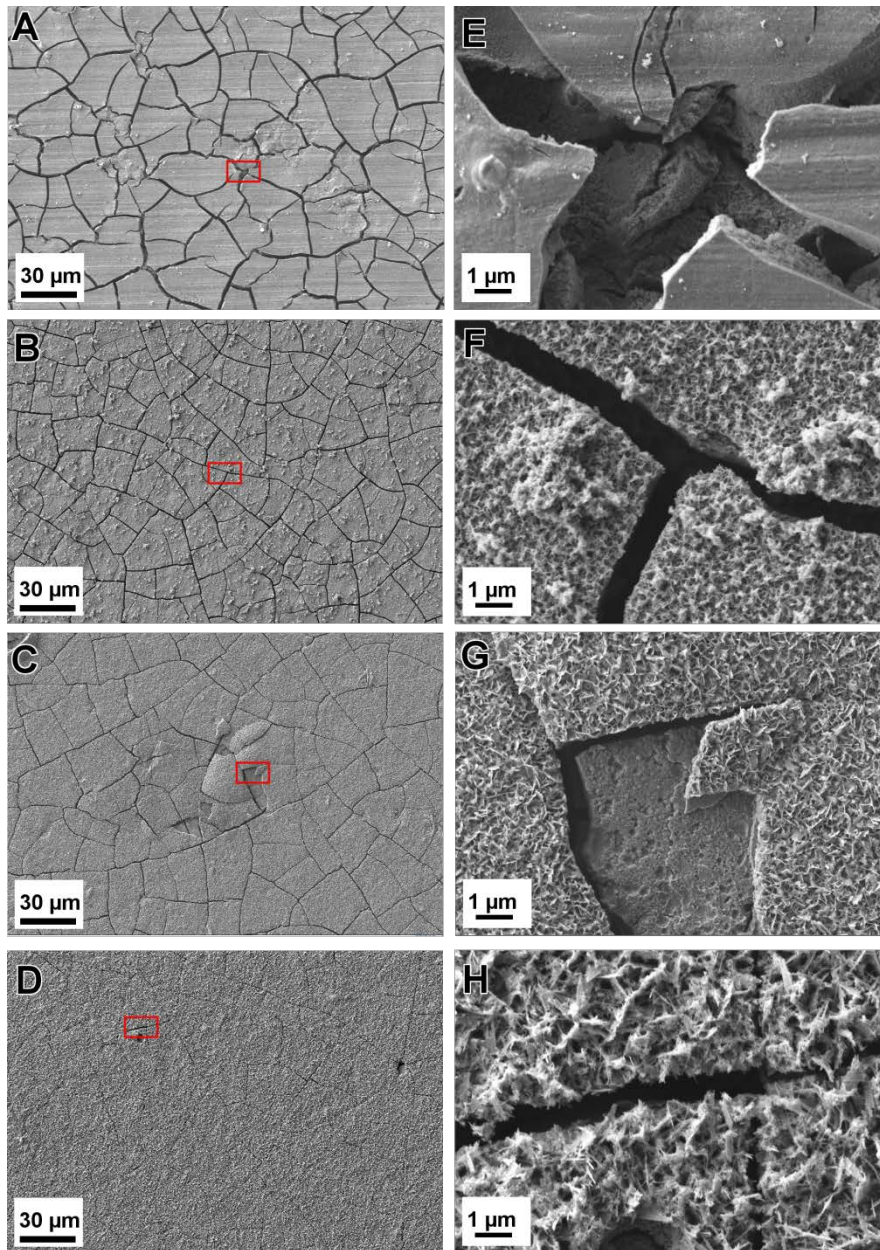


Abb. 70 (A-H): FE-REM Aufnahmen der von den Oberflächen von AZ31 und der Calciumphosphat-haltigen Proben nach 45 h Immersion in m-SBF. (A) AZ31, (B) US_{2CaP} , (C) US_{5CaP} , (D) US_{10CaP} , (E-H) zugehörige Vergrößerungen der Bereiche, wie in (A-D) gezeigt. [147]

Die Raman Spektren von repräsentativen Bereichen sind in Abb. 71A gezeigt. Diese weisen alle nur ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes Signal bei etwa 960 cm^{-1} auf. Dieses Signal, welches der P-O Streckschwingung (ν_1) der PO_4 Gruppe [146] zugeordnet werden kann, trat bereits in den Spektren der beschichteten Proben vor Immersion in m-SBF auf (s. Abb. 61) und bestätigt den unveränderten Zustand der

beschichteten Proben. Im Falle von AZ31 deutet dieses auf die Abscheidung von Phosphaten hin, die durch die Immersion in m-SBF verursacht wurde.

Die FT-IRRAS Spektren aller Proben, AZ31 eingeschlossen, weisen auf die Anwesenheit von Hydroxylgruppen, Carbonaten und Phosphaten hin, wie in Abb. 71B zu sehen ist. Die Signale bei 1662 cm^{-1} , 1414 cm^{-1} und im Bereich $1106\text{--}976\text{ cm}^{-1}$ können jeweils H_2O , CO_3^{2-} und HPO_4^{2-} zugeordnet werden. [141,146] Das FT-IRRAS Spektrum von AZ31 weist hierbei deutliche Unterschiede im Phosphat-Bereich auf. Während dieses nur eine einzelne Bande bei 1141 cm^{-1} aufweist, sind in den Spektren der beschichteten Proben diverse zusätzliche Banden bei niedrigeren Wellenzahlen erkennbar, ähnlich wie in den Spektren der Proben vor der Immersion (Vergleich Abb. 62). Dieses deutet darauf hin, dass die Ocp/ncAp Schicht den Immersionsprozess übersteht und unverändert bleibt.

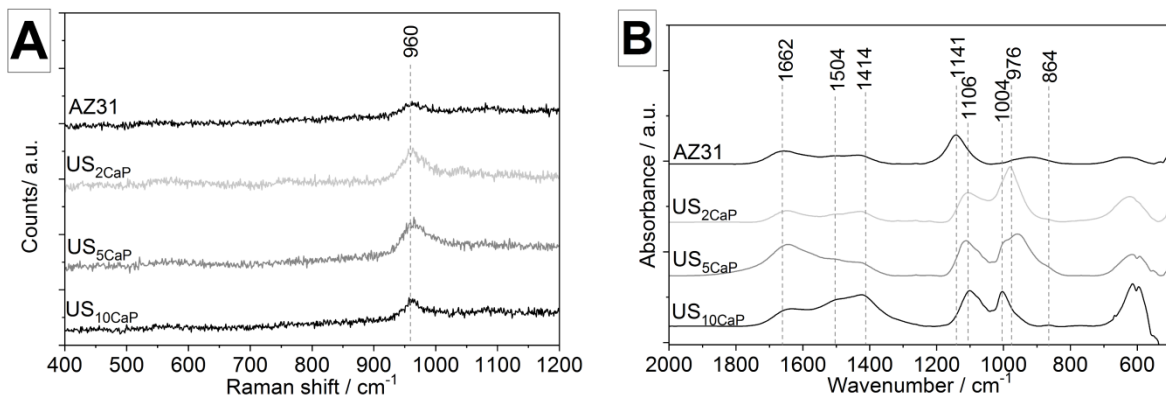


Abb. 71 (A,B): Spektroskopische Analyse von AZ31 und der Calciumphosphat-haltigen Proben nach 45 h Immersion in m-SBF bei 38°C. Die Spektren wurden in den in Abb. 69 gezeigten repräsentativen Bereichen aufgenommen. (A) Raman Spektren und (B) FT-IRRAS Spektren. [147]

4.3.6 Untersuchung der Zytokompatibilität

Die Zytokompatibilität wurde anhand eines Live/Dead Assays mit humanen MSC untersucht. Hierbei unterschied sich das Verhalten der Zellen abhängig von der Probe, wie Abb. 72. zu erkennen ist. Mehr als 75% der Zellen waren auf dem Substrat AZ31 und US_{2CaP} nach 24 h tot, während auf den Proben US_{5CaP} und US_{10CaP} mehr als 75% am Leben waren. Eine statistische Signifikanz liegt bei $p < 0.05$ vor, welche für fast alle Vergleiche gegeben war, mit den Ausnahmen der Vergleiche zwischen US_{5CaP} mit US_{10CaP} sowie AZ31 mit US_{2CaP}.

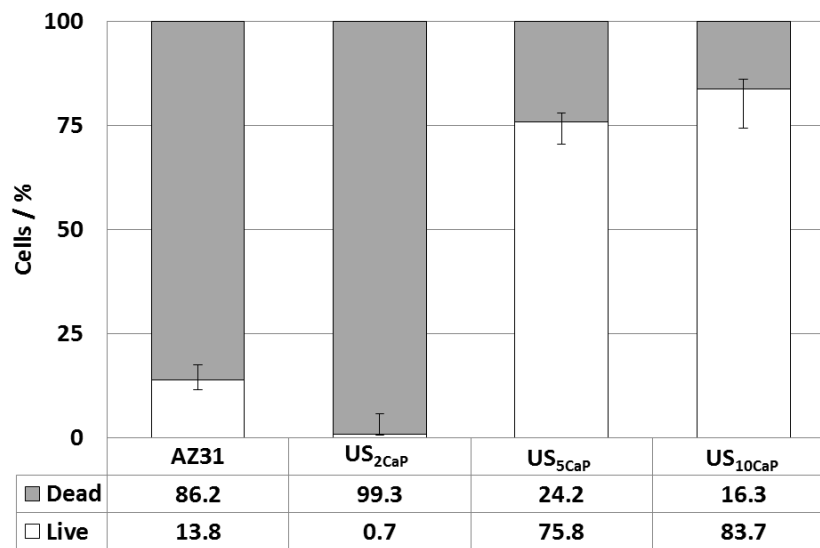


Abb. 72: Live/Dead Untersuchungen an AZ31, US_{2CaP}, US_{5CaP} und U_{10CaP} durchgeführt mit humanen mesenchymalen Stammzellen (hMSC) nach 24 h. Der Fehler gibt die Standardabweichung an. [147]

Die hohe Rate der toten Zellen beim Substrat AZ31 und der Probe US_{2CaP} ist auf den Anstieg des pH-Wertes, der bei der Auflösung von Magnesium auftritt, zurückzuführen. Die Auflösung tritt auch bei US_{2CaP} auf, da die dünne, lösliche Ocp Schicht nur eine geringe Abschirmung vom Elektrolyten bietet. Die niedrigere Zellviabilität von US_{2CaP} im Vergleich zum Substrat AZ31 ist durch das Fehlen der nativen Magnesiumoxid-Schicht zu erklären, welche sich jedoch auf dem AZ31 befindet. Diese bietet einen gewissen Grad an Inhibition in Bezug auf die Auflösung des darunter liegenden elementaren Magnesiums und kann somit den pH-Wert Anstieg behindern.

Bei US_{5CaP} und US_{10CaP} hingegen lag die Zellviabilität bei über 75%, demnach erfüllen diese Proben die ISO 10993-5, der Prüfung auf *In-vitro* Zytotoxizität. [145]

Die höhere Zellviabilität ist einerseits auf die erhöhte Barrierewirkung der Schichten zurück zu führen, die in den EIS-Messungen bereits zu Beginn der Immersion detektierbar waren (s. Abb. 68). Die höhere Barrierewirkung resultiert hierbei aus der dickeren Ocp/ncAp-Schicht mit erhöhtem Anteil an schlechter löslichem ncAp. Andererseits könnte auch die unterschiedliche Morphologie und Rauigkeit, wie sie in Abb. 64 zu sehen ist, die Wechselwirkungen mit den Zellen beeinflussen [151] und die Adhäsion der Zellen steigern, welche wiederum auch von der Topographie abhängig ist. [152]

4.3.7 Zugfestigkeitsprüfung

Mit Hilfe der Zugfestigkeitsprüfung wurde die Adhäsion zwischen den Schichten und dem Substrat ermittelt, die gemessenen Zugspannungen vor Bruch sind in Abb. 73 aufgetragen und betragen zwischen 8.7 und 11.2 MPa. Hierbei konnte kein signifikanter Unterschied zwischen den Proben festgestellt werden.

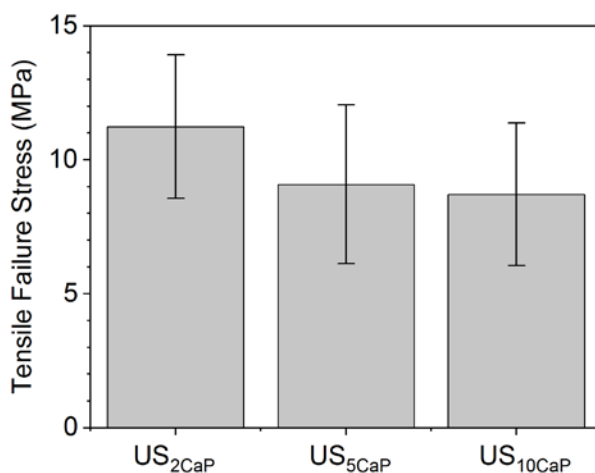


Abb. 73: Ergebnisse der Zugfestigkeitsprüfung an den Proben US₂CaP, US₅CaP und US₁₀CaP. [147]

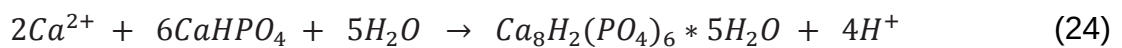
In der Literatur sind Zugfestigkeitsprüfungen von Calciumphosphaten auf Magnesiumlegierungen zu finden, bei denen die Calciumphosphate mittels hydrothormaler Abscheidung oder Elektrodeposition abgeschieden wurden. Es ergaben sich Werte von 2-4 MPa [153] bzw. 6.2 MPa [154]. Somit lassen sich mit der Sonochemischen Abscheidung Calciumphosphat-Schichten applizieren, welche eine gesteigerte Anhaftung zur Magnesiumlegierung aufweisen.

4.3.8 Abscheidungsmechanismus

Der Abscheidungsmechanismus der sonochemischen Abscheidung wird wie folgt angenommen. Die Lösung aus $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und H_3PO_4 enthält freie Ca^{2+} - und H_2PO_4^- -Ionen. Die Zugabe von NaOH führt zu einer Verschiebung des pH-Wertes in den alkalischen Bereich und der Ausfällung von Monetit (CaHPO_4). Monetit stellt hierbei die stabile Calciumphosphat-Spezies beim pH Wert von ~ 4.5 , welcher in der Reaktionslösung vorliegt, dar. [155]

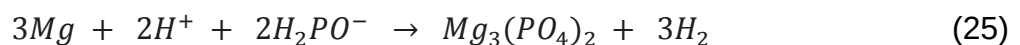


Die US-Beschallung führt zur Hydrolyse von freien Ca^{2+} -Ionen und Monetit und damit zur Entstehung von Ocp.

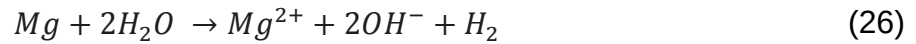


Wie bereits im Kapitel 1.3 beschrieben, führt die Immersion von AZ31 in wässrigen Lösungen zur sofortigen Magnesiumauflösung und gleichzeitiger Wasserstoffentstehung. Der in den Gleichungen (2) bis (6) beschriebene Mechanismus schließt hierbei die Bildung von Hydroxid-Ionen mit ein. Dieses deckt sich mit den Annahmen von Tomozawa und Hiromoto [139], wonach die Hydroxid-Ionen zu einer lokalen pH-Wert Erhöhung direkt an der Substratoberfläche führen und dort bei ausreichend hohem pH-Wert einerseits zur Ausfällung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und andererseits zur Nukleation einer Calciumphosphatspezies Ocp/ HA [139,156] führt.

Für die Auflösung von Magnesium in saurer Phosphat-Lösung wurden zwei verschiedene Mechanismen vorgeschlagen. Der erste Mechanismus, der im Zusammenhang mit Phosphat- Konversionsbeschichtungen vorgeschlagen wurde, schließt Dihydrogenphosphat-Ionen ein, welche als Magnesiumphosphat ausfallen. [157]



Bei dem zweiten möglichen Bildungsweg werden bei der Auflösung von Magnesium Hydroxid-Ionen und Wasserstoff gebildet. [18,139] Dieses kann auch im sauren Medium stattfinden [139,158] und führt lokal im Bereich der Substratoberfläche zum Anstieg des pH-Wertes.



Bei ausreichend hohem pH-Wert können die Mg^{2+} -Ionen, wie bereits in Gleichung (4) beschrieben, als Magnesiumhydroxid ausfallen.

Der zweite Mechanismus wird durch den Fakt gestützt, das die Bildung von Ocp bevorzugt im alkalischen Bereich stattfindet als in der Bulk-Lösung [156], welches zur Abscheidung vom Ocp an der korrodierenden Substratoberfläche führt.

Bei beiden Mechanismen wird der ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand angenommen, der jedoch unter Ultraschallbedingung nicht erreicht wird. Es liegt sogar das Gegenteil vor: durch den Ultraschall werden lokale Hot-Spots gebildet und es kommt zur Kavitation, welches wiederum zur Bildung von Wasser- und Phosphat-basierten Radikalen führt, die zur Schichtbildung beitragen. Da die Gleichungen (3), (25) und (26) maßgeblich die Bildung der Zwischenschicht *Layer3*, dessen Zusammensetzung unbekannt ist, beschreiben muss sowohl die Bildung von Magnesiumphosphat als auch Magnesiumhydroxid in Betracht gezogen werden.

Das abgeschiedene Ocp wird anschließend zu ncAp hydrolysiert, wie die Diffraktogramme in Abb. 63 zeigen, wobei die Schichtdicke mit der US-Beschallungsdauer stetig zunimmt. Auf Grund des Einsatzes von US kann die Hydrolyse bereits direkt an Ocp stattfinden, wodurch sich die vorliegende Abscheidung von der hydrothermalen Methode unterscheidet. Da die Hydrolyseprodukte nur eine geringe Kristallinität aufweisen, wird davon ausgegangen, dass die Hydrolyse als Topotaktische Umwandlung stattfindet [159].

Die Theorie der Magnesiumauflösung unter Bildung von Hydroxid-Ionen wird durch die Abscheidung von Calciumphosphat an der Substratoberfläche unterstützt, jedoch ist zu berücksichtigen, dass beide Mechanismen für ein System im thermodynamischen Gleichgewicht angenommen wurden. Im angewendeten Verfahren wurde jedoch Ultraschall eingesetzt, so dass lokal hohe Temperaturen vorlagen und Kavitation zur Bildung von Radikalen, basierend auf Wasser oder Phosphaten, führen konnten. Diese könnten ebenfalls an der Abscheidung beteiligt sein.

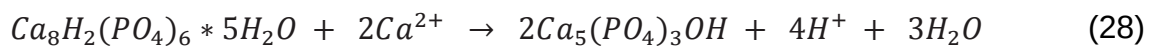
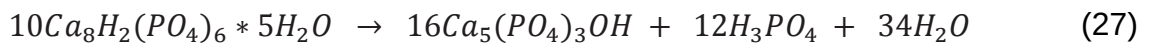
Da die Magnesiumauflösung im Bereich von *Layer3* stattfand, diese Schicht jedoch mit den aufgezeigten Methoden nicht hinreichend untersucht werden konnte, muss

sowohl die Anwesenheit von Magnesiumhydroxid als auch Magnesiumphosphat in der Übergangsschicht *Layer3* angenommen werden.

Das abgeschiedene Ocp hydrolysiert hierbei weiter zu ncAp, wie durch die XRD-Analyse (siehe Abb. 63) bestätigt wird. Die Umwandlung erfolgt hierbei topotaktisch und es kann sowohl zum Einbau von Verunreinigungen, als auch zu Defekten im Kristallgitter führen. [159,160] Hierbei nimmt die Schichtdicke kontinuierlich weiter zu. Die Nutzung von US führt dazu, dass die Hydrolyse bereits an der allerersten Ocp-Schicht stattfindet (Siehe Abb. 65 A). Dieses Verhalten unterscheidet sich von der hydrothermalen Methode.

Die Hydrolyse kann hierbei von zwei verschiedenen Richtungen aus starten: (a) an der Grenzfläche von Ocp und Übergangsschicht/AZ31-Substrat und (b) an der Grenzfläche der Ocp-Schicht und dem Elektrolyten. Das Vorliegen der Möglichkeit (a) wird dadurch bekräftigt, dass die Umwandlung von Ocp zu ncAp eine alkalische Umgebung benötigt [161], welches an der genannten Grenzfläche gegeben ist (s. Gleichung(26)). Andererseits ist jedoch auch bekannt, dass Mg^{2+} -Ionen die Hydrolyse verlangsamen [159].

Die Freisetzung von H_3PO_4 während der Hydrolyse und der daraus entstehende Bedarf an Ca^{2+} -Ionen würden jedoch für die Theorie (b) sprechen, wie in den Gleichungen (27) und (28) zu sehen ist. Diese Gleichungen zeigen die perfekte Hydrolyse von Ocp zu HAp. [159]



Da eine effiziente Hydrolyse sowohl einen alkalischen pH-Wert als auch die Anwesenheit von Ca^{2+} bedarf, wird hieraus geschlossen, dass die Hydrolyse innerhalb der wachsenden Schicht stattfindet und durch die Diffusion einiger Spezies durch den porösen Film limitiert wird.

4.3.9 Schlussfolgerungen

In einem einstufigen sonochemischen Prozess konnten erfolgreich innerhalb weniger Minuten die Calciumphosphat-Schichten US_{2CaP} , US_{5CaP} und US_{10CaP} auf AZ31 appliziert werden. Das Reaktionsgemisch war eine wässrige Suspension, welche aus den Grundchemikalien Calciumnitrat, Phosphorsäure und Natronlauge bestand. Eine zusätzliche Temperierung der Suspension oder der abgeschiedenen Schicht war nicht von Nöten. Mit Hilfe der Untersuchungsmethoden FT-IRRAS, Raman Spektroskopie und XRD konnte die abgeschiedenen Schichten als eine Mischung aus Ocp/ncAp charakterisiert werden. Hierbei ist zu betonen, dass die Charakterisierung auf Grund der strukturellen und chemischen Ähnlichkeit von Ocp, HA und ncAp anspruchsvoll ist und in der Literatur meist unvollständig getätigt wird. Die abgeschiedenen Schichten weisen je nach US-Beschallungsdauer verschieden stark ausgeprägte Porosität auf, wobei die Schichtdicke mit der Beschallungsdauer von 2 bis 10 min zunahm, wie die FE-REM Untersuchungen zeigten. EIS-Messungen in m-SBF haben bewiesen, dass die abgeschiedenen Schichten die Korrosion von AZ31 verlangsamen können, wobei die Probe US_{10CaP} auch nach 45 h intakt war, wie nachträgliche FE-REM Untersuchungen ergaben. Auch die Zytokompatibilität konnte durch die Schichten US_{5CaP} und US_{10CaP} erheblich gesteigert werden, so dass diese Schichten sogar die ISO 10993-5, der Prüfung auf In-vitro Zytotoxizität [145] bestehen. Weiterhin wurde eine erhöhte Adhäsion zwischen den abgeschiedenen Ocp/ncAp-Schichten und dem Magnesiumlegierungs-Substrat gegenüber bisher veröffentlichten Studien festgestellt. Die abgeschiedenen Schichten US_{5CaP} und US_{10CaP} besitzen also Potential, als korrosions-retardierende und biokompatible Schichten auf biodegradierbaren Implantaten eingesetzt zu werden.

5 Übergreifende Schlussfolgerungen und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, korrosionshemmende Beschichtungen für die Magnesiumlegierung AZ31 zum einen für die Anwendung im Leichtbaubereich und zum anderen im Implantat Bereich zu entwickeln. Hierbei wurde zur Abscheidung die Nutzung von Ultraschall eingeführt.

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass erfolgreich Ceroxid-, Cerphosphat-haltige sowie Ocp/ncAp- Schichten sonochemisch auf die Magnesiumlegierung AZ31 abgeschieden werden konnten und diese den Korrosionswiderstand von AZ31 gesteigert haben. Bei der Wahl der Beschichtungen wurde von zwei verschiedenen Anwendungen von AZ31 ausgegangen, die neben unterschiedlichen auch gemeinsame Anforderungen aufweisen. Im Leichtbau werden Cer-haltige Beschichtungen als Alternative zu selbstheilenden Chromat-Beschichtungen gesehen. Im Implantatbereich sollen die Ocp/ncAP-Schichten zur Steigerung der Biokompatibilität und erhöhtem Zellwachstum führen. Gemein haben beide Anwendungen, dass die Beschichtung gut auf dem Substrat AZ31 anhaften und aus nicht-toxischen Edukten hergestellt werden sollen.

Die Morphologien der Schichten und die Schichtdicken wurden mit Hilfe von FE-REM und FIB-Schnitten bestimmt. Die abgeschiedenen Schichten wurden hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung vollständig mit Hilfe von FT-IR-Spektroskopie, Raman Spektroskopie, XPS, EDX und teilweises XRD charakterisiert. Besonderes Augenmerk ist hierbei auf die Aufklärung der Zusammensetzung von Ocp/ncAp zu legen, welche in der Literatur oft unzureichend durchgeführt wird.

Die Korrosionsinhibition wurde mit Hilfe der EIS untersucht. Eine nachträgliche Betrachtung der Proben mittels Mikroskopie, FE-REM, sowie FTIR und Raman Spektroskopie trug hierbei zur Aufklärung der Korrosionsinhibition bei.

Bei der Prüfung der Systemeigenschaften wurde differenziert. Die Ceroxid- und Cerphosphat-Beschichtungen wurden, zur Aufklärung der Adhäsion der Beschichtung zu einer organischen Modell-Beschichtung, einer 90° Schälkraftprüfung unterzogen. Die Ocp/ncAp-Schichten hingegen wurden auf Zytokompatibilität und Zugfestigkeit untersucht.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, Beschichtungen zu entwickeln, die eine hohe Korrosionsinhibition und gute Adhäsion zu Substrat aufweisen. Zudem wurden die Schichten vollständig charakterisiert.

Sicherlich können die hier entwickelten Beschichtungen weiterentwickelt werden, so dass diese eine zusätzlich gesteigerte Korrosionsinhibition oder Biokompatibilität aufweisen. Im Falle der Beschichtungen für den Leichtbau haben erste Untersuchungen gezeigt, dass es möglich ist, im einstufigen, sonochemischen Prozess durch Zugabe eines Silans auch Kompositschichten zu generieren. Hierdurch konnte die Barrierefunktion der Schicht zusätzlich verbessert werden, so dass der Korrosionswiderstand erhöht werden konnte.

Im Falle der Implantate können die Schichten durch Variation des pH-Wertes und des Lösungsmittels weiter an ihre Nutzungsbestimmung angepasst werden, sodass nach Bedarf ein höherer ncAp oder Ocp Anteil in der Schicht vorliegt. In Vorversuchen wurde bereits gezeigt, dass die Erhöhung des pH-Wertes oder die Zugabe von Ethanol die Zytokompatibilität erhöhen kann. Des Weiteren kann die Biokompatibilität der Schichten durch Einbau von Fremdionen wie Strontium oder Cer erhöht werden, da die Anwesenheit dieser Ionen Zellwachstum anregen kann.

6 Anhang

6.1 Literaturverzeichnis

- [1] S. Feliu, El Hadad, A. A., V. Barranco, I. Llorente, F.R. García-Galván, A. Jiménez-Morales, J.C. Galván, in: *InTech-New Trends in Alloy Development, Characterization and Application*, pp. 97–123.
- [2] E. Ghali, W. Dietzel, K.-U. Kainer, *J Mater Eng Perform* 13 (2004) 517–529.
- [3] F. Cao, G.-L. Song, A. Atrens, *Corr. Sci.* 111 (2016) 835–845.
- [4] B.L. Mordike, T. Ebert, *Mater. Sci. Eng. A* 302 (2001) 37–45.
- [5] G.L. Song, A. Atrens, *Adv. Eng. Mater.* 1 (1999) 11–33.
- [6] Y.-L. Cheng, T.-W. Qin, Wang H.-M., Z. Zhang, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 19 (2009) 517–524.
- [7] B.L. Mordike, P. Lukác, in: H.E. Friedrich, B.L. Mordike (Eds.), *Magnesium Technology: Metallurgy, Design Data, Applications*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2006.
- [8] M. Pekguleryuz, K. Kainer, A. Kaya (Eds.), *Fundamentals of Magnesium Alloy Metallurgy: 5- Alloying behavior of magnesium and alloy design*, Woodhead Publishing, Sawston, Cambridge, UK, 2013.
- [9] Q. Chen, G.A. Thouas, *Mater Sci Eng R Rep* 87 (2015) 1–57.
- [10] Y. Ding, C. Wen, P. Hodgson, Y. Li, *J. Mater. Chem. B* 2 (2014) 1912–1933.
- [11] M.K. Kulekci, *Int J Adv Manuf Technol* 39 (2008) 851–865.
- [12] S. Schumann, H.E. Friedrich, in: H.E. Friedrich, B.L. Mordike (Eds.), *Magnesium Technology: Metallurgy, Design Data, Applications*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2006.
- [13] Y. Chen, Z. Xu, C. Smith, J. Sankar, *Acta Biomater.* 10 (2014) 4561–4573.
- [14] S. Agarwal, J. Curtin, B. Duffy, S. Jaiswal, *Mater. Sci. Eng. C* 68 (2016) 948–963.
- [15] M. Esmaily, J.E. Svensson, S. Fajardo, N. Birbilis, G.S. Frankel, S. Virtanen, R. Arrabal, S. Thomas, L.G. Johansson, *Prog Mater Sci* 89 (2017) 92–193.
- [16] Y. Ren, H. Zhou, M. Nabiyouni, S.B. Bhaduri, *Mater. Sci. Eng. C* 49 (2015) 364–372.
- [17] D. Noviana, D. Paramitha, M.F. Ulum, H. Hermawan, *J Orthop Translat* 5 (2016) 9–15.

- [18] M. Tomozawa, S. Hiromoto, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 8253–8257.
- [19] H. Hornberger, S. Virtanen, A.R. Boccaccini, *Acta Biomater.* 8 (2012) 2442–2455.
- [20] J.E. Gray, B. Luan, *J Alloys Compd* 336 (2002) 88–113.
- [21] R.-G. Hu, S. Zhang, J.-F. Bu, C.-J. Lin, G.-L. Song, *Prog org coat* 73 (2012) 129–141.
- [22] J. Zhang, C. Wu, *RPTCS* 2 (2010) 55–68.
- [23] J. Liang, B. Guo, J. Tian, H. Liu, J. Zhou, W. Liu, T. Xu, *Surf. Coat. Technol.* 199 (2005) 121–126.
- [24] C. Blawert, W. Dietzel, E. Ghali, G. Song, *Adv. Eng. Mater.* 8 (2006) 511–533.
- [25] C.-E. Barchiche, E. Rocca, C. Juers, J. Hazan, J. Steinmetz, *Electrochim Acta* 53 (2007) 417–425.
- [26] S. Shadanbaz, G.J. Dias, *Acta Biomater.* 8 (2012) 20–30.
- [27] S.V. Dorozhkin, *Acta Biomater.* 10 (2014) 2919–2934.
- [28] S. Hiromoto, in: Narayanan, T. S. N. Sankara, I.-S. Park, M.-H. Lee (Eds.), *Surface Modification of Magnesium and its Alloys for Biomedical Applications*, Woodhead Publishing, 2015, pp. 59–80.
- [29] K.-Y. Hung, S.-C. Lo, C.-S. Shih, Y.-C. Yang, H.-P. Feng, Y.-C. Lin, *Surf. Coat. Technol.* 231 (2013) 337–345.
- [30] T. Kobayashi, S. Ono, S. Hirakura, Y. Oaki, H. Imai, *CrystEngComm* 14 (2012) 1143–1149.
- [31] K. Kuroda, M. Okido, *Bioinorganic chemistry and applications* (2012) Article ID 730693.
- [32] S. Mohajernia, S. Hejazi, A. Eslami, M. Saremi, *Surf. Coat. Technol.* 263 (2015) 54–60.
- [33] E.I. Dorozhkina, S.V. Dorozhkin, *Chem. Mater.* 14 (2002) 4267–4272.
- [34] L. Tan, Q. Wang, F. Geng, X. Xi, J. Qui, K. Yang, *Trans Nonferr Metal Soc* (2010) 648–654.
- [35] R. Brundavanam, Poinern, G J E, D. Fawcett, *Am J Biomed Eng* 4 (2014) 49–87.
- [36] M. Kumar, J. Xie, K. Chittur, C. Riley, *Biomater* 20 (1999) 1389–1399.
- [37] Z. Mohammadi, A. Sheikh-Mehdi Mesgar, F. Rasouli-Disfani, *Ceram. Int.* 42 (2016) 6955–6961.

- [38] O. Suzuki, S. Kamakura, T. Katagiri, M. Nakamura, B. Zhao, Y. Honda, R. Kamijo, *Biomater* 27 (2006) 2671–2681.
- [39] J. Zhan, Y.-H. Tseng, Chan, J. C. C., C.-Y. Mou, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 2005–2010.
- [40] S. Kamakura, Y. Sasano, T. Shimizu, K. Hatori, O. Suzuki, M. Kagayama, K. Motegi, *J. Biomed. Mater. Res.* 59 (2002) 29–34.
- [41] O. Suzuki, S. Kamakura, T. Katagiri, *J. Biomed. Mater. Res., Part B* 77 (2006) 201–212.
- [42] O. Suzuki, M. Nakamura, Y. Miyasaka, M. Kagayama, M. Sakurai, *Tohoku J. Exp. Med.* 164 (1991) 37–50.
- [43] C. Drouet, *Biomed Res. Int.* 2013 (2013) 490946.
- [44] J.D. Pasteris, B. Wopenka, J.J. Freeman, K. Rogers, E. Valsami-Jones, van der Houwen, JAM, M.J. Silva, *Biomater* 25 (2004) 229–238.
- [45] S. Cazalbou, C. Combes, D. Eichert, C. Rey, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 2148–2153.
- [46] P. Layrolle, G. Daculsi, in: B. León, J. Jansen (Eds.), *Thin Calcium Phosphate Coatings for Medical Implants*, Springer New York, New York, NY, 2009, pp. 9–23.
- [47] Y.W. Song, D.Y. Shan, E.H. Han, *Electrochim Acta* 53 (2008) 2135–2143.
- [48] S. Fukumoto, K. Sugahara, A. Yamamoto, H. Tsubakino, *Mater Trans* 44 (2003) 518–523.
- [49] W.-D. Schulz, in: *Institut für Korrosionsschutz Dresden (Ed.), Vorlesungen über Korrosion und Korrosionsschutz von Werkstoffen Teil II Korrosionsschutz*, TAW Verlag, Wuppertal, 1997, pp. 203–243.
- [50] P. Kurze, in: H.E. Friedrich, B.L. Mordike (Eds.), *Magnesium Technology: Metallurgy, Design Data, Applications*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2006, pp. 431–468.
- [51] G. Pursche, *Oberflächenschutz vor Verschleiß*, Verlag Technik, Berlin, 1990.
- [52] S. Ono, K. Asami, T. Osaka, N. Masuko, *J. ECS* 143 (1996) L62-L63.
- [53] Z.W. Wicks, F.N. Jones, S.P. Pappas (Eds.), *Organic Coatings: Science and Technology*, 2nd Edition ed., John Wiley & Sons, Inc, New York, NY, 1999.
- [54] T. Lei, C. Ouyang, W. Tang, L.-F. Li, L.-S. Zhou, *Corr. Sci.* 52 (2010) 3504–3508.
- [55] J. Zhang, C. Wu, *Prog org coat* 66 (2009) 387–392.

- [56] Y.W. Song, D.Y. Shan, E.H. Han, *Materials Letters* 62 (2008) 3276–3279.
- [57] G.-L. Song, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 3618–3625.
- [58] K.S. Suslick, *Science* 247 (1990) 1439–1445.
- [59] J.H. Bang, K.S. Suslick, *Adv Mater* 22 (2010) 1039–1059.
- [60] K.S. Suslick, *MRS Bull.* 20 (1995) 29–34.
- [61] J.J. Hinman, K.S. Suslick, *Top Curr Chem (Z)* 375 (2017) 12.
- [62] P.R. Gogate, A.M. Wilhelm, A.B. Pandit, *Ultrason. Sonochem.* 10 (2003) 325–330.
- [63] C. Wang, S. Zhu, F. Jiang, F. Wang, *Corr. Sci.* 51 (2009) 2916–2923.
- [64] S. Doktycz, K. Suslick, *Science* 247 (1990) 1067–1069.
- [65] M.M. Chivate, A.B. Pandit, *Ultrason. Sonochem.* 2 (1995) S19-S25.
- [66] E. Skorb, D. Shchukin, H. Moehwald, D. Andreeva, *Langmuir* 26 (2010) 16973–16979.
- [67] R. Kaş, F.S. Ertaş, Ö. Birer, *Appl. Surf. Sci.* 259 (2012) 501–507.
- [68] A. Salehi, H.A. Mashhadi, M.S. Abravi, H.R. Jafarian, *Procedia Materials Science* 11 (2015) 137–141.
- [69] I. Tudela, Y. Zhang, M. Pal, I. Kerr, A.J. Cobley, *Surf. Coat. Technol.* 259 (2014) 363–373.
- [70] I. Tudela, Y. Zhang, M. Pal, I. Kerr, A.J. Cobley, *Surf. Coat. Technol.* 276 (2015) 89–105.
- [71] L. Qu, M. Li, M. Liu, E. Zhang, C. Ma, *Journal of Advanced Ceramics* 2 (2013) 227–234.
- [72] S.V. Komarov, S.E. Romankov, N. Hayashi, E. Kasai, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 2215–2222.
- [73] C.G. Walker, in: G. Gauglitz, D.S. Moore (Eds.), *Handbook of Spectroscopy*, 2.th ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014, pp. 709–740.
- [74] W. Zhou, Z.L. Wang, *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, Springer New York, New York, 2007.
- [75] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, in: L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel (Eds.), *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2009, pp. 41–94.

- [76] H. Meier, in: M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh (Eds.), *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Auflage ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2005, pp. 1–32.
- [77] B. Zeeh, in: M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh (Eds.), *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Auflage ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2005, pp. 33–73.
- [78] B. Liedberg, B. Ivarsson, I. Lundström, *J Biochem Biophys Methods* 9 (1984) 233–243.
- [79] J.F. Watts, J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, John Wiley & Sons, Ltd, 2003.
- [80] E. McCafferty, in: E. McCafferty (Ed.), *Introduction to corrosion science*, Springer, New York, 2010, pp. 427–451.
- [81] A.V. Pocius, in: A.V. Pocius (Ed.), *Adhesion and adhesives technology: An Introduction*, 2nd ed., Carl Hanser Verlag, München, 2002, pp. 78–117.
- [82] H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl, in: H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl (Eds.), *Physics and chemistry of interfaces*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2013, pp. 99–142.
- [83] A.D. Crocombe, R.D. Adams, *The Journal of Adhesion* (1981) 127–139.
- [84] G. Habenicht (Ed.), *Applied Adhesive Bonding: A Practical Guide for Flawless Results*, Wiley-Blackwell, Weinheim, Germany, 2008.
- [85] A.V. Pocius, in: A.V. Pocius (Ed.), *Adhesion and adhesives technology: An Introduction*, 2nd ed., Carl Hanser Verlag, München, 2002, 43–77.
- [86] M. Wiesener, *Corrosion and self-repair studies of metal alloys and alloy coatings for applications in light-weight constructions*, 2015, <http://digital.ub.uni-paderborn.de/ubpb/urn/urn:nbn:de:hbz:466:2-16934>.
- [87] S. Bender, U. Holzhausen, A. Heyn, *Materials and Corrosion* 64 (2013) 708–713.
- [88] A. Oyane, H.-M. Kim, T. Furuya, T. Kokubo, T. Miyazaki, T. Nakamura, *J. Biomed. Mater. Res. A* 65A (2003) 188–195.
- [89] R.K. Schneider, A. Puellen, R. Kramann, K. Raupach, J. Bornemann, R. Knuechel, A. Perez-Bouza, S. Neuss, *Biomater* 31 (2010) 467–480.
- [90] M. Costa, *Crit Rev Toxicol* 27 (1997) 431–442.
- [91] C.S. Lin, C.Y. Lee, W.C. Li, Y.S. Chen, G.N. Fang, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) B90.

- [92] C.S. Lin, S.K. Fang, J. ECS 152 (2005) B54-B59.
- [93] M. Dabalà, K. Brunelli, E. Napolitani, M. Magrini, Surf. Coat. Technol. 172 (2003) 227–232.
- [94] E.V. Skorb, D.G. Shchukin, H. Moehwald, D.V. Andreeva, Nanoscale 2 (2010) 722–727.
- [95] C.-N. Liu, M. Wiesener, I. Giner, G. Grundmeier, Front. Mater. 2 (2015) 68.
- [96] A. Badri, C. Binet, J.-C. Lavalley, Faraday Trans. 92 (1996) 4669.
- [97] C. Binet, M. Daturi, J.-C. Lavalley, Catal Today 50 (1999) 207–225.
- [98] S. Bienz, L. Bigler, T. Fox, H. Meier, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 9.th ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 2016.
- [99] A.C. Cabral, L.S. Cavalcante, R.C. Deus, E. Longo, A.Z. Simões, F. Moura, Ceram. Int. 40 (2014) 4445–4453.
- [100] Y. Yang, Y. Yang, T. Fu, J. Zhu, J. Fan, Z. Zhang, J. Zhang, Thin Solid Films 556 (2014) 128–136.
- [101] A.E. Hughes, F.H. Scholes, A.M. Glenn, D. Lau, T.H. Muster, S.G. Hardin, Surf. Coat. Technol. 203 (2009) 2927–2936.
- [102] L. Qiu, F. Liu, L. Zhao, Y. Ma, J. Yao, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 4931–4935.
- [103] J. Świątowska, V. Lair, C. Pereira-Nabais, G. Cote, P. Marcus, A. Chagnes, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 9110–9119.
- [104] C.E. Castano, M.J. O'Keefe, W.G. Fahrenholtz, Surf. Coat. Technol. 246 (2014) 77–84.
- [105] L.J. Li, J.L. Lei, S.H. Yu, Y.J. Tian, Q.Q. Jiang, F.S. Pan, Journal of Rare Earths 26 (2008) 383–387.
- [106] I. Giner, M. Maxisch, C. Kunze, G. Grundmeier, Appl. Surf. Sci. 283 (2013) 145–153.
- [107] L. Martínez, E. Román, J.L. de Segovia, S. Poupard, J. Creus, F. Pedraza, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 6202–6207.
- [108] D.K. Heller, W.G. Fahrenholtz, M.J. O'Keefe, Corr. Sci. 52 (2010) 360–368.
- [109] M.C. Biesinger, 2009-2018, <http://www.xpsfitting.com>.
- [110] S.A. Acharya, V.M. Gaikwad, V. Sathe, S.K. Kulkarni, Appl. Phys. Lett. 104 (2014) 113508.
- [111] D.V. Andreeva, D.V. Sviridov, A. Masic, H. Möhwald, E.V. Skorb, Small 8 (2012) 820–825.

- [112] H. Zhang, Y. Zuo, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 4930–4935.
- [113] D.K. Heller, W.G. Fahrenholtz, G.E. Fair, M.J. O'Keefe, *ECS Transactions* 28 (2010) 203–215.
- [114] T. Masui, H. Hirai, N. Imanaka, G. Adachi, T. Sakata, H. Mori, *J Mater Sci Lett* 21 (2002) 489–491.
- [115] B.O. Fowler, M. Markovic, W.E. Brown, *Chem. Mater.* 5 (1993) 1417–1423.
- [116] S. Singh, T. Dosani, A.S. Karakoti, A. Kumar, S. Seal, W.T. Self, *Biomater* 32 (2011) 6745–6753.
- [117] E. Bêche, P. Charvin, D. Perarnau, S. Abanades, G. Flamant, *Surf. Interface Anal.* 40 (2008) 264–267.
- [118] D.L. Felker, P.M.A. Sherwood, *Surface Science Spectra* 9 (2002) 83–90.
- [119] S.W. Yung, H.Y. Chiang, Y.S. Lai, F.B. Wu, C. Fu, Y.-M. Lee, *Ceram. Int.* 41 (2015) 877–888.
- [120] X. Qian, H. Qin, T. Meng, Y. Lin, Z. Ma, *Materials (Basel, Switzerland)* 7 (2014) 8105–8130.
- [121] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2717–2730.
- [122] D.T. Clark, T. Fok, G.G. Roberts, R.W. Sykes, *Thin Solid Films* 70 (1980) 261–283.
- [123] J.M. Pemba-Mabiala, M. Lenzi, J. Lenzi, A. Lebugle, *Surf. Interface Anal.* 15 (1990) 663–667.
- [124] A. Dupraz, T.P. Nguyen, M. Richard, G. Daculsi, N. Passuti, *Biomater* 20 (1999) 663–673.
- [125] C.C. Chusuei, D.W. Goodman, Van Stipdonk, M J, D.R. Justes, E.A. Schweikert, *Anal. Chem.* 71 (1999) 149–153.
- [126] Thermo Fisher Scientific Inc., 2013-2018, <https://xpssimplified.com>.
- [127] H. Wang, Y. Li, F. Wang, *Electrochim Acta* 54 (2008) 706–713.
- [128] F. Wu, X. Zhang, T. Zhao, L. Li, M. Xie, R. Chen, *ACS Appl Mater Interfaces* 7 (2015) 3773–3781.
- [129] R.L. Frost, A. López, R. Scholz, Y. Xi, F.M. Belotti, *J Mol Struct* 1051 (2013) 221–225.
- [130] de Aza, P. N., C. Santos, A. Pazo, S. de Aza, R. Cuscó, L. Artús, *Chem. Mater.* 9 (1997) 912–915.

- [131] C. Liu, Y. Xin, X. Tian, P.K. Chu, *Thin Solid Films* 516 (2007) 422–427.
- [132] J.T. Klopprogge, L.V. Duong, B.J. Wood, R.L. Frost, *J Colloid Interface Sci* 296 (2006) 572–576.
- [133] A. Uhart, J.B. Ledeuil, D. Gonbeau, J.C. Dupin, J.P. Bonino, F. Ansart, J. Esteban, *Appl. Surf. Sci.* 390 (2016) 751–759.
- [134] K. Aramaki, *Corr. Sci.* 45 (2003) 199–210.
- [135] R.V. Lakshmi, S.T. Aruna, C. Anandan, P. Bera, S. Sampath, *Surf. Coat. Technol.* 309 (2017) 363–370.
- [136] K. Aramaki, *Corr. Sci.* 47 (2005) 1285–1298.
- [137] H.X. Wang, S.K. Guan, X. Wang, C.X. Ren, L.G. Wang, *Acta Biomater.* 6 (2010) 1743–1748.
- [138] S. Hiromoto, M. Tomozawa, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2011) 4711–4719.
- [139] M. Tomozawa, S. Hiromoto, *Acta Mater.* 59 (2011) 355–363.
- [140] S. Hiromoto, *Corr. Sci.* (2015) 284–294.
- [141] C. Wen, S. Guan, L. Peng, C. Ren, X. Wang, Z. Hu, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 6433–6438.
- [142] A. Matsiko, J.P. Gleeson, F.J. O'Brien, *Tissue Eng Part A* 21 (2015) 486–497.
- [143] S. Hiromoto, T. Yamazaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 18 (2017) 96–109.
- [144] S. Hiromoto, M. Inoue, T. Taguchi, M. Yamane, N. Ohtsu, *Acta Biomater.* 11 (2015) 520–530.
- [145] ISO 10993-5 2009.
- [146] S. Koutsopoulos, *J. Biomed. Mater. Res. A* 62 (2002) 600–612.
- [147] C.-N. Liu, F. Böke, M. Gebhard, A. Devi, H. Fischer, A. Keller, G. Grundmeier, *Surf. Coat. Technol.* 345 (2018) 167–176.
- [148] S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollant, P. Thomas, *Biomater* 23 (2002) 1065–1072.
- [149] B.-D. Hahn, D.-S. Park, J.-J. Choi, J. Ryu, W.-H. Yoon, J.-H. Choi, H.-E. Kim, S.-G. Kim, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2011) 3112–3118.
- [150] B. Wopenka, J.D. Pasteris, *Mater. Sci. Eng. C* 25 (2005) 131–143.
- [151] I. Wittenbrink, A. Hausmann, K. Schickle, I. Lauria, R. Davtalab, M. Foss, A. Keller, H. Fischer, *Biomater* 62 (2015) 58–65.
- [152] A.J. Dulgar-Tulloch, R. Bizios, R.W. Siegel, *J. Biomed. Mater. Res. A* 90A (2009) 586–594.

- [153] F. Cui, J. Yang, Y. Jiao, Q. Yin, Y. Zhang, I. Lee, *Front. Mater. Sci. China* 2 (2008) 143–148.
- [154] J.H. Gao, S.K. Guan, J. Chen, L.G. Wang, S.J. Zhu, J.H. Hu, Z.W. Ren, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2231–2237.
- [155] K. de Groot, C.P.A.T. Klein, Wolke, J. G. C., J. de Blieck-Hogervorst, in: T. Yamamuro, L.L. Hench, J. Wilson (Eds.), *Handbook of Bioactive Ceramics*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1990, pp. 3–15.
- [156] V.S. Komlev, I.V. Fadeeva, A.S. Fomin, L.I. Shvorneva, D. Ferro, S.M. Barinov, *Dokl. Chem.* 432 (2010) 178–182.
- [157] L. Kouisni, M. Azzi, M. Zertoubi, F. Dalard, S. Maximovitch, *Surf. Coat. Technol.* 185 (2004) 58–67.
- [158] X.-B. Chen, N. Birbilis, T.B. Abbott, *Corr. Sci.* 53 (2011) 2263–2268.
- [159] W.E. Brown, M. Mathew, M.S. Tung, *Prog. Cryst. Growth Charact.* 4 (1981) 59–87.
- [160] W.E. Brown, L.W. Schroeder, J.S. Ferris, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 1385–1388.
- [161] M.S. Tung, in: Z. Amjad (Ed.), *Calcium Phosphates in Biological and Industrial Systems*, Springer US, Boston, MA, 1998, pp. 1–19.

6.2 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

β -TCP	β -Tricalciumphosphat
Δ	Phasenwinkel
γ	Oberflächenenergie
γ_s	"Effektive" Oberflächenenergie
ω	Kreisfrequenz
$ z $	Modul von z
A	Lennard-Jones Konstante
a	Realteil einer komplexen Zahl
APPA	Aminopropylphosphonsäure
AS	Austrittsspalt
at%	Atomprozent
b	Imaginärteil einer komplexen Zahl
B	Belastung
b_a	Anodische Steigung einer Tafelauftragung
b_c	Kathodische Steigung einer Tafelauftragung
BE	Bindungsenergie
C	Kapazität
CDHA	Calciumdeficient Hydroxyapatite
C_{dl}	Doppelschichtkapazität
CVD	Chemical Vapour Deposition, Chemische Gasphasenabscheidung
CeCCs	Cerium Conversion Coatings, Cer-Konversionsbeschichtung
Cit	Citronensäure
DCPD	Dicalciumphosphat Dihydrat
DMEM	Dulbecco's modified Eagle's Medium
E_0	Amplitude einer Spannung
E_B	Bindungsenergie eines Elektrons
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy, Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EIS	Elektrochemische Impedanz Spektroskopie
E_{kin}	kinetische Energie
ES	Eintrittsspalt
eV	Elektronenvolt
f	Frequenz eines Wechselspannungssignals
F_{adh}	Adhäsionskraft
FDA	Fluorescinediacetat
FE-REM	Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie
FIB	Focused Ion Beam
FRA	Frequency-Response-Analyzer
FT-IRRAS	Fourier-transformierte Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
HA	Hydroxylapatit
HE	Hydrogen Evolution
HER	Hydrogen Evolution Reaction
hMSC	Humane Mesenchymale Stammzellen
$h\nu$	Photonenenergie
i_{corr}	Korrosionsrate
IR	Infrarot

kHz	KiloHertz
MAO	Microarc oxidation
M_B	Bieugungsmoment
MHz	Megahertz
n	Moleküldichte
ncAp	Nanokristallines biomimetisches Apatit
NDE	Negative Difference Effect
OCP	Open circuit potential, freies Korrosionspotential
Ocp	Octacalciumphosphat
PAA	Polyacrylsäure
PEO	Plasma electrolytic oxidation
PI	Propidiumiodid
PVD	Physical vapour deposition, Physikalische Gasphasenabscheidung
PVD-PLD	Gasphasenabscheidung mit Laserstrahlverdampfen
R	Widerstand
R^*	Reduzierter Radius
r_0	Gleichgewichtsabstand
R_1 bzw. R_2	Radius eines Partikels
rF	Relative Feuchtigkeit
R_p	Polarisationswiderstand
R_s	Elektrolytwiderstand
SBF	Simulated Body Fluid, simulierte Körperflüssigkeit
SECM	Scanning electrochemical microscopy, Elektrochemische Scan Mikroskopie
Sp1	Spiegel1
SP2	Spiegel2
t	Zeit
US	Ultraschall
US _{3CeP}	Sonochemisch hergestellte Cerphosphat-haltige Probe, 3 min US-Zeit
US _{4CeP}	Sonochemisch hergestellte Cerphosphat-haltige Probe, 4 min US-Zeit
US _{2CaP}	Sonochemisch hergestellte Calciumphosphat-haltige Probe, 2 min US-Zeit
USEtOH	Sonochemisch hergestellte Ceroxid- Probe, mit rein wässrigem Elektrolyt
USH ₂ O	Sonochemisch hergestellte Ceroxid- Probe, mit Ethanol versetztem Elektrolyt
W	Spektrometer-abhängige Arbeitsgröße beim XPS
W_{adh}	Adhäsionsarbeit
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy, Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	X-ray diffraction, Röntgenbeugung
Z	Impedanz
z	Komplexe Zahl
Z_R	Impedanz eines Widerstands

6.3 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Kavitationsvorgänge nach Suslick. [60]	25
Abb. 2 Schematischer Aufbau eines Hochleistungs-Ultraschall-Anlage für die Sonochemie nach Bang und Suslick. [59]	29
Abb. 3 (A,B) : (A) Schematischer Aufbau eines Ultraschall-Sprüh-Pyrolyse-Anlage und (B) vereinfachte Darstellung eines Ultraschall-Sprüh-Pyrolyse-Prozesses, Darstellungen nach Bang und Suslick. [59]	31
Abb. 4: Mögliche Primärstrahl-induzierte Emittierungen [74]	34
Abb. 5: Fließschema zum Aufbau eines FT-IR Spektrometers nach Zeeh. [77]	37
Abb. 6 (A,B) : Schemata zur Verdeutlichung der IRRAS Technik nach Liedberg. [78] (A) Elektrisches Feld an einer Metalloberfläche bei einem hohen Einfallswinkel und der aktiven Komponenten ($E_{i }$ und $E_{r }$) der einfallenden IR-Strahlung. $E^R_{i }$ ist das resultierende elektrische Feld senkrecht zur Metalloberfläche. (B) Zwei hypothetische Dipole, adsorbiert in verschiedenen Anordnungen auf der Metalloberfläche. Der Pfeil stellt die Richtung des Übergangsmoments dar.	38
Abb. 7: Skizzierung des Aufbaues eines klassischen Raman-Spektrometers nach Zeeh.[77] Es ist zu beachten, dass der dargestellte Lichtpfad allein der des Streulichtes repräsentiert.	39
Abb. 8: Schematische Zeichnung eines XPS-Prozesses nach Watts und Wolstenholme [79], bei dem die Photoionisation eines Atoms durch Herausschlagen eines 1s Elektrons stattfindet.	40
Abb. 9: Beispiel für eine Bode-Auftragung, nach McCafferty. [80]	42
Abb. 10: Ersatzschaltkreisbild für die Grenzfläche Metall/Elektrolyt. Mit C_{dl} der Doppelschichtkapazität, R_p dem Polarisationswiderstand und R_s dem Elektrolytwiderstand. [80]	43
Abb. 11 (A,B) : Schematische Darstellung des 90°-Schälkrafttests nach Crocombe und Adams. [83] (A) Kraftdiagramm und (B) Aufbau eines 90° Schälkrafttests.	45
Abb. 12: Schematischer Aufbau einer Zugfestigkeitsprüfung zur Bestimmung der Adhäsion zwischen einer Beschichtung und einem Substrat.	46
Abb. 13 (A–E) : FE-REM Aufnahmen der Probenoberflächen. (A) AZ31-Substrat nach der Vorbehandlung, (B) Probe US_{H_2O} , (C) Probe US_{EtOH} , (D) vergrößerter Bereich von (B) und (F) vergrößerter Bereich von (C). [95]	57
Abb. 14 (A–F) : FE-REM Aufnahme und EDX Mappings der Probe US_{H_2O} . (A) FE-REM Bild zur Übersicht, (B) EDX Mapping der Sauerstoff-Atome, (C) EDX Mapping der Cer-Atome, (D) EDX Mapping der Magnesium-Atome, (E) Überlagerung der Cer- (Magenta) und Sauerstoff-Mappings (Cyan Blau) (F) Überlagerung der Magnesium (Magenta) und Sauerstoff-Mappings (Cyan Blau). [95]	58
Abb. 15 (A,B) : Hochaufgelöste FE-REM Aufnahmen der Querschliffe der Ceroxidschichten. (A) Probe US_{H_2O} inklusive eines Risses [95] und (B) Probe US_{EtOH} mit einer kompakten Struktur.	59
Abb. 16 (A–E) : FE-REM Aufnahme und EDX Mappings der Probe US_{EtOH} . (A) FE-REM Übersichtsbild, (B) EDX-Mapping der Cer-Atome (C) EDX-Mapping der Magnesium-Atome (D) EDX-Mapping der Stickstoff-Atome, (E) EDX-Mapping der Sauerstoff-Atome.	60
Abb. 17: FT-IRRAS Spektren des Substrates AZ31 und der abgeschiedenen Schichten US_{H_2O} und US_{EtOH} . [95]	61
Abb. 18: Raman Spektren der US-beschichteten Proben US_{H_2O} und US_{EtOH} und des Substrates AZ31.	62

Abb. 19: XPS Übersichtsspektren von AZ31 und der US-beschichteten Proben US_{H_2O} und US_{EtOH} . [95].....	64
Abb. 20 (A,B) : XPS Elementspektren des Ce3d Bereiches (A) von US_{H_2O} [95] und (B) von US_{EtOH}	65
Abb. 21 (A-C) : XPS Elementspektren des O1s Bereiches (A) von AZ31, (B) von US_{H_2O} und (C) von US_{EtOH} . [95].....	66
Abb. 22 (A-C) : XPS Elementspektren des C1s Bereichs (A) von AZ31, (B) von US_{H_2O} und (C) von US_{EtOH} . [95].....	67
Abb. 23 (A,B) : Bode-Diagramme der EIS-Spektren von AZ31 bei Immersion in 0.05 mol/L NaCl bei pH=10. (A) Bode Diagramm der Messungen innerhalb der ersten Stunde und (B) Bode-Diagramm der stündlichen Entwicklung.....	69
Abb. 24 (A,B) : Bode-Diagramme der EIS-Spektren von US_{H_2O} bei Immersion in 0.05 mol/L NaCl bei pH=10. (A) Bode Diagramm der Messungen innerhalb der ersten Stunde und (B) Bode-Diagramm der stündlichen Entwicklung. [95]	70
Abb. 25 (A,B) : Bode-Diagramme der EIS-Spektren von US_{EtOH} bei Immersion in 0.05 mol/L NaCl bei pH=10. (A) Bode Diagramm der Messungen innerhalb der ersten Stunde und (B) Bode-Diagramm der stündlichen Entwicklung.....	71
Abb. 26 (A,B) : Auftragung der Impedanz bei 0.1 Hz in Abhängigkeit der Zeit für AZ31, US_{H_2O} und US_{EtOH} gemessen in 0.05 M NaCl bei pH=10. (A) Auftragung für die erste Stunde und (B) stündliche Auftragung. [95]	71
Abb. 27 (A,B) : Bode-Diagramme der EIS-Spektren von AZ31 nach Polarisierung von +0.5V vs. OCP und weiterer Immersion in 0.05 M NaCl bei pH=10. (A) Bode Diagramm der Messungen innerhalb der ersten Stunde und (B) Bode-Diagramm der stündlichen Entwicklung.	73
Abb. 28 (A,B) : Bode-Diagramme der EIS-Spektren von US_{H_2O} nach Polarisierung von +0.5V vs. OCP und weiterer Immersion in 0.05 M NaCl bei pH=10. (A) Bode Diagramm der Messungen innerhalb der ersten Stunde und (B) Bode-Diagramm der stündlichen Entwicklung. [95].....	74
Abb. 29 (A,B) : Bode-Diagramme der EIS-Spektren von US_{EtOH} nach Polarisierung von +0.5V vs. OCP und weiterer Immersion in 0.05 M NaCl bei pH=10. (A) Bode Diagramm der Messungen innerhalb der ersten Stunde und (B) Bode-Diagramm der stündlichen Entwicklung.	75
Abb. 30 (A,B) : Auftragung der Impedanz bei 0.1 Hz in Abhängigkeit der Zeit für AZ31, US_{H_2O} und US_{EtOH} gemessen in 0.05 M NaCl bei pH=10 nach 1 h Polarisierung um +0.5 V vs. OCP. (A) Auftragung für die erste Stunde und (B) stündliche Auftragung.....	75
Abb. 31 (A,B) : US_{H_2O} nach 1 h Polarisierung um +0.5 V vs. OCP in 0.05 M NaCl bei pH=10. (A) Mikroskop- Aufnahme eines korrodierten Bereiches und (B) Raman Spektren ausgewählter Bereiche aus (A) und Referenzspektrum der Probe US_{H_2O}	77
Abb. 32 (A,B) : US_{H_2O} nach 1 h Polarisierung um +0.5 V vs. OCP und anschließend 13 h Immersion in 0.05 M NaCl bei pH=10. (A) Mikroskop-Aufnahme eines korrodierten Bereiches und (B) Raman Spektren ausgewählter Bereiche aus (A).	78
Abb. 33 (A,B) : US_{EtOH} nach 1 h Polarisierung um +0.5 V vs. OCP und anschließend 13 h Immersion in 0.05 M NaCl bei pH=10. (A) Mikroskop-Aufnahme eines korrodierten Bereiches und (B) Raman Spektren ausgewählter Bereiche aus (A).	79

Abb. 34 (A,B) : Breiten-normierte Schälkraft, gemessen bei 90% rF nach 24 h Auslagerung bei 100% rF bei 40 °C. (A) US_{H_2O} und US_{EtOH} mit AZ31 als Referenz und (B) US_{EtOH} nachbehandelt mit Haftvermittler und AZ31 als Referenz.	80
Abb. 35 (A-D) : FE-REM Aufnahmen der Oberflächen von US_{3CeP} und US_{4CeP} . (A) Probe US_{3CeP} , (B) Probe US_{4CeP} , (C) Vergrößerung des Ausschnitts aus (A) und (D) Vergrößerung des Ausschnitts aus (B).	82
Abb. 36 (A-F) : FE-REM Aufnahme und EDX Mappings von US_{3CeP} . (A) FE-REM Bild zur Übersicht, (B) EDX-Mapping der Aluminium-Atome, (C) EDX-Mapping der Sauerstoff-Atome, (D) EDX-Mapping der Cer-Atome, (E) EDX-Mapping der Magnesium-Atome und (F) EDX Mapping der Phosphor-Atome.	84
Abb. 37 (A,B) : FE-REM Aufnahmen der Cerphosphat-haltigen Schichten im Bereich eines FIB-Schnittes. (A) Probe US_{3CeP} und (B) Probe US_{4CeP}	85
Abb. 38: FTIRRAS Spektren der Cerphosphat-haltigen Schichten US_{3CeP} und US_{4CeP}	86
Abb. 39: Raman Spektren der Cerphosphat-haltigen Schichten US_{3CeP} und US_{4CeP}	87
Abb. 40: XPS Übersichtsspektren der Proben US_{3CeP} und US_{4CeP}	88
Abb. 41 (A,B) : XPS-Spektren des Ce3d-Bereichs von (A) US_{3CeP} und (B) US_{4CeP}	89
Abb. 42 (A,B) : XPS-Spektren des O1s-Bereichs von (A) US_{3CeP} und (B) US_{4CeP}	89
Abb. 43 (A,B) : XPS-Spektren des C1s-Bereichs von (A) US_{3CeP} und (B) US_{4CeP}	90
Abb. 44 (A,B) : XPS-Spektren des P2p-Bereichs von (A) US_{3CeP} und (B) US_{4CeP}	91
Abb. 45 (A,B) : XPS-Spektren des Mg1s-Bereichs von (A) US_{3CeP} und (B) US_{4CeP}	91
Abb. 46 (A,B) : XPS-Spektren des Al2p Bereichs von (A) US_{3CeP} und (B) US_{4CeP}	92
Abb. 47 (A,B) : Bode-Diagramme der EIS-Spektren von US_{3CeP} bei Immersion in 0.05 mol/L NaCl bei pH=10. (A) Bode Diagramm der Messungen innerhalb der ersten Stunde und (B) Bode-Diagramm der stündlichen Entwicklung.	95
Abb. 48 (A,B) : Bode-Diagramme der EIS-Spektren von US_{4CeP} bei Immersion in 0.05 mol/L NaCl bei pH=10. (A) Bode Diagramm der Messungen innerhalb der ersten Stunde und (B) Bode-Diagramm der stündlichen Entwicklung.	96
Abb. 49 (A,B) : Auftragung der Impedanz bei 0.1 Hz in Abhängigkeit der Zeit für US_{3CeP} und US_{4CeP} gemessen in 0.05 M NaCl bei pH=10. (A) Auftragung für die erste Stunde und (B) stündliche Auftragung.	96
Abb. 50 (A,B) : Bode-Diagramme der EIS-Spektren von US_{3CeP} bei Immersion in 0.05 mol/L NaCl. (A) Bode Diagramm der Messungen innerhalb der ersten Stunde und (B) Bode-Diagramm der stündlichen Entwicklung.	98
Abb. 51 (A,B) : Bode-Diagramme der EIS-Spektren von US_{4CeP} bei Immersion in 0.05 mol/L NaCl. (A) Bode Diagramm der Messungen innerhalb der ersten Stunde und (B) Bode-Diagramm der stündlichen Entwicklung.	99
Abb. 52 (A,B) : Auftragung der Impedanz bei 0.1 Hz in Abhängigkeit der Zeit für US_{3CeP} und US_{4CeP} gemessen in 0.05 M NaCl. (A) Auftragung für die erste Stunde und (B) stündliche Auftragung.	99
Abb. 53 (A,B) : Bode-Diagramme der EIS-Spektren von US_{3CeP} nach 1 h Polarisation von +0.5 V vs. OCP und weiterer Immersion in 0.05 M NaCl bei pH=10. (A) Bode Diagramm der Messungen innerhalb der ersten Stunde und (B) Bode-Diagramm der stündlichen Entwicklung.	101

Abb. 54 (A,B) : Bode-Diagramme der EIS-Spektren von US_{4CeP} nach 1 h Polarisierung von +0.5 V vs. OCP und weiterer Immersion in 0.05 M NaCl bei pH=10. (A) Bode Diagramm der Messungen innerhalb der ersten Stunde und (B) Bode-Diagramm der stündlichen Entwicklung.	102
Abb. 55 (A,B) : Auftragung der Impedanz bei 0.1 Hz in Abhängigkeit der Zeit für US_{3CeP} und US_{4CeP} gemessen in 0.05 M NaCl bei pH=10 nach 1 h Polarisierung um +0.5 V vs. OCP. (A) Auftragung für die erste Stunde und (B) stündliche Auftragung.	102
Abb. 56 (A-D) : Mikroskopie-Aufnahmen und Raman-Spektren der Proben US_{3CeP} und US_{4CeP} nach 2 h Immersion in 0.05 M NaCl. (A) Mikroskopiebild der Oberfläche von US_{3CeP} , (B) zugehörige Raman-Spektren der in (A) ausgewählten Bereiche, (C) Mikroskopiebild der Oberfläche von US_{4CeP} und (D) zugehörige Raman-Spektren der in (C) ausgewählten Bereiche.	104
Abb. 57 (A-D) : FE-REM Aufnahmen der Proben US_{3CeP} und US_{4CeP} nach 2 h Immersion in 0.05 M NaCl. (A) FE-REM Bild von US_{3CeP} mit Rissen resultierend vom Messvorgang; (B) vergrößerter Bereich aus (A); (C) FE-REM Bild von US_{4CeP} mit Rissen resultierend vom Messvorgang und (D) vergrößerter Bereich aus (C).	105
Abb. 58 : XPS Übersichtsspektren der Proben US_{3CeP} und US_{4CeP} nach 2 h Immersion in 0.05 M NaCl.	106
Abb. 59 (A-H) : Ausgewählte Elementspektren der Proben US_{3CeP} und US_{4CeP} nach 2 h Immersion in 0.05 M NaCl. (A) Mg1s Spektrum von US_{3CeP} ; (B) Mg1s Spektrum von US_{4CeP} ; (C) C1s Spektrum von US_{3CeP} ; (D) C1s Spektrum von US_{4CeP} ; (E) O1s Spektrum von US_{3CeP} ; (F) O1s Spektrum von US_{4CeP} ; (G) Al2p Spektrum von US_{3CeP} und (H) Al2p Spektrum von US_{4CeP}	108
Abb. 60: Breiten-normierte Ergebnisse des Peel-Tests. Die Proben wurden für 24 h bei 100 % r.h. und 40°C vor ausgelagert. Die Schäl-Kraft der Probe US_{3CeP} war hierbei nicht messbar, da ein kohäsiver Bruch des Adhäsives vor dem Versagen der Adhäsion stattfand.	110
Abb. 61: Raman Spektren der Proben US_{2CaP} , US_{5CaP} und US_{10CaP} . [147].....	114
Abb. 62 (A,B) : FT-IRRAS Spektren der Proben US_{2CaP} , US_{5CaP} und US_{10CaP} . (A) Spektren im gesamten Bereich und (B) vergrößerter Fingerprintbereich der Spektren. [147]	116
Abb. 63: XRD-Diffraktogramme von US_{2CaP} , US_{5CaP} und US_{10CaP} und Zuordnung der Spezies. [147].....	118
Abb. 64 (A-F) : FE-REM Aufnahmen der Oberflächen der Calciumphosphat-haltigen Proben. (A) US_{2CaP} , (B) US_{5CaP} , (C) US_{10CaP} und (D-F) vergrößerte Darstellung derselben Oberflächen. [147].....	120
Abb. 65 (A-C) : FE-REM Aufnahmen der FIB-Schnitte an den Calciumphosphat-haltigen Proben mit Markierung der verschiedenen Schichten: (A) Probe US_{2CaP} , (B) Probe US_{5CaP} und (C) Probe US_{10CaP} . [147].....	122
Abb. 66 (A,B) : Bode-Diagramme der EIS-Spektren vom Substrat AZ31 und der Calciumphosphat-haltigen Schicht bei Immersion in m-SBF [88] bei 38°C. (A) Substrat AZ31, (B) Probe US_{2CaP} . [147].....	123
Abb. 67 (A,B) : Bode-Diagramme der EIS-Spektren von den Calciumphosphat-haltigen Schichten bei Immersion in m-SBF [88] bei 38°C. (A) Probe US_{5CaP} und (B) Probe US_{10CaP} . [147].....	124
Abb. 68: Auftragung der Impedanz bei 0.1 Hz in Abhängigkeit der Zeit für AZ31, US_{2CaP} , US_{5CaP} und US_{10CaP} gemessen in m-SBF [88] bei 38°C. [147].....	125
Abb. 69 (A-D) : Mikroskop-Aufnahmen Oberflächen von AZ31 und der Calciumphosphat-haltigen Proben nach 45 h Immersion in m-SBF bei 38°C. Die Bereiche der spektroskopischen Analyse sind durch ein rotes X markiert. (A) AZ31, (B) US_{2CaP} , (C) US_{5CaP} und (D) US_{10CaP} . [147]	126

Abb. 70 (A-H) : FE-REM Aufnahmen der von den Oberflächen von AZ31 und der Calciumphosphat-haltigen Proben nach 45 h Immersion in m-SBF. (A) AZ31, (B) US_{2CaP} , (C) US_{5CaP} , (D) US_{10CaP} , (E-H) zugehörige Vergrößerungen der Bereiche, wie in (A-D) gezeigt. [147]	127
Abb. 71 (A,B) : Spektroskopische Analyse von AZ31 und der Calciumphosphat-haltigen Proben nach 45 h Immersion in m-SBF bei 38°C. Die Spektren wurden in den in Abb. 69 gezeigten repräsentativen Bereichen aufgenommen. (A) Raman Spektren und (B) FT-IRRAS Spektren. [147]	128
Abb. 72: Live/Dead Untersuchungen an AZ31, US_{2CaP} , US_{5CaP} und U_{10CaP} durchgeführt mit humanen mesenchymalen Stammzellen (hMSC) nach 24 h. Der Fehler gibt die Standardabweichung an. [147]...	129
Abb. 73: Ergebnisse der Zugfestigkeitsprüfung an den Proben US_{2CaP} , US_{5CaP} und US_{10CaP} . [147]	130

6.4 Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Summenformel und Ca/P-Verhältnisse ausgewählter Calciumphosphate. [27,43–46]	17
Tab. 2: Übersicht der Zusammensetzung der Reaktionslösungen und zugehöriger Parameter der US-Abscheidungen.....	49
Tab. 3: Zuordnung der relevanten Banden aus den FT-IRRAS Spektren in Abb. 17.....	62
Tab. 4: Zuordnung der relevanten Banden der Raman-Spektren in Abb. 18.....	63
Tab. 5: Elementzusammensetzung von AZ31, US_{H_2O} und US_{EtOH} ermittelt aus dem XPS Übersichtsspektren aus Abb. 19. [95].....	64
Tab. 6: Verhältnis der Cer-, Sauerstoff- und Kohlenstoff-Spezies ermittelt aus den Elementspektren im Ce3d, O1s und C1s Bereich.....	67
Tab. 7: Zuordnung der relevanten Banden aus den FT-IRRAS Spektren in Abb. 38.....	86
Tab. 8: Elementzusammensetzung der Schichten US_{3CeP} und US_{4CeP} ermittelt aus den Übersichtsspektren.	88
Tab. 9: Verhältnis der Cer-, Sauerstoff- und Kohlenstoff-Spezies ermittelt aus der Integration der Elementspektren im Ce3d, O1s und C1s Bereich für die Proben US_{3CeP} und US_{4CeP}	93
Tab. 10: Zuordnung der relevanten Banden aus den Raman Spektren in Abb. 56.....	104
Tab. 11: Elementzusammensetzung der Schichten US_{3CeP} und US_{4CeP} nach 2 h Immersion in 0.05 M NaCl ermittelt aus den Übersichtsspektren.	106
Tab. 12: Verhältnis der Sauerstoff- und Kohlenstoff-Spezies ermittelt aus der Integration der Elementspektren im O1s und C1s Bereich für die Proben US_{3CeP} und US_{4CeP} nach 2 h Immersion in 0.05 M NaCl.	107
Tab. 13: Bandenzuordnung der FT-IRRAS Spektren aus Abb. 62.....	117

6.5 Liste publizierter Arbeiten

Structure and corrosion resistance of cerium-oxide films on AZ31 as deposited by high-power ultrasound supported conversion chemistry.

Liu, C.-N., Wiesener, M., Giner, I., and Grundmeier, G. (2015). *Front. Mater.* 2, 68. (In Kapitel 4.1 dieser Arbeit)

Scanning Kelvin Probe Blister test measurements of adhesive delamination – Bridging the gap between experiment and theory.

Grothe, R., **Liu, C.-N.**; Baumert, M.; Hesebeck, O.; Grundmeier, G. (2017). *Int J Adhes Adhes.* 73, 8-15.

Ultrasound-mediated deposition and cytocompatibility of apatite-like coatings on magnesium alloys.

Liu, C.-N., Böke, F., Gebhard, M., Devi, A., Fischer, H., Keller, A., and Grundmeier, G. (2018). *Surface and Coatings Technology* 345, 167–176. (In Kapitel 4.3 dieser Arbeit)

Konferenzbeiträge

DGBM 2015: *Ultrasound assisted one-step application of biocompatible hydroxyapatite coatings on implant alloy AZ31* C.-N. Liu, A. Keller, I. Giner and G. Grundmeier

Pacificchem 2015: *Ultrasound-assisted growth of hydroxyapatite films on magnesium alloy AZ31* C.-N. Liu, A. Keller and G. Grundmeier

ECASIA 2017: *Ultrasound assisted deposition of calcium phosphate layers on magnesium alloy AZ31* C.-N. Liu, I. Giner, F. Böke, M. Gebhard, A. Devi, H. Fischer, A. Keller, and G. Grundmeier

Fachvorträge

DECHEMA 4. Stiftungstag, 2015: *Spektroskopische, mikroskopische und elektrochemische Untersuchung des ultraschallgestützten Wachstums von Ceroxidschichten auf AZ31 Magnesiumknetlegierungen* C.-N. Liu und G. Grundmeier

DECHEMA 5. Stiftungstag, 2016: *Strukturierung von korrosionsschützenden Oxidschichten auf Metallen - Grundlagen, Potenziale und Limitationen* C-N Liu, M. Wiesener, I. Giner, G. Grundmeier