

Aus der Klinik für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde  
der Medizinischen Fakultät Charité – Universitätsmedizin Berlin

DISSERTATION

Entwicklung eines Arbeitsprotokolls zur in vitro Charakterisierung des  
Degradationsverhaltens von Zink und Eisen als resorbierbare  
Biomaterialien

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doctor medicinae dentariae (Dr. med. dent.)

vorgelegt der Medizinischen Fakultät  
Charité – Universitätsmedizin Berlin

von

Patricia Kunert

aus Lutherstadt Wittenberg

Datum der Promotion: 06.09.2019

## Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis .....	II
Abbildungsverzeichnis .....	VII
Tabellenverzeichnis .....	XI
Formelverzeichnis .....	XIV
Abkürzungsverzeichnis .....	XV
Abstract .....	XVII
Zusammenfassung .....	XIX
1. Einleitung .....	1
2. Literatur .....	5
2.1 Biochemie und Physiologie von Zink und Eisen .....	5
2.1.1 Eisenmangel, Eisenüberschuss .....	7
2.1.2 Zinkmangel, Zinküberschuss .....	9
2.2 Übersicht zur elektrochemischen Charakterisierung von Eisen .....	12
2.3 Übersicht zur elektrochemischen Charakterisierung von Zink .....	14
3. Problem- und Zielstellung .....	16
4. Material und Methode .....	17
4.1 Proben .....	17
4.2 Arbeitsprotokoll .....	19
4.3 Elektrochemische Charakterisierung mit Hilfe des Mini-Cell-Systems .....	20
4.4 Oberflächenanalyse .....	26
4.4.1. Digitalmikroskop VHX-5000 Keyence .....	26
4.4.2. Alicona InfiniteFocus .....	26
4.4.3. Energiedispersive Röntgenspektroskopie mit dem Rasterelektronenmikroskop .....	28
4.5 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma - ICP-MS .....	30
4.6 Qualifizierung der elektrochemischen Messmethode .....	32

4.6.1. Elektrochemische Bestimmung des Masseverlusts $\Delta m^{\text{EC MCS}}$ und der Ladungsmenge $Q^{\text{EC MCS}}$ .....	33
4.6.2. Bestimmung des Masseverlusts $\Delta m^{\text{ICP-MS}}$ und der Ladungsmenge $Q^{\text{ICP-MS}}$ mit der ICP-MS .....	34
4.6.3. Bestimmung des Masseverlusts $\Delta m^{\text{Alicona}}$ und der Ladungsmenge $Q^{\text{Alicona}}$ mit dem Alicona IF .....	35
5. Ergebnisse .....	37
5.1 Zink pur .....	37
5.1.1 Ruhepotentialmessung .....	37
5.1.2 Zyklische Voltametrie .....	39
5.1.2.1 Kurzer Zyklus – CV 1 .....	39
5.1.2.2 Langer Zyklus – CV 2 .....	42
5.1.3 Optische Messung und Volumenbestimmung: Alicona IF/VHX-5000 .....	44
5.1.4 EDX-Analyse und Rasterelektronenmikroskopie .....	45
5.1.5 Elektrolytanalyse mit der ICP-MS .....	48
5.1.6 Vergleiche der Elektrochemie, der Volumenbestimmung und der ICP-MS anhand der Masseverlustberechnungen und Ladungsmengen .....	48
5.2 Zink alloy .....	50
5.2.1 Ruhepotentialmessung .....	50
5.2.2 Zyklische Voltametrie .....	51
5.2.2.1 Kurzer Zyklus – CV 1 .....	52
5.2.2.2 Langer Zyklus – CV 2 .....	54
5.2.3 Optische Messung und Volumenbestimmung: Alicona IF/VHX-5000 .....	56
5.2.4 EDX-Analyse und Rasterelektronenmikroskopie .....	57
5.2.5 Elektrolytanalyse mit der ICP-MS .....	60
5.2.6 Vergleiche der Elektrochemie, der Volumenbestimmung und der ICP-MS anhand der Masseverlustberechnungen und Ladungsmengen .....	60
5.3 Zink Folie .....	62

5.3.1	Ruhepotentialmessung .....	62
5.3.2	Zyklische Voltametrie .....	63
5.3.2.1	Kurzer Zyklus – CV 1.....	63
5.3.2.2	Langer Zyklus – CV 2.....	65
5.3.3	Optische Messung und Volumenbestimmung: Alicona IF/VHX-5000 .....	67
5.3.4	EDX-Analyse und Rasterelektronenmikroskopie .....	68
5.3.5	Elektrolytanalyse mit der ICP-MS .....	70
5.3.6	Vergleiche der Elektrochemie, der Volumenbestimmung und der ICP-MS anhand der Masseverlustberechnungen und Ladungsmengen.....	70
5.4	Eisen .....	72
5.4.1	Ruhepotentialmessung .....	72
5.4.2	Zyklische Voltametrie .....	73
5.4.2.1	Kurzer Zyklus – CV 1.....	73
5.4.2.2	Langer Zyklus – CV 2.....	76
5.4.3	Optische Messung und Volumenbestimmung: Alicona IF/VHX-5000 .....	78
5.4.4	EDX-Analyse und Rasterelektronenmikroskopie .....	79
5.4.5	Elektrolytanalyse mit der ICP-MS .....	81
5.4.6	Vergleiche der Elektrochemie, der Volumenbestimmung und der ICP-MS anhand der Masseverlustberechnungen und Ladungsmengen.....	81
5.5	Eisenlegierung – TFe .....	83
5.5.1	Ruhepotentialmessung .....	83
5.5.2	Zyklische Voltametrie .....	84
5.5.2.1	Kurzer Zyklus – CV 1.....	84
5.5.2.2	Langer Zyklus – CV 2.....	87
5.5.3	Optische Messung und Volumenbestimmung: Alicona IF/VHX-5000 .....	89
5.5.4	EDX-Analyse und Rasterelektronenmikroskopie .....	90
5.5.5	Elektrolytanalyse mit der ICP-MS .....	92

5.5.6	Vergleiche der Elektrochemie, der Volumenbestimmung und der ICP-MS anhand der Masseverlustberechnungen und Ladungsmengen.....	92
5.6	Elektropolierter 316 SS – EP .....	95
5.6.1	Ruhepotentialmessung .....	95
5.6.2	Zyklische Voltametrie .....	96
5.6.2.1	Kurzer Zyklus – CV 1.....	96
5.6.2.2	Langer Zyklus – CV 2.....	98
5.6.3	Optische Messung und Volumenbestimmung: Alicona IF/VHX-5000 .....	100
5.6.4	EDX-Analyse und Rasterelektronenmikroskopie .....	100
5.6.5	Elektrolytanalyse mit der ICP-MS .....	102
5.6.6	Vergleiche der Elektrochemie, der Volumenbestimmung und der ICP-MS anhand der Masseverlustberechnungen und Ladungsmengen.....	103
5.7	Mit Sauerstoff plasmierter 316 SS – PO.....	104
5.7.1	Ruhepotentialmessung .....	104
5.7.2	Zyklische Voltametrie .....	105
5.7.2.1	Kurzer Zyklus – CV 1.....	105
5.7.2.2	Langer Zyklus – CV 2.....	107
5.7.3	Optische Messung und Volumenbestimmung: Alicona IF/VHX-5000 .....	109
5.7.4	EDX-Analyse und Rasterelektronenmikroskopie .....	109
5.7.5	Elektrolytanalyse mit der ICP-MS .....	111
5.7.6	Vergleiche der Elektrochemie, der Volumenbestimmung und der ICP-MS anhand der Masseverlustberechnungen und Ladungsmengen.....	111
6.	Diskussion .....	113
6.1	Bewertung des elektrochemischen Messprotokolls anhand der elektrochemischen Messergebnisse von Zink und Eisen.....	114
6.2	Bewertung des elektrochemischen Messprotokolls von Zink und Eisen anhand der Oberflächenanalyse mit dem Alicona IF und der Elektrolytanalyse mit der ICP-MS .....	121

6.3	Bewertung der Vergleichsproben TFe, EP und PO .....	124
6.4	Kritik der Methodik.....	126
7.	Schlussfolgerung.....	127
8.	Literaturverzeichnis .....	129
9.	Anhang.....	136
	Eidesstattliche Versicherung .....	155
	Lebenslauf.....	156
	Danksagung .....	157

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Generationen der Biomaterialien .....	1
Abbildung 2 schematischer Überblick über das Arbeitsprotokoll .....	19
Abbildung 3 Links: schematischer Aufbau des Mini-Cell-Systems; rechts: Montage des MCS.....	20
Abbildung 4 Darstellung einer Igl-E-Kurve während der zykovoltametrischen Messung .....	24
Abbildung 5 Links: Digitalmikroskop VHX-5000; rechts: Infinite Focus der Firma Alicona .....	28
Abbildung 6 Arbeitsplatz für die Elektrolytanalyse ICP-MS mit dem iCAP Qc (Fa. Thermofischer) im Institut für medizinische Diagnostik MVZ GbR Berlin (IMD).....	31
Abbildung 7 Schema der unabhängigen Messmethoden zur Bestimmung des Masseverlusts $\Delta m$ und der Ladungsmenge $Q$ mit Hilfe der elektrochemischen Messung (EC MCS), Lösungsanalytik mit der ICP-MS und Volumenbestimmung mit dem Alicona IF .....	32
Abbildung 8 Links: Schema zur Möglichkeit der Ermittlung des Masseverlusts $\Delta m^{ICP-MS}$ [g] mit Hilfe der in der ICP-MS ermittelten Lösungsbestandteile [ $\mu\text{g/l}$ ]; rechts: Schema zur Ermittlung der Ladungsmenge $Q^{ICP-MS}$ mit Hilfe des Masseverlusts $\Delta m^{ICP-MS}$ .....	34
Abbildung 9 Links: Schema zur Möglichkeit der Ermittlung des Masseverlusts $\Delta m^{Alicona}$ [g] mit Hilfe der Volumenbestimmung im Alicona IF; rechts: Schema zur Ermittlung der Ladungsmenge $Q^{Alicona}$ mit Hilfe des Masseverlusts $\Delta m^{Alicona}$ .....	36
Abbildung 10 $E_{OCP-t}$ -Kurven [V] von Zink pur in Ringerlösung pH 1 und pH 7,4 sowie in BME.....	38
Abbildung 11 Kurzer Zyklus (CV 1): Strom-Spannungskurven (Igl-E-Kurven) von Zink pur .....	41
Abbildung 12 Langer Zyklus (CV 2): Strom-Spannungskurven (Igl-E-Kurven) von Zink pur .....	43
Abbildung 13 Lichtmikroskopische Aufnahme mit dem Alicona IF der Messfläche von Zink pur.....	45
Abbildung 14 REM-Aufnahmen zur EDX-Analyse von Zink pur .....	47
Abbildung 15 $E_{OCP-t}$ -Kurven [V] von Zink alloy in Ringerlösung pH 1 und pH 7,4 sowie in BME.....	51

Abbildung 16 Kurzer Zyklus (CV 1): Strom-Spannungskurven (Igl-E-Kurven) von Zink alloy .....	53
Abbildung 17 Langer Zyklus (CV 2): Strom-Spannungskurven (Igl-E-Kurven) von Zink alloy .....	55
Abbildung 18 Aufnahme der Messfläche von Zink alloy in Ringerlösung pH 1 mit dem VHX-5000 .....	56
Abbildung 19 Lichtmikroskopische Aufnahme mit dem Alicona IF der Messfläche von Zink alloy .....	57
Abbildung 20 REM-Aufnahmen zur EDX-Analyse von Zink alloy .....	59
Abbildung 21 $E_{OCP-t}$ -Kurven [V] von Zink Folie in Ringerlösung pH 1 und pH 7,4 sowie in BME.....	62
Abbildung 22 Kurzer Zyklus (CV 1): Strom-Spannungskurven (Igl-E-Kurven) von Zink Folie .....	64
Abbildung 23 Langer Zyklus (CV 2): Strom-Spannungskurven (Igl-E-Kurven) von Zink Folie .....	66
Abbildung 24 Lichtmikroskopische Aufnahme mit dem Alicona IF der Messfläche von Zink Folie .....	67
Abbildung 25 REM-Aufnahmen zur EDX-Analyse von Zink Folie .....	69
Abbildung 26 $E_{OCP-t}$ -Kurven [V] von Eisen in Ringerlösung pH 1 und pH 7,4 sowie in BME .....	73
Abbildung 27 Kurzer Zyklus (CV 1): Strom-Spannungskurven (Igl-E-Kurven) von Eisen .....	75
Abbildung 28 Langer Zyklus (CV 2): Strom-Spannungskurven (Igl-E-Kurven) von Eisen .....	77
Abbildung 29 Lichtmikroskopische Aufnahme der Messfläche von Eisen mit dem Alicona IF.....	78
Abbildung 30 Lichtmikroskopische Aufnahme der Messfläche von Eisen mit dem Alicona IF.....	79
Abbildung 31 REM Aufnahmen zur EDX-Analyse von Eisen.....	80
Abbildung 32 Links: $E_{OCP-t}$ -Kurven [V] der Eisenlegierung TFe in Ringerlösung pH 1 (korrigiert), pH 7,4 sowie in BME; rechts: $E_{OCP-t}$ -Kurve unkorrigierter Verlauf in Ringerlösung pH 1 .....	84
Abbildung 33 Kurzer Zyklus (CV 1): Strom-Spannungskurven (Igl-E-Kurven) der Eisenlegierung TFe .....	86



Abbildung 34 Langer Zyklus (CV 2): Strom-Spannungskurven (Igl-E-Kurven) der Eisenlegierung TFe .....	88
Abbildung 35 Lichtmikroskopische Aufnahme der Messfläche der Eisenlegierung TFe mit dem Alicona IF.....	90
Abbildung 36 REM-Aufnahmen zur EDX-Analyse der Eisenlegierung TFe .....	91
Abbildung 37 $E_{OCP}$ -t-Kurven [V] des elektropolierten 316 SS EP in Ringerlösung pH 1, pH 7,4 sowie in BME .....	95
Abbildung 38 Kurzer Zyklus (CV 1): Strom-Spannungskurven (Igl-E-Kurven) des elektropolierten 316 SS EP.....	97
Abbildung 39 Langer Zyklus (CV 2): Strom-Spannungskurven (Igl-E-Kurven) des elektropolierten 316 SS EP.....	99
Abbildung 40 $E_{OCP}$ -t-Kurven [V] von mit Sauerstoff plasmiiertem 316 SS PO in Ringerlösung pH 1, pH 7,4 sowie in BME.....	104
Abbildung 41 Kurzer Zyklus (CV 1): Strom-Spannungskurven (Igl-E-Kurven) des mit Sauerstoff plasmiierten 316 SS PO.....	106
Abbildung 42 Langer Zyklus (CV 2): Strom-Spannungskurven (Igl-E-Kurven) des mit Sauerstoff plasmiierten 316 SS PO.....	108
Abbildung 43 Schema zum Vergleich der Ergebnisse aus EC MCS, ICP-MS und Alicona IF.....	113
Abbildung 44 $E_{OCP}$ -T-Kurven [V] von Zink pur und Eisen in Ringerlösung pH 1, pH 7,4 sowie BME.....	116
Abbildung 45 Links: Austauschstromdichten $i_0$ [A/cm <sup>2</sup> ] in Abhängigkeit der Zeit t [s] von Zink pur in Ringerlösung pH 1, pH 7,4 sowie BME.....	117
Abbildung 46 Austauschstromdichten $i_0$ [A/cm <sup>2</sup> ] in Abhängigkeit der Zeit t [s] von Eisen in Ringerlösung pH 1, pH 7,4 sowie BME .....	118
Abbildung 47 Einflussparameter auf die Auswertung des Masseverlusts $\Delta m$ für die drei verschiedenen Messmethoden (Elektrochemie, Volumenbestimmung mit dem Alicona IF und der Elektrolytanalyse mit der ICP-MS).....	122
Abbildung 48 Aufnahmen der Messflächen von TFe mit Alicona IF .....	124
Abbildung 49 Exemplarische Darstellung der zykelvoltametrischen Messungen CV 1 und CV 2 von Zink pur (Zn pur); links: I-E-Kurven; rechts: Q-t-Kurven mit CorrView .....	148
Abbildung 50 Exemplarische Darstellung der zykelvoltametrischen Messungen CV 1 und CV 2 von Zink alloy (Zn alloy); links: I-E-Kurven; rechts: Q-t-Kurven mit CorrView .....	149

Abbildung 51 Exemplarische Darstellung der zykovoltametrischen Messungen CV 1 und CV 2 von Zink Folie (Zn Folie); links: I-E-Kurven, rechts: Q-t-Kurven mit CorrView ....	150
Abbildung 52 Exemplarische Darstellung der zykovoltametrischen Messungen CV 1 und CV 2 von Eisen (Fe); links: I-E-Kurven; rechts: Q-t-Kurven mit CorrView.....	151
Abbildung 53 Exemplarische Darstellung der zykovoltametrischen Messungen CV 1 und CV 2 der Eisenlegierung (TFe); links: I-E-Kurven; rechts: Q-t-Kurven mit CorrView ...	152
Abbildung 54 Exemplarische Darstellung der zykovoltametrischen Messungen CV 1 und CV 2 des elektropolierten 316 SS EP; links: I-E-Kurven; rechts: Q-t-Kurven mit CorrView .....	153
Abbildung 55 Exemplarische Darstellung der zykovoltametrischen Messungen CV 1 und CV 2 des mit Sauerstoff plasmiierten 316 SS PO; links: I-E-Kurven; rechts: Q-t-Kurven mit CorrView .....	154

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Auswahl mechanischer Eigenschaften von Zink, Eisen und Magnesium in Hanks solution .....	3
Tabelle 2 Physiologie und Biochemie von Zink und Eisen.....	6
Tabelle 3 Eisenmangel und Eisenüberschuss .....	7
Tabelle 4 Literaturübersicht .....	15
Tabelle 5 EDX-Analysen der Zinkproben vor Beginn der Messungen, gesamte Bestandteile; in Mas% .....	18
Tabelle 6 EDX-Analysen der Eisen- und Stahlproben vor Beginn der Messungen, nur Legierungselemente; in Mas% .....	18
Tabelle 7 Mittlere molare Masse $M$ und Äquivalentgewicht $n$ der einzelnen Proben; Zusammenstellung der mittleren Oxidationszahl $z$ und der mittleren Dichte $\rho$ ( [55] teilweise modifiziert) zur Berechnung der Masseverluste $\Delta m$ und der Ladungsmengen $Q$ mit dem Faraday-Gesetz .....	29
Tabelle 8 EDX-Analyse von Zink pur nach elektrochemischer Messung in Ringerlösung pH 1, pH 7,4 und BME; in Mas% .....	46
Tabelle 9 Vergleich der Ladungsmengen von Zink pur .....	49
Tabelle 10 Vergleich der Masseverluste von Zink pur .....	49
Tabelle 11 EDX-Analyse von Zink alloy nach elektrochemischer Messung in Ringerlösung pH 1, pH 7,4 und BME; in Mas% .....	58
Tabelle 12 Vergleich der Ladungsmengen von Zink alloy .....	61
Tabelle 13 Vergleich der Masseverluste von Zink alloy .....	61
Tabelle 14 EDX-Analyse von Zink Folie nach elektrochemischer Messung in Ringerlösung pH 1, pH 7,4 und BME; in Mas% .....	68
Tabelle 15 Vergleich der Ladungsmengen von Zink Folie.....	71
Tabelle 16 Vergleich der Masseverluste von Zink Folie.....	71
Tabelle 17 EDX-Analyse von Eisen nach elektrochemischer Messung in Ringerlösung pH 1, pH 7,4 und BME; in Mas% .....	81
Tabelle 18 Vergleich der Ladungsmengen von Eisen .....	82
Tabelle 19 Vergleich der Masseverluste von Eisen .....	82
Tabelle 20 EDX-Analyse der Eisenlegierung TFe nach elektrochemischer Messung in Ringerlösung pH 1, pH 7,4 und BME; in Mas% .....	92
Tabelle 21 Vergleich der Ladungsmengen der Eisenlegierung TFe.....	93

Tabelle 22 Vergleich der Masseverluste der Eisenlegierung TFe.....	94
Tabelle 23 EDX-Analyse des elektropolierten 316 SS EP nach elektrochemischer Messung in Ringerlösung pH 1, pH 7,4 und BME; in Mas%.....	101
Tabelle 24 Vergleich der Ladungsmengen des elektropolierten 316 SS EP .....	103
Tabelle 25 Vergleich der Masseverluste des elektropolierten 316 SS EP .....	103
Tabelle 26 EDX-Analyse des mit Sauerstoff plasmiierten 316 SS PO nach elektrochemischer Messung in Ringerlösung pH 1, pH 7,4 und BME; in Mas%.....	110
Tabelle 27 Vergleich der Ladungsmengen des mit Sauerstoff plasmiierten 316 SS PO .....	112
Tabelle 28 Vergleich der Masseverluste des mit Sauerstoff plasmiierten 316 SS PO..	112
Tabelle 29 Korrosionsgeschwindigkeiten CR [ $\mu\text{m}/\text{Jahr}/\text{cm}^2$ ] von Zink pur und Eisen in Ringerlösung pH 7,4, BME und Ringerlösung pH 1 im Vergleich zu den Korrosionsgeschwindigkeiten von Jones.....	120
Tabelle 30 Ausschnitt aus den Ergebnissen: links Masseverlust $\Delta m$ [g] von Zink pur und Eisen in Ringerlösung pH 7,4; rechts: Verhältnis von $\Delta m$ aus dem Volumen und der ICP-MS im Verhältnis zu $\Delta m$ aus Q (CV 2).....	122
Tabelle 31 Ausschnitt aus den Ergebnissen: Ladungsmengen Q [As] von Zink pur, Zink alloy und Zink Folie in Ringerlösung pH 7,4.....	123
Tabelle 32 Ausschnitt aus den Ergebnissen: Ladungsmengen Q [As] von Eisen, der Eisenlegierung TFe und der Stähle EP und PO in Ringerlösung pH 7,4 .....	123
Tabelle 33 Ausschnitt aus den Korrosionsgeschwindigkeiten: CR [ $\mu\text{m}/\text{Jahr}/\text{cm}^2$ ] von TFe, PO und EP in Ringerlösung pH 7,4, BME und Ringerlösung pH 1 .....	125
Tabelle 34 Oberflächenrauigkeiten Sa-Wert [ $\mu\text{m}$ ] von Zink pur, Zink alloy, Zink Folie, Fe und TFe .....	136
Tabelle 35 Gemessene Ruhepotentiale $E_{\text{OCP}}$ [V] der Zinkproben (Zink pur, Zink alloy und Zink Folie).....	136
Tabelle 36 Gemessene Ruhepotentiale $E_{\text{OCP}}$ [V] der Proben: Eisen (Fe), Eisenlegierung (TFe) und der Stähle EP und PO.....	136
Tabelle 37 Korrosionsgeschwindigkeiten [mm/Jahr] und Messzeiten t [s] des kurzen und langen Zyklus (CV 1 und CV 2) in Ringerlösung pH 7,4 der Proben Zink pur, Zink alloy, Zink Folie, Eisen (Fe), Eisenlegierung (TFe) und der Stähle EP und PO .....	137
Tabelle 38 Korrosionsgeschwindigkeiten [mm/Jahr] und Messzeiten t [s] des kurzen und langen Zyklus (CV 1 und CV 2) in BME der Proben Zink pur, Zink alloy, Zink Folie, Eisen (Fe), Eisenlegierung (TFe) und der Stähle EP und PO .....	138

Tabelle 39 Korrosionsgeschwindigkeiten [mm/Jahr] und Messzeiten $t$ [s] des kurzen und langen Zyklus (CV 1 und CV 2) in Ringerlösung pH 1 der Proben Zink pur, Zink alloy, Zink Folie, Eisen (Fe), Eisenlegierung (TFe) und der Stähle EP und PO .....	139
Tabelle 40 Austauschstromdichte $i_0$ [Amps/cm <sup>2</sup> ] des kurzen und langen Zyklus (CV 1 und CV 2) in Ringerlösung pH 7,4 der Proben Zink pur, Zink alloy, Zink Folie, Eisen (Fe), Eisenlegierung (TFe) und der Stähle EP und PO .....	141
Tabelle 41 Austauschstromdichte $i_0$ [Amps/cm <sup>2</sup> ] des kurzen und langen Zyklus (CV 1 und CV 2) in BME der Proben Zink pur, Zink alloy, Zink Folie, Eisen (Fe), Eisenlegierung (TFe) und der Stähle EP und PO.....	141
Tabelle 42 Austauschstromdichte $i_0$ [Amps/cm <sup>2</sup> ] des kurzen und langen Zyklus (CV 1 und CV 2) in Ringerlösung pH 1 der Proben Zink pur, Zink alloy, Zink Folie, Eisen (Fe), Eisenlegierung (TFe) und der Stähle EP und PO .....	142
Tabelle 43 Ladungsmenge $Q^{EC\ MCS}$ der Zinkproben (Zink Folie, Zink alloy und Zink pur) in Ringerlösung pH 1, pH 7,4 und BME (ermittelt mit CorrView) .....	143
Tabelle 44 Ladungsmengen $Q^{EC\ MCS}$ der Eisen- und Stahlproben in Ringerlösung pH 1, pH 7,4 und BME (ermittelt mit CorrView).....	144
Tabelle 45 Ladungsmengen $Q$ [As] und Verhältnisse der Ladungsmengen $Q$ aus der elektrochemischen Messung (EC MCS), der Volumenbestimmung (Alicona IF) und der Elektrolytanalyse (ICP-MS) der Proben Zink pur, Zink alloy und Zink Folie.....	145
Tabelle 46 Ladungsmengen $Q$ [As] und Verhältnisse der Ladungsmengen $Q$ aus der elektrochemischen Messung (EC MCS), der Volumenbestimmung (Alicona IF) und der Elektrolytanalyse (ICP-MS) der Proben Eisen (Fe), Eisenlegierung (TFe) sowie der Stähle (EP und PO) .....	146

## Formelverzeichnis

(1) Fenton und Haber-Weiss-Reaktion .....	7
(2) Fenton und Haber-Weiss-Reaktion .....	7
(3) Fenton und Haber-Weiss-Reaktion .....	7
(4) Nernst'sche Gleichung.....	21
(5) Oxidation .....	22
(6) Reduktion .....	22
(7) weitere kathodische Reaktionsmöglichkeiten .....	22
(8) weitere kathodische Reaktionsmöglichkeiten .....	22
(9) weitere kathodische Reaktionsmöglichkeiten .....	22
(10) Masseberechnung aus Volumen und Dichte.....	27
(11) Faraday-Gesetz .....	33
(12) Faraday-Gesetz .....	33
(13) Faraday-Gesetz .....	33
(14) Faraday-Gesetz .....	33
(15) Faraday-Gesetz .....	35
(16) Masseberechnung aus Volumen und Dichte.....	35

## Abkürzungsverzeichnis

316L SS	316L stainless Steel
AE	Arbeitselektrode
Alicona IF	Alicona Infinite Focus
BME	Basal Medium Eagle
CP	Calprotectin
CR	Corrosion rate (Korrosionsrate)
CRP	C-reaktives Protein
CTT Fe	casting and thermomechanical treatment pure iron
CV 1	kurzer Zyklus
CV 2	langer Zyklus
DGE	Deutsche Gesellschaft für Ernährung e.V.
DMT-1	divalent metal ion transporter-1
DNA	deoxyribonucleic acid
dyn.	dynamisch
$E^0$	Standardpotential
EC MCS	elektrochemische Messung Mini-Cell-System
EDS, EDX	energy dispersive X-ray spectroscopy
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
$E_{OCP}$	Ruhepotential
$E_{OCP}$ -t-Kurve	Potential-Zeit-Kurve
EP	elektropolierter 316L SS
et al.	et alii (Maskulinum), et aliae (Femininum), et alia (Neutrum)
Fe	Eisen
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer
GE	Gegenelektrode
HAE	4-hydroxyalkenal
ICP-AES	Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectroscopy
I-E-Kurve	Strom-Spannungs-Kurve
IMD	Institut für medizinische Diagnostik MVZ GbR Berlin
IRP-IRE	Iron-regulating-protein - Iron-responsive-element
k. A.	keine Angabe
KG	Körpergewicht
LD50	Letale Dosis 50%
LED	light-emitting-diode
Leg.	Legierung
Igl-E-Kurve	Logarithmus-Strom-Spannungs-Kurve
MCS	Mini-Cell-System
MDA	Malondialdehyd

Abkürzungsverzeichnis

Me	Metall
MT	Metallothionein
Mas%	Masseprozent
n.m.	nicht möglich
NF- $\kappa$ B	nuclear factor 'kappa-light-chain-enhancer' of activated B-cells
NHE	Normal-Wasserstoff-Elektrode
NK	Natürliche Killerzellen
OCP	Ruhepotential
PBS	Phosphate-buffered saline
PDP	potentiodynamic polarisation
Plasma-NO	Plasma-Stickstoffmonoxid
PO	mit Sauerstoff plasmierter 316L SS
Q-t-Kurven	Spannungs-Zeit-Kurven
RE	Referenzelektrode
REM/SEM	Rasterelektronenmikroskopie
Rp	Polarisationswiderstand
Sa	Oberflächenrauheit
SBF	simulated body fluid
SCE	saturated calomel electrode
stat.	statisch
TFe	Eisenlegierung
tgl.	täglich
v.a.	vor allem
wt%	Gewichtsprozent
XRD	X-ray diffraction
z.B.	zum Beispiel
ZIP	ZRT-IRT-like Proteins
Zn	Zink
ZnT	Zinktransporterproteine



## Abstract

Using metals as resorbable biomaterials marks a new generation of medical products. With the aim of time-controlled, complete dissolution after healing, these metals are to be used in vivo, for example, as stents or osteosynthesis materials. [1]

Due to their corrosion properties, the trace elements zinc and iron are potential biomaterials for application in human organism [2]. To use these metals in vivo it is important to characterize their degradation in vitro. In this work, zinc, iron alloys (Fe and Fe-Mn-C) and steel specimens were analyzed. The aim of this work was to develop a protocol to evaluate degradation behavior of metallic biomaterials in vitro based on electrochemical measurements. Measurements were performed in three different electrolytes (Ringer's solution pH 7,4, pH 1 and a cell-culture-medium (BME)) using the Mini-Cell-System (MCS). At the beginning the open circuit potential (OCP) was measured for 7200 sec. After that, two cyclovoltametric measurements were performed - a short cycle "CV 1" to simulate ageing process and a long cycle "CV 2" to simulate maximum degradation. Surface modifications were determined by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX-analysis) in scanning electron microscope (SEM), volume determination with the Alicona IF and optical analysis with VHX-5000 Keyence microscope. The components of the electrolyte were analyzed exemplarily for measurements in Ringer's solution pH 7,4 with the inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). To qualify the electrochemical results, mass losses  $\Delta m$  and charge quantity  $Q$  were determined as comparable parameters, which could be determined with electrochemical measurements, volume determination and solution analysis.

Zinc corroded uniformly and no passivation layer formed on the surface. In contrast to iron and steel, OCP of zinc was not depending on the pH. OCP of iron in Ringer's solution pH 7.4 was just reached after approximately 10.000 sec, OCP's of the other specimens stabilized faster. Cyclovoltametric measurements of iron and steel specimens showed a phase of passivation and were characterized by strong hydrogen development in pH 1. Steel specimens were hardly dissolved due to their surface treatment. ICP-MS determined significantly fewer metal ions in the electrolyte than expected. The transfer protocol must be optimized for this method.

## Abstract

The electrochemical results for zinc can be verified by volume analysis with Alicona IF and show that the protocol is qualified to characterize the degradation behavior of zinc. For iron and iron alloy, comparison with independent measuring methods is more difficult due to their degradation behavior and requires further studies.

## Zusammenfassung

Die Verwendung von Metallen als resorbierbare Biomaterialien kennzeichnet eine neue Generation im Bereich der Medizinprodukte. Mit dem Ziel der zeitgesteuerten, kompletten Auflösung nach erfolgter Heilung sollen diese Metalle in vivo zum Beispiel als Stents oder Osteosynthesematerialien eingesetzt werden. [1]

Die Spurenelemente Zink und Eisen sind aufgrund ihrer Korrosionseigenschaften potentielle Biomaterialien zur Verwendung im menschlichen Organismus [2]. Um diese Metalle jedoch in vivo einsetzen zu können, muss das Degradationsverhalten in vitro charakterisiert werden. In dieser Arbeit wurden verschiedene Zink-, Eisen, und Stahlproben sowie eine Eisenlegierung (Fe-Mn-C) untersucht. Ziel dieser Arbeit war die Erstellung eines Protokolls zur verlässlichen Bewertung des Degradationsverhaltens metallischer Biomaterialien in vitro auf Basis elektrochemischer Messungen. Diese wurden mit dem Mini-Cell-System (MCS) in drei unterschiedlichen Elektrolyten (Ringerlösung pH 7,4, Ringerlösung pH 1 und Zellkulturmedium BME) durchgeführt. Zu Beginn wurde das Ruhepotential über 7200 sec bestimmt. Im Anschluss daran wurden zwei zykelvoltametrische Messungen durchgeführt – ein kurzer Zyklus „CV 1“ zur Simulation des Alterungsprozesses sowie ein langer Zyklus „CV 2“ zur Simulation maximal möglicher Degradation. Oberflächenveränderungen der Messflächen wurden mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie mit dem Rasterelektronenmikroskop (EDX-Analyse), der Volumenbestimmung mit dem Mikroskop Alicona IF und der optischen Aufnahmen im Mikroskop VHX-5000 (Fa. Keyence) ausgewertet. Die Lösungsbestandteile des Elektrolyten wurden exemplarisch für Messungen in Ringerlösung pH 7,4 mit der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie analysiert. Zur Qualifizierung der elektrochemischen Messergebnisse wurden als vergleichbare Parameter die Masseverluste  $\Delta m$  und die Ladungsmenge  $Q$  bestimmt, die mit Hilfe der elektrochemischen Messungen, der Volumenbestimmung und der Lösungsanalytik ermittelt werden konnten.

Die Zinkproben korrodierten gleichmäßig und es bildete sich keine Passivierungsschicht auf der Probenoberfläche aus. Die Ruhepotentiale der Zinkproben waren im Gegensatz zu den Eisen- und Stahlproben nicht pH abhängig. Das Ruhepotential von Eisen in Ringerlösung pH 7,4 stellte sich erst nach circa 10.000 sec ein, die Ruhepotentiale der

anderen Proben stabilisierten sich schneller. Die zykelvoltametrischen Messungen der Eisen- und Stahlproben wiesen eine Phase der Passivierung auf und waren in Ringerlösung pH 1 durch eine starke Wasserstoffentwicklung charakterisiert. Die Stahlproben korrodierten nicht aufgrund ihrer Oberflächenbehandlung. Mit der ICP-MS wurden deutlich weniger Metallionen im Elektrolyten bestimmt als erwartet. Das Übertragungsprotokoll muss für diese Methode optimiert werden.

Die elektrochemischen Messergebnisse lassen sich für Zink mit der Volumenanalyse im Alicona IF bestätigen und zeigen, dass das Messprotokoll zur Charakterisierung des Degradationsverhaltens von Zink geeignet ist. Für Eisen und die Eisenlegierung ist der Vergleich mit unabhängigen Messmethoden aufgrund ihres Degradationsverhaltens noch erschwert und bedarf weiterer Untersuchungen.

## 1. Einleitung

Medizinprodukte, die im menschlichen Organismus für einen bestimmten Therapiezeitraum verbleiben sollen, bezeichnet man als Biomaterialien. Es kann sich dabei um Materialien handeln, die einen gewissen Heilungsprozess stabilisieren sollen oder aber auch direkt am Heilungsprozess beteiligt sind, zum Beispiel durch die kontinuierliche Abgabe von Medikamenten. Solche Biomaterialien müssen biokompatibel sein, sie sollten keine Fremdkörperreaktionen auslösen oder das umliegende Gewebe schädigen. [3, 4, 5]

Bereits seit mehreren Jahrzehnten werden unterschiedlichste Materialien mit verschiedenen Werkstoffeigenschaften in Bezug auf ihre Biokompatibilität untersucht (*Abbildung 1*). In den 1960er und 1970er Jahren waren es vor allem Materialien, die sich durch ihr biologisch und physikochemisch inertes Verhalten charakterisieren lassen. Während der 1980er Jahre kamen Materialien hinzu, die entweder bioaktiv oder resorbierbar sein sollten. Bioaktive Materialien reagieren mit dem umliegenden Gewebe und beeinflussen dieses. Die dritte Generation von Biomaterialien beschreibt eine Gruppe von Materialien, die das bioaktive Verhalten mit dem resorbierbaren Verhalten verknüpfen sollen. [1]

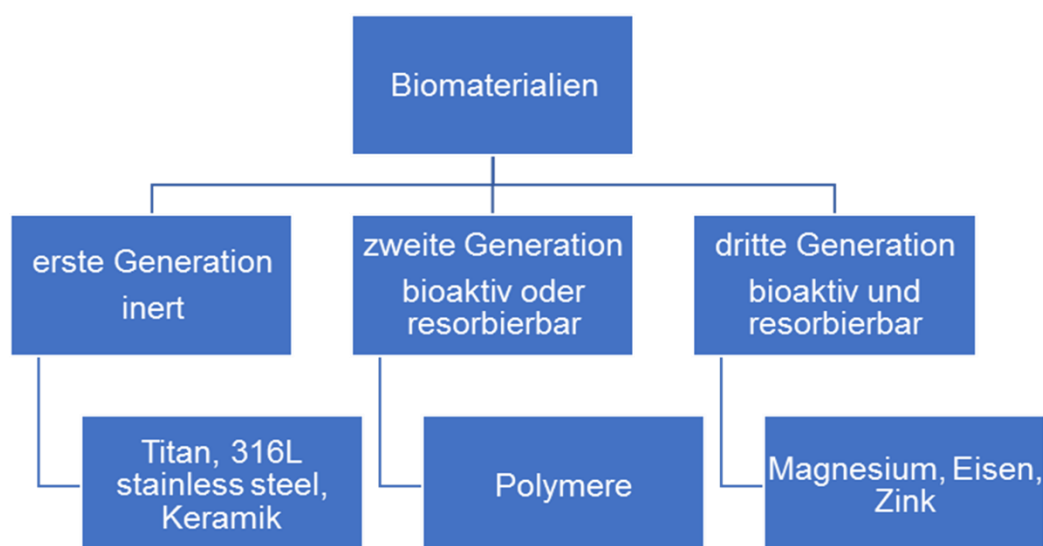


Abbildung 1 Generationen der Biomaterialien ([1] teilweise modifiziert)

Metalle sind aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften vielseitig in der Medizin und Zahnmedizin einsetzbar. Zum Beispiel wird Titan (Ti) als Implantat in der Zahnmedizin zur Pfeilervermehrung bei prothetischen Versorgungen verwendet. [6, 7, 8]

Weiterhin werden Titan und Stahl aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaften zur Stabilisierung von Frakturen eingesetzt. Die Problematik der Verwendung von Titan und Stahl als Osteosynthesematerialien liegt in der nötigen Entfernung nach Heilung des Knochens, da sie bewegungseinschränkend und schmerzauslösend sein können und zu Sekundärfrakturen je nach Lokalisation führen können. Die Notwendigkeit der Entfernung des Osteosynthesematerials muss individuell eingeschätzt werden. [9, 10]

316L Stainless Steel wird in der Kardiologie als Stent zur Erweiterung von verschlossenen Koronararterien verwendet. Die effektive Wirkdauer liegt hierbei in den ersten 6-12 Monaten. Bei längerem Verbleib des Stents im Gefäß nimmt das Risiko einer Restenose zu. Weiterhin können sich Thrombosen bilden, was für den Patienten eine dauerhafte medikamentöse Antikoagulationstherapie impliziert. [11, 12, 13, 14, 15]

Die dritte Generation von Biomaterialien beschäftigt sich mit dem Einsatz von Metallen, die nach erfolgreichem therapeutischem Wirken resorbiert werden. Das Risiko einer Restenose könnte so minimiert werden. [1] Auch eine weitere Operation nach Heilung des Knochens bei Frakturen könnte so vermieden werden [16].

Resorbierbare Metalle müssen folgende Anforderungen erfüllen:

1. Der Beginn der Degradation sollte regulierbar sein.
2. Die Degradation sollte dem Implantationsgebiet und dessen Funktion in geeigneter Geschwindigkeit angepasst werden.
3. Die Konzentration der Korrosionsprodukte darf keine lokale/systemische Entzündung hervorrufen, die zu Nekrosen oder Fremdkörperreaktionen (wie zum Beispiel Allergien) führt.
4. Die systemische Konzentration darf die tägliche Aufnahmeempfehlung (RDA) nicht überschreiten (in Zusammenhang mit über die Nahrung aufgenommenem Element).
5. Voraussagbares Korrosionsverhalten.

[3, 5]

Als resorbierbare Metalle werden seit längerem Magnesium (Mg), Eisen (Fe) und Zink (Zn) untersucht. Sie unterscheiden sich sowohl in ihren mechanischen als auch elektrochemischen Eigenschaften und können somit in unterschiedlichen Anwendungsgebieten eingesetzt werden. (*Tabelle 1*) [1, 2, 11, 17, 18, 19]

Die Vorteile bei der Verwendung von Magnesium liegen in dessen Atoxizität für den menschlichen Organismus und der Exkretion hoher Magnesiummengen über die Nieren. Ein Nachteil ist die hohe Korrosionsgeschwindigkeit von Magnesium in physiologischen Umgebungen (*Tabelle 1*). Durch die Entstehung von großen Wasserstoffblasen während der Korrosion bilden sich Hohlräume in der Nähe der Implantate, durch die der Heilungsprozess des Knochens verzögert wird. [1, 16]

Die Korrosionsraten von Eisen und Zink sind im Vergleich zu Magnesium niedriger, wie den in *Tabelle 1* zusammengefassten Daten zu entnehmen ist.

*Tabelle 1 Auswahl mechanischer Eigenschaften von Zink, Eisen und Magnesium in Hanks solution [2]*

	Elastizitätsmodul [GPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Korrosionsgeschwindigkeit [mm/Jahr]
Zn	105	110-200	0,325
Fe	211	180-210	0,105
Mg	45	152	1,94

Zink und Eisen sind essentielle Spurenelemente. Sie werden zu einer Vielzahl von Reaktionen im menschlichen Organismus benötigt, können aber nicht selbst produziert werden. Der tägliche Bedarf muss über externe Quellen, wie zum Beispiel die Nahrungsaufnahme, gesättigt werden. Ein Mangel dieser Spurenelemente führt zu Komplikationen, die den gesamten Organismus betreffen können. [20, 21]

Zink und Eisen stellen als Spurenelemente und aufgrund ihrer Korrosionseigenschaften eine interessante Alternative zu Magnesium als resorbierbare Metalle dar. [1, 2, 11, 17, 18, 19]

Der Einsatz dieser Metalle in vivo setzt allerdings ihre elektrochemische Charakterisierung in vitro voraus.

In dieser Arbeit wurde ein Protokoll zur Bestimmung des Degradationsverhaltens von Zink und Eisen in vitro mit dem Mini-Cell-Systems (MCS) entwickelt [22]. Neben den elektrochemischen Messungen mit dem MCS wurden die Veränderungen der Proben

nach elektrochemischer Belastung mit Hilfe verschiedene Oberflächenanalysen (energiedispersiven Röntgenspektroskopie mit dem Rasterelektronenmikroskop, Volumenbestimmung mit dem Mikroskop Alicona IF und optische Aufnahmen im VHX-5000 Keyence Mikroskop) und einer Elektrolytanalyse mit der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) ausgewertet.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Bewertung der elektrochemischen Messergebnisse mit Hilfe zweier unabhängiger Messmethoden, wie in Kapitel 4.6 ausführlich beschrieben ist. Hierzu zählt zum einen die Oberflächenanalytik mit Hilfe des Mikroskops Alicona IF (Kapitel 4.4.2), womit der Abtrag (das Volumen) der Messfläche optisch nach elektrochemischer Belastung bestimmt wird. Zum anderen wird mit Hilfe der Lösungsanalytik mit der ICP-MS (Kapitel 4.5) die Menge an freigesetzten Metallionen im Elektrolyten ermittelt. Als Vergleichsparameter wurden der Masseverlust  $\Delta m$  und die Ladungsmenge  $Q$  gewählt, die sich aus den drei Methoden ermitteln lassen.



## 2. Literatur

Wie bereits beschrieben, sind Zink und Eisen als essentielle Spurenelemente an einer Vielzahl von Mechanismen im Organismus beteiligt. Sowohl deren Mangel als auch ein Überschuss haben weitreichende Konsequenzen. [20, 21]

Vor dem Einsatz als resorbierbare Metalle muss die Bedeutung von Zink und Eisen auf physiologischer und biochemischer Ebene beurteilt werden. Im Folgenden wird auf diese Punkte näher eingegangen. Weiterhin gibt dieses Kapitel einen Überblick über die in der Literatur bereits existierenden elektrochemischen Versuche mit Zink und Eisen im Zusammenhang mit deren Einsatz als resorbierbare Materialien.

### 2.1 Biochemie und Physiologie von Zink und Eisen

In *Tabelle 2* sind die wichtigsten Fakten der Biochemie und Physiologie von Zink und Eisen zusammengefasst.

Die Resorption der durch die Nahrung aufgenommenen Mengen an Zink und Eisen findet jeweils im Dünndarm (Jejunum) statt. Es wird nur ein geringer Anteil des aufgenommenen Zink und Eisen resorbiert. Im Blut bindet Zink vor allem an Albumin (70%). Eisen wird im Plasma mit Hilfe von Transferrin transportiert. Beide Metalle können über bestimmte Mechanismen in die menschlichen Zellen aufgenommen und so für den Zellstoffwechsel verwendet werden. Eisen dient vor allem in dessen Funktion als Zentralatom am Hämoglobin dem Transport von Sauerstoff. Zink ist vor allem als Bestandteil von zahlreichen Enzymen bekannt und wirkt somit unter anderem auch im Knochenstoffwechsel, sowie Kohlenhydrat-, Lipid- und Proteinstoffwechsel mit. [20, 23, 24, 25, 26]

Tabelle 2 Physiologie und Biochemie von Zink und Eisen [20, 21, 23, 24, 25, 26, 27]

	Zink	Eisen
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Gesamtkörperbestand: 2-3 g, DGE Empfehlung: 7-10 mg/Tag</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Gesamtkörperbestandteil: 45-60 mg Fe/kg KG (65% an Hämoglobin), tgl. Bedarf 10 mg</li> </ul>
<b>Resorption</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Im Jejunum, Ileum</li> <li>- 10-40% des aufgenommenen Zinks werden resorbiert</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Im Jejunum: Mukosazellen DMT-1 Transporter (Mukosablock reguliert Eisenaufnahme)</li> <li>- nur 10% des über die Nahrung aufgenommenen Eisens werden resorbiert</li> </ul>
<b>Funktionen</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Knochenstoffwechsel: Stimulation der alkalische Phosphatase in Osteoblasten, Inhibition der Protonenpumpe in Zellmembran der Osteoclasten</li> <li>- Intermediärstoffwechsel von Kohlenhydraten, Proteinen, Lipiden</li> <li>- Entwicklungs-, Wachstums- und Regenerationsprozesse</li> <li>- Zellproliferation und Differenzierung</li> <li>- Aktivierung Insulinsignalwege (insulinmimetisch)</li> <li>- Immunabwehr</li> <li>- Antioxidative Wirkung</li> <li>- Neurotransmitter-, Prostaglandin- und Hormonstoffwechsel</li> <li>- Sinnesfunktionen: Sehen, Riechen, Schmecken</li> <li>- Regulation Genexpression</li> <li>- „Second messenger“ bei Signaltransduktion</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Zentralatom an Hämoglobin und Myoglobin (zum Transport von Sauerstoff)</li> <li>- Atmungskette</li> </ul>
<b>Transport</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Über Metallothionein: CRP Abgabe aus Mukosazellen ins Plasma</li> <li>- im Blut v. a. über Albumin (70% von Zink albumingebunden)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Nach Export aus Mukosazelle Umwandlung in Fe<sup>3+</sup> (durch Hephaestin) um an Transferrin im Plasma binden zu können</li> <li>- Intrazelluläre Bindung an Ferritin (IRP-IRE-System), nicht gebundenes Eisen kann mit O<sub>2</sub> Radikalbildung katalysieren</li> </ul>
<b>Aufnahme in Zellen</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Zinkspezifische Carrier (ZIP: ZRT-IRT-like proteins), Zinktransporterproteine (ZnT)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Transferrinaufnahme durch rezeptorgekoppelte Endozytose, in Lysosomen Fe- Freisetzung</li> </ul>
<b>Speicherung</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- nahezu unbekannter Mechanismus</li> <li>- kann intrazellulär als Komplex mit Proteinen vorliegen oder auch als freies Ion</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- In Leber, Milz, sowie in retikuloendotheliale Zellen im Knochenmark als: Ferritin, Hämosiderin</li> </ul>
<b>Ausscheidung</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Galle, Stuhl, Urin</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- geringe Ausscheidung, Desquamation über Darm-/Hautepithel, Urin, Galle Schweiß</li> </ul>
<b>Überdosierung</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- LD50 bei oraler Aufnahmen an Ratten: 237-623 mg/kg; bei intraperitonealer Injektion: 27-73 mg/kg;</li> <li>- Vergiftung des Menschen durch Getränke bei bis zu 2500 mg/l--&gt; 325-650 mg</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Hämosiderose, Hämochromatose, Erosionen Magenschleimhaut, oxidative Schädigung der Lipidmembran/Proteine, DNA,</li> <li>- oral: 180-300 mg Fe/kg KG letal,</li> <li>- Eisen wirkt im Kolon karzinogen</li> </ul>
<b>Mangel</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Entwicklungsstörung, Schwächung des Immunsystems, Kupferdefizienz Acrodermatitis enterohepatica</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- mikrozytäre hypochrome Anämie</li> </ul>

### 2.1.1 Eisenmangel, Eisenüberschuss

In nicht gebundener Form kann Eisen in der Gegenwart von Sauerstoff die Bildung von OH - Radikalen katalysieren, was zu oxidativem Stress in den Zellen führen kann. Hierfür stehen die Fenton- und Haber-Weiss-Reaktion:

Haber-Weiss-Reaktion



[28].

Steigt die intrazelluläre Eisenkonzentration an, kann Ferroportin Eisen aus den Enterozyten oder dem endoplasmatischen Retikulum in das Plasma exportieren. Hepcidin kann an Ferroportin binden und diese Exportfunktion inaktivieren. Hepcidin reguliert so die Resorption von Eisen im Darm. [24]

Sollte es trotz dieser Regulationsmechanismen zu einer Unter- oder Überversorgung an Eisen kommen, können folgende Symptome auftreten:

*Tabelle 3 Eisenmangel und Eisenüberschuss [20, 21, 24]*

Eisenmangel	Eisenüberschuss
Abnahme RNA-Synthese	Irritation/Erosion Magenschleimhaut/Darmschleimhaut
Hemmung zelluläre Immunität	Oxidative Schädigung Lipidmembran, Proteine, DNA
Hämoglobin- /Myoglobinmangel	Nährstoff für pathogene Mikroorganismen
Symptome: Mundwinkelrhagaden, blaue Skleren, Lackzunge, Uhrglasnägel	Akute orale Intoxikation: 180-300mg/kg KG letal
	Kolon: Beeinflussung Karzinogenese (kolorektale Adenokarzinome, Kolonadenome)

Da nur 10% des aufgenommenen Eisens resorbiert werden, verbleibt bei einem Eisenüberschuss der Großteil des Elements im Darm und bewirkt vor allem dort Schäden. Eine Korrelation des Eisenstatus im Zusammenhang mit Diabetes Typ - II oder

Atherosklerose ist in zahlreichen Studien kontrovers diskutiert, aber noch nicht ausreichend geklärt. [24]

Die Hämochromatose (Synonym: Siderose) ist eine Erkrankung, bei der es zur Eisenüberladung im Gewebe kommt und hierdurch ein Multiorganversagen ausgelöst werden kann. Sie kann sowohl primär (autosomal-rezessiv vererbbar) als auch sekundär (zum Beispiel bei chronischen Lebererkrankungen oder Thalassämie) auftreten. Es kommt zur Hyperpigmentierung der Haut, sowie zur Hepato-/ Splenomegalie. Patienten mit primärer Hämochromatose resorbieren höhere Konzentrationen von Eisen im Dünndarm als gesunde Menschen. Symptome der Siderose treten erst ab einer überschüssigen Speicherung von 20-40 g Eisen auf, weshalb sich die Erkrankung erst spät manifestiert. Therapie der Wahl ist der Aderlass. Weiterhin kann überschüssiges Eisen mit Hilfe von Chelatoren (zum Beispiel Deferoxamin) gebunden und über den Urin ausgeschieden werden. Eine Eisenüberladung des Gewebes, wie bei der Hämochromatose, erhöht das Risiko an einem hepatozellulären Karzinom zu erkranken um das 200fache. [20, 29]

Die Eisenmangelanämie ist die häufigste Form der Anämien und betrifft vor allem Frauen. Bevor die in *Tabelle 3* beschriebenen Symptome auftreten, besteht oft eine gewisse Zeit ein funktioneller Eisenmangel mit verminderter Erythropoese. Diese zeigt sich unter anderem in einem erhöhten Serumtransferrin mit niedriger Transferrinsättigung. Eine Sonderform der Eisenmangelanämie ist das Plummer-Vinson-Syndrom mit Atrophie der Schleimhäute und erschwertem Schluckvorgang. Die Ursache eines Eisenmangels kann sowohl ein erhöhter Bedarf (zum Beispiel während der Schwangerschaft) als auch eine gestörte Resorption (zum Beispiel bei Patienten mit Colitis ulcerosa) sein. [30]

## 2.1.2 Zinkmangel, Zinküberschuss

Die Risikogruppe bei der Ausbildung eines Zinkmangels ist breit gefächert. Betroffen sind vor allem multimorbide Senioren sowie Alkoholiker, Leistungssportler, schwangere/stillende Patienten und Vegetarier. Eine häufige Ursache bei Senioren ist eine verminderte Nahrungsaufnahme beziehungsweise eine einseitige Ernährung. Bei Leistungssportlern ist die vermehrte Ausscheidung durch den Schweiß ausschlaggebend, bei Vegetariern die geringere Verfügbarkeit von Zink in pflanzlichen Lebensmitteln durch Ballaststoffe und Komplexbildner wie zum Beispiel Phytinsäure. Auch Erkrankungen im Gastrointestinaltrakt können zu einer verringerten Zinkaufnahme im Jejunum und somit zu einem Zinkmangel führen. [26]

*Prasad et al.* [31] fanden heraus, dass eine Zinksubstituierung bei Senioren mit Zinkmangel die Produktion von inflammatorischen Cytokinen und oxidativen Stressmarkern (totales Plasma-NO, Nebenprodukte der Plasmalipidperoxidation wie Malondialdehyd (MDA) und 4-hydroxyalkenal (HAE)) verringert.

Ein leichter Zinkmangel äußert sich durch uncharakteristische Beschwerden wie Schwäche, erhöhte Infektanfälligkeit, Dermatitis, Alopezie und Wundheilungsstörungen. Auch abgeschwächtes Geschmacks-/Geruchsempfinden wurden beschrieben. Der schwere Zinkmangel steht häufig im Zusammenhang mit der Erberkrankung Akrodermatitis enterohepatica. Sie wird autosomal-rezessiv vererbt und liegt einer Mutation im ZIP-4 Gen zugrunde. Unbehandelt ist der Verlauf der Akrodermatitis enterohepatica tödlich. [20, 25, 26, 32]

Es liegt eine Absorptions-/Transportstörung vor, welche sich klinisch in folgender Trias äußert:

- Alopezie,
- lokalisierte Hautläsionen an Extremitäten und
- gastrointestinale Dysfunktionen (z.B. anhaltende Diarrhoe). [25, 32]

Neben der Akrodermatitis enterohepatica zählt eine neu entdeckte Form der Hyperzincämie zu den wenigen Störungen, die den Zinkmetabolismus betreffen. Calprotectin (Cp) ist ein Calcium- und Zinkbindendes Protein der S100-Familie. Es wird von Neutrophilen, Makrophagen und Monozyten exprimiert, kann aber auch von

Knochenmarkszellen, diversen Epithelzellen und Fibroblasten gebildet werden. Cp wirkt antibakteriell, induziert Apoptose und wirkt chemotaktisch. Eine Erkrankung mit Hypercalprotectinämie und Hyperzincämie bewirkt stetig wiederkehrende Infekte, eine Hepatosplenomegalie und Anämien, da die Bioverfügbarkeit von Zink deutlich reduziert ist. Eine erfolgreiche Therapie liegt in der Gabe von Cyclosporin A. Die Ursachen für diese Störung im Calprotectin- und Zinkhaushalt sind noch nicht ausreichend geklärt. [33, 34]

Chronische Erkrankungen wie Atherosklerose und Diabetes mellitus weisen eine systemische Inflammation auf, die oftmals mit einem Zinkmangel verbunden ist. Auch hier zeigt sich eine Korrelation zwischen der Zinkkonzentration/-wirkung und einer Inflammation. In der akuten Phase einer Entzündung erfolgt eine rasche Umverteilung von Zink aus dem Plasma in die Zellen. Dort dient es der vermehrten Proteinsynthese und dem verstärkten antioxidativen Schutz der Zelle. Es konnte gezeigt werden, dass die Abnahme der Zinkkonzentration im Plasma im Zusammenhang mit der Zunahme an Cytokinen steht. Cytokine werden von unterschiedlichen Zellen, vor allem aber von Makrophagen und Lymphozyten produziert. Ein Zinkmangel senkt die Aktivität von Thymulin, einem Hormon, welches für die Reifung der T-Helferzellen zuständig ist. Bei einem Zinkmangel werden weniger T-Helferzellen aktiviert und die lytische Aktivität von natürlichen-Killerzellen (NK) wird verringert. Dadurch hat Zink auch einen Einfluss auf NF- $\kappa$ B, einem Transkriptionsfaktor, der eine große Bedeutung in der Regulation der Immunantwort (Entzündung), der Zellproliferation und dem Zelltod hat. Bei der Atherosklerose ist die Konzentration von NF- $\kappa$ B in glatten Muskelzellen erhöht. Ein Zinkmangel steigert die NF- $\kappa$ B Konzentration in den Endothelzellen. [35, 36, 37]

Eine systemisch toxisch wirkende Konzentration von Zink ist sehr selten, da, wie in Kapitel 2.1 beschrieben, Zink kaum im Organismus gespeichert wird. Es wird nur bei Bedarf an das Blut abgegeben und gelangt so in die Zielzellen. Trotzdem sollte neben der seltenen systemisch toxischen Wirkung auch die lokale Toxizität beachtet werden. [25, 38]

Es gibt einige Fallberichte über eine systemisch toxische Zinkkonzentration nach einer erhöhten Zinkeinnahme. Zu nennen ist hier das ARDS (acute respiratory distress syndrome), das durch das Einatmen hoher Zinkmengen auftreten kann und dessen Datenlage aus Kriegsgebieten beziehungsweise der Nachkriegszeit stammt. [27]

Ebenfalls zu erwähnen ist das swallowing coin syndrome: dabei kommt es zur Freisetzung hoher Zinkmengen durch das Verschlucken einer zinkhaltigen Münze und somit zur erhöhten Aufnahme von Zink im Jejunum. [27]

Bei einer akuten Intoxikation kommt es zu Nausea, abdominellen Beschwerden, Lethargie und Beklemmungsgefühlen. Die erforderliche Dosis hierfür liegt zwei Zehnerpotenzen über der täglichen Verzehrungsempfehlung (*Tabelle 2*). Eine längerfristige erhöhte Zinkaufnahme hat antagonistische Wirkungen auf andere Metalle, die ebenfalls über die Nahrung aufgenommen werden, wie zum Beispiel Kupfer. [38]

Patienten, die aufgrund einer Sichelzellanämie und Zöliakie medikamentös 100-300 mg/d Zink zu sich nehmen müssen, können eine Kupferdefizienz entwickeln. Diese äußert sich mit Symptomen wie Hypocuprämie, Anämie, Leukopenie und Neutropenie. Bei einer vermehrten Zinkaufnahme sinkt die Aufnahme von Kupfer beziehungsweise steigt die Ausscheidung von Kupfer. Ein möglicher Grund dafür liegt laut *Fosmire* [38] aller Wahrscheinlichkeit nach in der höheren Affinität von Metallothionein (MT) zu Kupfer. Bei erhöhter Zinkaufnahme kommt es zu vermehrter Synthese von MT, welches Kupfer isoliert. Es steht in anderen Zellen somit nicht mehr zur Verfügung, wodurch sich ein systemischer Kupfermangel entwickelt [38]. *Hoffmann et al.* [39] fanden heraus, dass die Zinkelimination im Körper äußerst langsam ist und die intestinale Absorptionsblockade für Kupfer nach der Elimination von Zink noch einige Zeit bestehen bleibt. Auch ein negativer Einfluss auf Eisen ist beschrieben, in dem von einer Verringerung des Serumferritins und des Hämatokrits die Rede ist. [38, 39]

## 2.2 Übersicht zur elektrochemischen Charakterisierung von Eisen

*Cheng et al.* [2] untersuchten Eisen (Fe), Mangan (Mn), Magnesium (Mg), Zink (Zn) und Wolfram (W) in Bezug auf ihre Verwendung als Biomaterialien. Neben elektrochemischen Messungen fanden auch Zytotoxizitäts- und Hämokompatibilitätsmessungen sowie Kontaktwinkelmessungen statt. Die Korrosionsgeschwindigkeit von Eisen ist niedriger als die von Magnesium und Zink. Es ist sowohl zyto-, als auch hämokompatibel. Zur Verwendung von Eisen als Biomaterial schlagen sie die Herstellung von Legierungen mit Mangan und Wolfram vor, um die Korrosionsgeschwindigkeiten zu erhöhen. [2]

Eisen ist aufgrund seiner mechanischen Eigenschaften (*Tabelle 1*) für die Stentapplikation ein potentiell Biomaterial. Jedoch muss die niedrige Korrosionsgeschwindigkeit durch bestimmte Herstellungsprozesse erhöht werden, um den Effekt eines resorbierbaren Biomaterials zu erfüllen. [15, 19, 40]

*Obayi et al.* [40] untersuchten den Zusammenhang der Korngröße des Gefüges mit der Korrosionsgeschwindigkeit. Hierfür wurden reine Eisenproben zur Herstellung verschiedener Korngrößen kalt gerollt und anschließend auf unterschiedliche Temperaturen erhitzt. Die mechanischen Eigenschaften verbesserten sich mit kleineren Korngrößen. Die Korrosionsgeschwindigkeit stieg mit größeren Korngrößen. Der Herstellungsprozess hat also einen Einfluss auf das Verhalten von Eisen in Bezug auf dessen Mechanik und elektrochemische Charakterisierung. [40]

*Moravej et al.* [13, 14] untersuchten ebenfalls den Einfluss des Herstellungsprozesses auf die Korrosionsgeschwindigkeit von Eisen. Sie verglichen gegossenes Eisen mit Eisen, das mit Hilfe der Galvanotechnik („electroforming“) hergestellt wurde. Es stellte sich heraus, dass die Korrosionsgeschwindigkeit von galvanisch hergestelltem Eisen höher als die von gegossenem Eisen ist (0,25 mm/Jahr vs. 0,14 mm/Jahr). Es zeigte sich ebenfalls eine Verringerung der Zellaktivität glatter Muskelzellen, was einen positiven Effekt auf die Verwendung als Stent haben kann, da so das Risiko einer Restenose minimiert werden könnte. [13, 14]

Neben der Verfahrenstechnik kann das Degradationsverhalten von Eisen auch positiv durch die Zugabe anderer Metalle beeinflusst werden. *Hermawan et al.* [12, 15] untersuchten in diesem Zusammenhang die Herstellung von Fe-Mn-Legierungen. Es wurden Legierungen hergestellt, die unterschiedliche Anteile von Mn enthielten



(20-35 wt%). Mit steigendem Mn-Gehalt steigt auch die Stromdichte. Die Korrosionsrate, die im Immersionstest in modifizierter Hank's solution 0,23 - 0,24 mm/Jahr beträgt, ist vergleichbar zu der von *Peuster et al.* [41] in Ringerlösung ermittelten Korrosionsrate von reinem Eisen (0,20 mm/Jahr-0,22 mm/Jahr). [12, 15, 41]

Auch *Mouzou et al.* [42] untersuchten Fe-Mn-Legierungen in verschiedenen Elektrolyten (normale und modifizierte Hanks solution, Dulbeccos phosphate buffered saline solution). Die Korrosionsraten betragen in Hanks solution 0,165 mm/Jahr und in der modifizierten Version 0,115 mm/Jahr. Es zeigt sich, dass die Bestandteile des Elektrolyten das Degradationsverhalten der Proben beeinflussen. So steigern Chloridionen im Elektrolyten die Degradation des Metalls. Calcium, Magnesium und Phosphate lagern sich als Bestandteile einer Passivierungsschicht ab. [42]

## 2.3 Übersicht zur elektrochemischen Charakterisierung von Zink

*Bowen et al.* [11] untersuchten Zink als potentielles Stentmaterial, da bereits *Hennig et al.* [43] Zink aufgrund seiner membranstabilisierenden und antioxidativen Eigenschaften antiatherogene Eigenschaften zusprachen. Sie setzten Sprague-Dawley-Ratten 15 mm Drähte in die abdominelle Aorta ein und explantierten diese nach  $1\frac{1}{2}$ ; 3;  $4\frac{1}{2}$  und 6 Monaten. Die Drähte, die nach  $1\frac{1}{2}$ ; und 3 Monaten entfernt wurden, zeigten eine gleichmäßige Korrosionsfläche. Nach  $4\frac{1}{2}$  und 6 Monaten trat die Korrosion eher lokal an vereinzelt Stellen auf. Die Korrosionsrate nahm im Verlauf der Zeit zu. Ein Stent von 50 mg würde laut *Bowen et al.* einer täglichen Zinkdosis von 150 µg entsprechen und läge somit weit unter der täglichen Aufnahmeempfehlung (*Tabelle 2*). [11, 43]

*Vojtech et al.* [16] untersuchten Zn, Mg, Zn-Mg, Zn-Al-Cu, Mg-Al-Zn in simulated body fluid (SBF). Die Zn-Mg-Legierungen lagen mit ihren mechanischen Eigenschaften (wie zum Beispiel der Härte) in der Nähe der mechanischen Eigenschaften von Knochen. In SBF ist der Korrosionswiderstand der Zinklegierungen höher als der der Magnesiumlegierungen. Den Berechnungen von *Vojtech et al.* zufolge würde eine Schraube von 5 mm Durchmesser und 50 mm Länge mit einer Korrosionsrate von 80 µm/Jahr täglich 1,5 mg Zink abgeben. [16]

Bei *Törne et al.* [44] wurde die Degradation von Zink in Salzlösungen (Ringerlösung und PBS), Plasma und Blut untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Korrosionsgeschwindigkeiten in Blut und Plasma langsamer sind als in den verwendeten Salzlösungen. Die Oberfläche von Zink weist eine homogene Degradation auf. Für Langzeitversuche eignet sich Ringerlösung besser als PBS. [44]

In *Tabelle 4* sind exemplarisch Literaturquellen angegeben, die sich auf die elektrochemische Charakterisierung von Zink und Eisen beziehen.

## Literatur

Tabelle 4 Literaturübersicht [1, 2, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 40] [42, 44, 45, 46, 47]

Autoren	Jahr	Material	Elektrolyt	Methode (Auswahl)	Messgeschwindigkeit	Messfläche
Moasted et al.	2016	Pures Zn, vier Zn-Mg Leg., zwei Zn-Al-Leg	Hanks modified solution	PDP, Immersionstest; Zug-Druckfestigkeit, Vickershärte	0,166 mV/s (Potential von -1,5 bis -0,2V)	
Bowen et al.	2013	Zn-Drähte (15 mm)	In vivo Abdominale Aorta Sprague-Dawley Ratte	SEM, XRD		
Vojtech et al.	2011	Zn, Zn-Mg, Zn-Al-Cu, Mg-Al-Zn	SBF	Vickers, Zugfestigkeit, SEM, PDP	2 mV/s von -0,2 V/EOCP bis +0,8 V/EOCP	6 mm Durchmesser, 2 mm Dicke
Törne et al.	2016	Pure Zn-Proben	PBS, Ringerlösung, Plasma, Blut	OCP, PDP, EIS, SEM, FTIR, EDX	0,16 mV/s -20 mV bis +20 mV vs. OCP -250 mV bis + 250 mV vs. OCP	1,27 cm Durchmesser, 1,5 cm Dicke
Dambatta et al.	2015	Pures Zn, pures Mg, Zn-3Mg	SBF	OCP, PDP, EIS, Zellkulturtests, EDS	OCP 300 sec 2 mV/s -0,2 bis +0,7 V vs. OCP	15 mm Durchmesser, 120 mm Länge
Zhang et al.	2010	Mg-6Zn	SBF (in vitro) In vivo in Kaninchen	PDP, EIS, Zellkulturtests	1 mV/s	Durchmesser 11,3 mm (Messfläche 1 cm <sup>2</sup> )
Rosalbino et al.	2010	Mg-2Zn-0.2X (X=Ca,Mn, Si)	Ringerlösung	SEM, EDX, Immersionstest, PDP, EIS	0,5 mV/s, -2000 bis + 1000 mV vs. SCE	0,8 cm Durchmesser (Messfläche 0,25 cm <sup>2</sup> )
Li et al.	2015	Zn-1X (X=Mg, Ca, Sr)	Hanks Solution (in vitro) C57BL/6 Mäuse (in vivo)	ICP-AES, Immersionstest; OCP	OCP 7200 sec PDP 1 mV/s	10x10x1,5 mm <sup>3</sup> (Messfläche 0,385 cm <sup>2</sup> )
Cheng et al.	2013	Pures Fe, Mn, Mg, Zn, W	Hanks solution	ICP-AES, SEM, Immersionstest, Zellkulturtests, OCP, PDP		10x10x1,5 mm Plättchen
Hermawan et al.	2010	Fe-20Mn, Fe-25Mn, Fe-30Mn, Fe-35Mn	Hanks solution	Immersionstest, PDP, ICP-MS, SEM	0,166 mV/s +-0,25 V	1 cm <sup>2</sup>
Obayi et al.	2016	Pures Fe (Einfluss Vorbehandlung auf Krongrößen)	Hanks solution	Immersionstest (stat.), PDP	0,166 mV/s -1000 mV bis - 250 mV	0,16 cm <sup>2</sup>
Moravej et al.	2010	E- Fe, CTT-Fe, 316L SS	Hanks solution	Immersionstest (stat./dyn), SEM, XRD, Zellkulturtest		20x10 mm <sup>2</sup>
Moravej et al.	2010	E-Fe, CTT-Fe, 316L SS	Hanks solution	SEM, PDP	0,166 mV/s -1 bis -0,5 V	
Mouzou et al.	2016	Fe-20Mn-1.2C	Hanks solution (commerziell+ mod.), DPBS+ Albumin	XRD, EDS, stat. Degradationstest		
Zhang et al.	2010	Pures Fe	Hanks solution	OCP (bis 3600 sec), PDP, Immersionstest, Prothrombin-Zeit	0,5 mV/s	1 cm <sup>2</sup>

### **3. Problem- und Zielstellung**

Um Zink und Eisen als degradierbare Biomaterialien in vivo einsetzen zu können, muss ihr Degradationsverhalten in vitro analysiert werden. Zur Bewertung des Degradationsverhaltens eignet sich die elektrochemische Messmethode mit dem Mini-Cell-System.

Ziel dieser Arbeit ist die Erstellung eines reproduzierbaren Arbeitsprotokolls, welches Aufschluss über das Korrosionsverhalten von Zink und Eisen in vitro gibt.

Die elektrochemische Messmethode allein ist in ihrer Aussagefähigkeit nur begrenzt. Aus diesem Grund soll neben der Entwicklung eines Arbeitsprotokolls auch die Verlässlichkeit der elektrochemischen Messmethode mit Hilfe zweier unabhängiger Methoden überprüft werden. Anhand der optischen Oberflächenanalyse mit dem Alicona IF sowie der Elektrolytanalyse mit der ICP-MS soll es möglich sein, die elektrochemische Messmethode zu qualifizieren.

## 4. Material und Methode

### 4.1 Proben

Es wurden folgende Materialien untersucht:

1. Drei Zinkproben
  - Zink pur (Zn pur) (Massachusetts Inst. Tech.)
  - Zink alloy (Zn alloy) (Massachusetts Inst. Tech.)
  - Zink Folie (Zn Folie) (ALFA AESAR, Zn 99,99985%)
2. Eine Eisenprobe und eine Eisenlegierung
  - Reines Eisen (Fe) (Laval University, Quebec)
  - Fe-Mn-C Legierung (TFe) (Laval University, Quebec)
3. Zwei Stahlproben
  - elektropolierter 316 SS (stainless steel) (EP) (Laval University, Quebec)
  - mit Sauerstoff plasmierter 316 SS (stainless steel) (PO) (Laval University, Quebec)

Die Bestandteile der Proben wurden vor den elektrochemischen Messungen mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX-Analyse, siehe Kapitel 4.4.3) bestimmt (*Tabelle 5, Tabelle 6*). Für Zink sind die gesamten Bestandteile aufgelistet, da sich für alle drei Proben die reinen Legierungselemente auf Zink mit 100 Mas% (Masseprozent) beschränken. Für die Eisen- und Stahlproben hingegen wurden nur die Legierungselemente dargestellt.

Die Zinkproben wurden vor den Messungen mit Siliziumcarbid (SiC)-Schleifpapier mit 800, 1200, 2500 und 4000er Körnung poliert. Die Oberflächen der Eisen- und Stahlproben waren bereits vorbehandelt. Um die Oberflächenrauheit der Proben vergleichen zu können, wurde von allen Oberflächen der Oberflächenrauheitswert Sa mit Hilfe des Alicona IF (siehe Kapitel 4.4.2 zur Beschreibung dieser Methode) bestimmt (*Tabelle 34*). Auf allen Proben wurden mehrere Messungen mit unterschiedlichen Analyten durchgeführt. Vor jeder einzelnen Messung wurden die Oberflächen mit Ethanol (99,96%) gereinigt.

Tabelle 5 EDX-Analysen der Zinkproben vor Beginn der Messungen, gesamte Bestandteile; in Mas%

Alle Bestandteile						
	Zn pur		Zn alloy		Zn Folie	
	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.	Mittelwert	Standardabw.
Zn	79,23	2,42	72,48	8,35	77,88	7,79
C	13,73	2,24	20,30	7,77	19,09	5,68
O	3,67	1,12	4,39	1,20	3,40	0,40
P	3,10	0,42	2,82	0,53	2,65	0,45
Si	1,66					

Tabelle 6 EDX-Analysen der Eisen- und Stahlproben vor Beginn der Messungen, nur Legierungselemente; in Mas%

Legierungselemente								
	Fe		TFe		EP		PO	
	Mittelwert	Standardaw.	Mittelwert	Standardaw.	Mittelwert	Standardaw.	Mittelwert	Standardaw.
Fe	94,36	1,25	70,47	6,96	60,66	2,80	61,30	1,56
Mn	-	-	26,75	6,97	1,51	0,24	1,48	0,36
Cr	-	-	2,78	1,33	23,55	1,04	22,52	1,82
Mo	-	-	-	-	3,34	0,34	3,18	0,46
Ni	-	-	-	-	10,94	1,99	11,51	0,76
C	5,64	1,25	-	-	-	-	-	-
Si	-	-	-	-	-	-	-	-
O	-	-	-	-	-	-	-	-
Cl	-	-	-	-	-	-	-	-

## 4.2 Arbeitsprotokoll

Das Arbeitsprotokoll gliedert sich in die elektrochemische Charakterisierung der Probe, die Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit sowie die Analyse des Elektrolyten auf dessen Bestandteile (Abbildung 2). Die elektrochemischen Messungen wurden mit drei Elektrolyten bei Raumtemperatur durchgeführt:

- Ringerlösung pH 1
- Ringerlösung pH 7,4
- BME

(Ringer Fresenius Spüllösung; 1 Liter enthält: Natriumchlorid 8,6 g; Kaliumchlorid 0,3 g; Calciumchlorid 2H<sub>2</sub>O 0,33 g; Zellkulturmedium: BME-EARLE von BIOCHROM AG, (w 2.2 g/l NaHCO<sub>3</sub>; w/o L-Glutamine).

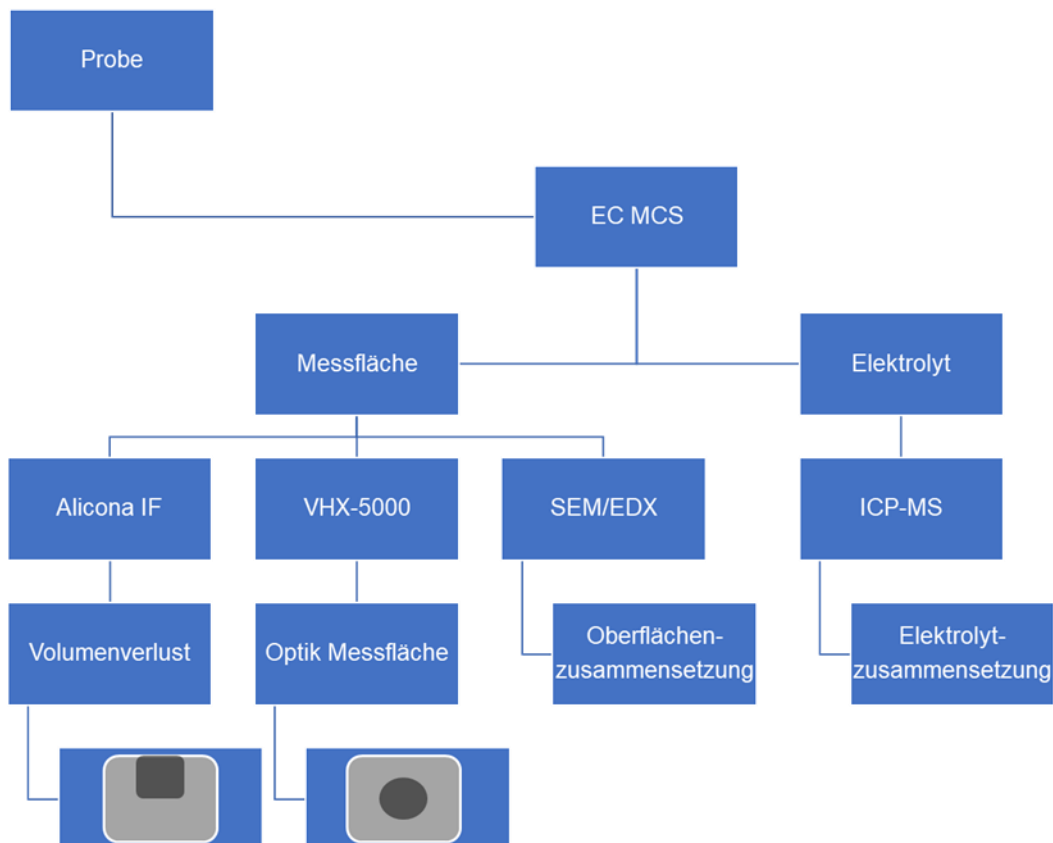


Abbildung 2 schematischer Überblick über das Arbeitsprotokoll

### 4.3 Elektrochemische Charakterisierung mit Hilfe des Mini-Cell-Systems

Die elektrochemische Charakterisierung der Proben wurde mit Hilfe des Mini-Cell-Systems (MCS) durchgeführt. Das verwendete MCS ist ein drei-Elektroden-System, bestehend aus der Referenzelektrode (RE: gesättigte Kalomelektrode SCE), der Gegenelektrode (GE: Platindraht) und der Arbeitselektrode (AE) (*Abbildung 3*). Im Kopf befinden sich die RE und GE. Im Körper befindet sich der Elektrolyt. Die sich anschließende Spitze dient der Aufnahme und Abgabe des Elektrolyten und steht im Kontakt mit der Arbeitselektrode. [22]

Die Größe der Messfläche ist durch die Größe der Messspitze vorgegeben und beträgt 0,004 cm<sup>2</sup> bis 0,008 cm<sup>2</sup>. Nach jeder Messung wurde die Messfläche mit Hilfe des VHX-5000 bestimmt. Das gesamte MCS wird in einer Halterung montiert, die mit einem variablen Objektisch versehen ist. Auf dem Objektisch wird die Probe fixiert und mit der Arbeitselektrode verbunden.

Das System reagiert sehr empfindlich auf Bewegungen und Schwingungen. Deswegen kam es bei den ersten Messungen vereinzelt zu Flüssigkeitsverlusten zwischen der Probe und der Messspitze, wodurch die Größe der Messfläche beeinflusst wurde. Dieses Problem konnte durch die Montage eines von oben auf den Kopf fixierenden Gewichts gelöst werden (*Abbildung 3*). Bei den Messungen in Ringerlösung pH 1 kam es durch die starke Entwicklung von Gasblasen, Wasserstoff, zum Kontaktabbruch zwischen Arbeits- und Referenz-/Gegenelektrode. Zur Fortsetzung der Messung musste der Objektisch leicht nach unten reguliert werden, um die Gasblasen manuell zu entfernen.

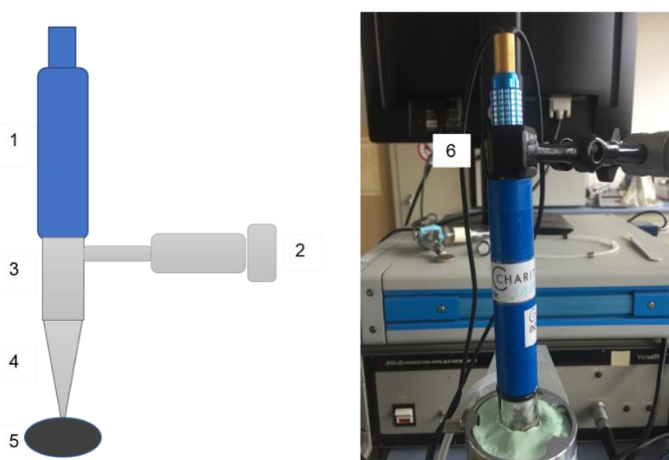


Abbildung 3 Links: schematischer Aufbau des Mini-Cell-Systems ([22] teilweise modifiziert); rechts: Montage des MCS: 1 Kopf, 2 Spritze, 3 Körper, 4 Spitze, 5 Probe, 6 Fixierung MCS



Die elektrochemischen Messungen wurden mit einem Potentiostaten (Model SI 1286, Schlumberger, Farnborough, England) und mit Hilfe des CorrWare Programmes (Scribner Associates Inc., North Carolina, USA) durchgeführt und anschließend mit den Programmen CorrView Version 3.5a (Scribner Associates Inc., North Carolina, USA) und OriginPro Version 7.5 (OriginLabCorporation, Northampton, USA) ausgewertet.

Die erste elektrochemische Messung war die Bestimmung des Ruhepotentials ( $E_{OCP}$ ). Der Verlauf des Ruhepotentials gibt das sich an der Messoberfläche eingestellte Gleichgewichtspotential wieder, das beim Kontakt der Probenoberfläche mit dem Elektrolyten entsteht [48]. Es bildet sich eine elektrochemische Doppelschicht an der Metalloberfläche aus [22]. Je nach Verlauf der Potential-Zeit-Kurve kann den einzelnen Proben ein charakteristisches Profil zugeordnet werden [22].

Mit Hilfe der Nernst'schen Gleichung (*Formel (4)*) kann die im Grenzbereich der Oberfläche befindliche Metallionenkonzentration errechnet werden. Erreicht das Ruhepotential den Wert des Standardpotentials  $E^0$  ( $E^0$  entspricht der messbaren Spannung zwischen einer Normalwasserstoffelektrode und der Halbzelle eines Redoxpaares; Maß für Oxidations-/Reduktionskraft eines Redoxpaares [49]), so befindet sich dort eine Konzentration von 1 mol/l freier Metallionen. [48]

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} * \lg\left[\frac{c_{ox}}{c_{red}}\right] \quad (4)$$

nach [48].

Das Ruhepotential wurde anfänglich mit einer Dauer von 7200 sec gemessen. Bei weiteren Messungen wurde die Dauer der Messung bis zur Einstellung einer stabilen  $E_{OCP}$ -t-Kurve angepasst.

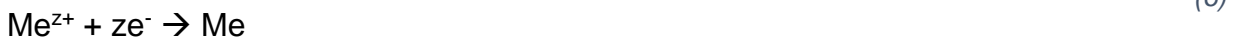
Im Anschluss erfolgten zwei zykl voltametrische Messungen. Hierbei wird die Messoberfläche in vorher definiertem Maß in anodische und kathodische Richtung durch eine angelegte Spannung provoziert. Als Reaktion auf das Anlegen einer Spannung wird Strom an der Messoberfläche produziert, der messbar ist.

Ziel ist es, aus dem Verlauf der Strom-Spannungs-Kurven (I-E-Kurven beziehungsweise I<sub>g</sub>I-E-Kurven) eine Aussage über das Degradationsverhalten der Probe machen zu können. Die Interpretation der I-E-Kurven gibt Auskunft über das elektrochemische Verhalten der Proben. Bezogen auf die Messfläche kann die Interaktion zwischen Probe und Elektrolyt analysiert werden. [22]

**Oxidation (anodisch):**



**Reduktion (kathodisch):**



**Weitere kathodische Reaktionsmöglichkeiten**



[22].

Bei Oxidation, also Belastung in anodischer Richtung entstehen Metallionen und Elektronen an der Messfläche (*Formel (5)*). Während die Kationen in Lösung gehen (Auflösung des Metalls), verbleiben die Elektronen im Metall: die Oberfläche ist elektrisch negativ geladen. Dadurch können positiv geladenen Teilchen aus der Umgebung (Elektrolyt) oder die Kationen des Metalls selbst an die Oberfläche angezogen werden und bewirken die Ausbildung einer Oxidations- beziehungsweise Passivierungsschicht.

[22]

Läuft die Polarisierung in kathodische Richtung, so kommt es zur Reduktionsreaktion. Die Elektronen des Metalls können in einer sauren Umgebung mit Wasserstoffionen reagieren und bilden Wasserstoff. Ebenso können die Elektronen in neutraler Umgebung mit Wasser und Sauerstoff reagieren und so Hydroxidionen ausbilden. Diese können mit den Metallionen ( $\text{Me}^{z+}$ ) schwer lösliche Korrosionsprodukte bilden. (*Formel (6), (7), (8), (9)*) [22]

Der Übergang zwischen anodischem und kathodischem Bereich wird als Gleichgewichtspotential bezeichnet, hier ist kein Strom messbar. Bei reinen Metallen ist das Gleichgewichtspotential identisch mit dem Ruhepotential (Nullstrompotential). Allerdings stellt sich bei Legierungen und einigen reinen Metallen ein Mischpotential ein - hier liegt das Ruhepotential zwischen den Schnittpunkten der Gleichgewichtspotentiale.

[22]

Ein einzelner Scan gliedert sich in einen aktiven, passiven und transpassiven Bereich (*Abbildung 4*). Der aktive Bereich beschreibt freiwillig ablaufende Reaktionen und liegt im Bereich des Nullstrompotentials. Der Anstieg der Igl-E-Kurve beschreibt in diesem Bereich den Polarisationswiderstand  $R_p$ . Mit Hilfe des Polarisationswiderstandes kann die

Austauschstromdichte  $i_0$  bestimmt werden. Hierfür wird ein Potentialbereich von  $\pm 20$  mV um das Nullstrompotential definiert. [22]

Der passive Bereich beschreibt die Bildung einer schützenden Passivierungsschicht, die Leitfähigkeit der Messoberfläche ist dadurch geringer. [22]

Der transpassive Abschnitt ist der Bereich, in dem die Oxidschicht keine schützende Wirkung mehr zeigt. Hier kann die Stabilität der Oxidschicht analysiert werden. Nicht bei jedem Metall müssen alle drei Bereiche auftreten. Sie charakterisieren also auch das spezifische Degradationsverhalten der Metalle, woraus unterschiedliche Eigenschaften resultieren. [22]

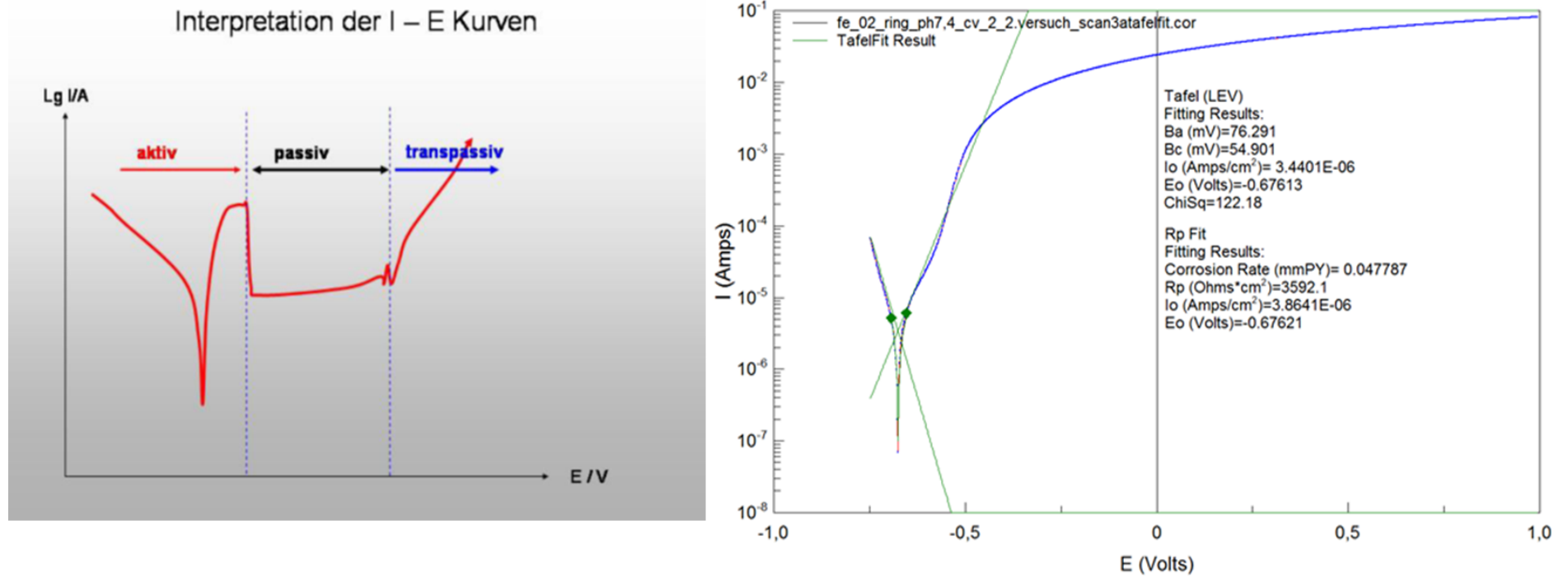


Abbildung 4 Darstellung einer Igl-E-Kurve während der zykelvoltametrischen Messung; links: schematischer Verlauf; [22]; rechts: Igl-E-Kurve des dritten Scans während der anodischen Belastung von Eisen in Ringerlösung pH 7,4 mit Parametern der Auswertung in CorrView mit Tafel (LEV) und Rp Fit

Der kurze Zyklus (CV 1) wurde mit  $\pm 500$  mV versus OCP eingestellt. Der lange Zyklus (CV 2) wurde bei den Stahl- und Eisenproben von -0,75 mV bis +1 mV vs. Ref. (SCE) gemessen. Für die Zinkproben wurde erst ein langer Zyklus definiert, der ebenfalls zwischen -0,75 mV bis +1 mV gemessen wurde, allerdings wurde dieser in kathodischer Richtung in weiteren Messungen auf -1,25 mV verlängert. In beiden Zyklen wurden fünf Scans mit einer Geschwindigkeit von 10 mV/s gemessen.

Mit Hilfe des Programms CorrView wurden im Anschluss die zykelvoltametrischen Messungen ausgewertet. Hierfür wurden alle Zyklen in ihre Scans aufgegliedert. Für die anodischen Scans (beschriftet als Scan<sub>na</sub>, n=1-5) wurden die Austauschstromdichte  $i_0$  und die Korrosionsgeschwindigkeit CR bestimmt. Diese können unter Angabe der Fläche, der Dichte, des Äquivalentgewichts (*Tabelle 7* in Kapitel 4.4.3) und des Stern-Geary-Coeffizienten mit Hilfe des Tafel-LEV und Rp-Fit berechnet werden. [22]

Zudem lässt sich die Ladungsmenge Q ermitteln, die während der Messung geflossen ist. Mit den so bestimmten Austauschstromdichten  $i_0$  und Ladungsmengen Q können im Anschluss an die Messungen weitere Berechnungen und Auswertungen erfolgen. Diese dienen der Vergleichbarkeit und Bewertung der elektrochemischen Messergebnisse und werden im Kapitel 4.6 genauer beschrieben.

## 4.4 Oberflächenanalyse

### 4.4.1. Digitalmikroskop VHX-5000 Keyence

Das Digitalmikroskop VHX-5000 (Fa. Keyence Deutschland GmbH) (*Abbildung 5*) ist ein System für 3D-Visualisierungen sowie für Bilder mit hoher Tiefenschärfe. Um dies zu erreichen, wird mit einer LED-Lichtquelle gearbeitet. Die Vergrößerungen liegen zwischen 0,1fach bis 5000fach bezogen auf einen 15 Zoll Bildschirm abhängig von dem gewählten Objektiv. In dieser Arbeit wurde mit Vergrößerungen von 30fach bis 1000fach gearbeitet. Das Mikroskop bietet die Möglichkeit Messungen in einem 2D Bild und Messungen in einer 3D-Visualisierung durchzuführen. [50, 51]

Zur Berechnung der Korrosionsgeschwindigkeiten und Stromdichten mit CorrView wird die Fläche des Messflecks benötigt, die der verwendeten Pipettenspitze entspricht. Diese beträgt im Durchschnitt  $0,005 \text{ cm}^2$  [22]. Bei der Bild-Auswertung der Korrosionsfläche sind aufgrund der Gestaltung der Messspitze eine Innen- und Außenfläche abgebildet. Für die Berechnungen wurde die innere Fläche verwendet. Um die Berechnungen möglichst genau durchführen zu können, wurde jede Messfläche im VHX-5000 bestimmt und kontrolliert. Da sich die Probenoberflächen von PO und EP während der elektrochemischen Belastung nicht veränderten, wurde für diese Berechnung eine Fläche von  $0,005 \text{ cm}^2$  gewählt.

### 4.4.2. Alicona InfiniteFocus

Im Anschluss wurden weitere Aufnahmen der Messflächen mit Hilfe des InfiniteFocus-Systems der Firma Alicona gemacht (Österreich; *Abbildung 5*). Das Alicona IF ist ein Mikroskop, das auf der Grundlage der Fokus-Variation arbeitet. Im Gegensatz zum VHX-5000 arbeitet das Alicona IF mit einer geringen Schärfentiefe. [52]

*„InfiniteFocus basiert auf dem Prinzip der Fokus-Variation. Die geringe Schärfentiefe der Optik wird benutzt, um die Tiefeninformation einer Oberfläche zu extrahieren. Dazu wird die Änderung, also die Variation der Schärfe abhängig von der Topographie der Oberfläche relativ zum Abstand der Optik gemessen.“* [52]

Mit Hilfe des Alicona IF können präzise 3D-Oberflächenanalysen und Rauheitsmessungen erstellt werden [52]. Zur Auswertung dieser Methoden wurde die Software IFM 3.5.1.5 x64 verwendet.

Das Volumen der Messflächen, welches durch die elektrochemische Degradation aufgelöst wurde, lässt sich mit Hilfe des Messmoduls „Volumenmessung“ bestimmen. Dazu war eine Anpassung der Referenzebene mit Hilfe des Moduls „Automatisch/robust“ notwendig. Mit dieser Einstellung wird eine Referenzebene gewählt, die die unbelastete Oberfläche repräsentiert. Aus der Volumenmessung gehen drei Werte hervor: „Volumen über und unter der Isofläche“ sowie das „Projektionsvolumen“. Mit den Werten des Volumens unter der Isofläche wurde das Volumen unter der Projektionsebene (Referenzebene) ermittelt, das durch Korrosion aufgelöst wurde.

Um eine Auswertung der Volumina mit Hilfe des Alicona IF möglichst exakt durchführen zu können, müssen die Oberflächen gleichmäßig sein. Der Grund hierfür ist, dass das Alicona IF mit einem senkrecht einfallenden Lichtstrahl arbeitet, mit dem „unter sich gehende Bereiche“ nicht abgetastet beziehungsweise abgebildet werden können. [52]

Mit Hilfe des Volumens kann der Masseverlust  $\Delta m^{\text{Alicona}}$  berechnet werden (siehe Kapitel 4.6 und Kapitel 4.6.3). Der Masseverlust  $\Delta m$  kann wiederum zur Bestimmung der Ladungsmenge  $Q^{\text{Alicona}}$  verwendet werden. Hierfür werden das genannte Volumen und die Dichte der Legierung in folgende Gleichung eingesetzt:

$$m = V * \rho \tag{10}$$

[53].

Mit Hilfe der Rauheit  $S_a$  kann die Ebenheit der Oberfläche analysiert werden. Der  $S_a$ -Wert ist definiert als arithmetischer Mittelwert der Profilordinaten. Diese Rauheitskenngröße wird aus einer definierten Fläche ermittelt. [52]

Für die Rauheitsmessung wurde ebenfalls die Einstellung „Automatisch/robust“ zur Definition der Referenzebene gewählt. Im Alicona IF lässt sich der  $S_a$ -Wert über das Modul „Flächentexturmessung“ bestimmen.

Von den Zink- und Eisenproben wurde die mittlere Flächenrauheit  $S_a$  bestimmt (Tabelle 34). Von den Stahlproben konnte kein  $S_a$ -Wert aufgrund ihrer Oberflächenbeschaffenheit ermittelt werden.

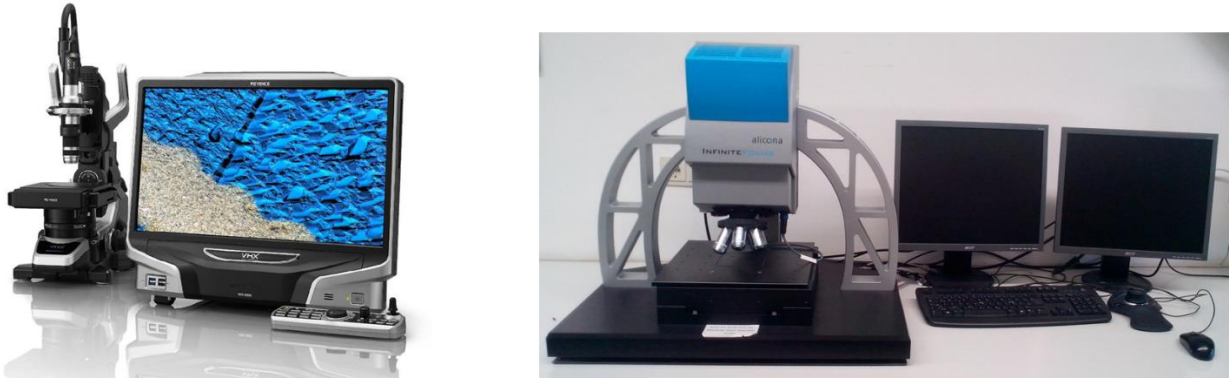


Abbildung 5 Links: Digitalmikroskop VHX-5000 (Fa. Keyence Deutschland GmbH) [52]; rechts: Infinite Focus der Firma Alicona [Arbeitsplatz in der Charité, Foto: Mona Sütel]

#### 4.4.3. Energiedispersive Röntgenspektroskopie mit dem Rasterelektronenmikroskop

Neben den optischen Aufnahmen mit Hilfe des VHX-5000 und des Alicona IF wurden Messungen am Rasterelektronenmikroskop (MaXim 2040S Cam Scan Electron Optics Ltd, Cambridge, England) durchgeführt. Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX-Analyse) wurde die Elementzusammensetzung der Probe bestimmt.

Durch die Wechselwirkung eines Elektronenstrahls, der auf eine Probe gerichtet wird und in diese eindringt, kommt es neben der Bildung von Sekundärelektronen auch zur Anregung von Elektronen in höhere Energie-Niveaus. Die Auflösung des angeregten Zustandes führt zur Bildung der charakteristischen Röntgenstrahlung. Diese wird mit Hilfe eines Halbleiterdetektors analysiert. Als Ergebnis entsteht ein energieabhängiges Linienspektrum, welches Aufschluss über die Elemente der Messoberfläche liefern kann. [54]

Vor der elektrochemischen Belastung wurde die Elementzusammensetzung der Proben mit der EDX-Analyse bestimmt (Tabelle 5, Tabelle 6).

Zudem sind exemplarisch Aufnahmen der Messflächen nach elektrochemischer Belastung angefertigt worden, sodass von jeder Probe rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Messungen in den drei Elektrolyten vorliegen. Für die Aufnahmen wurde der Rückstreuelektronen-Detektor verwendet. Mit Hilfe der Rückstreuelektronen wurde vermieden, dass nur die Oxidationsschichten abgebildet wurden. Die Aufnahmen wurden



mit Hilfe des EDX-Detektors Bruker X Flash 6130 Elementanalysen durchgeführt und mit dem Programm Bruker Esprit 2.0 (Bruker Corporation, Billerica Massachusetts, USA) ausgewertet. Zur Auswertung der Daten aus der elektrochemischen Messung mit CorrView und den Berechnungen der Ladungsmengen  $Q$  und Masseverluste  $\Delta m$  mit dem Faraday-Gesetz wurden die mittlere molare Masse  $m$  und das Äquivalentgewicht  $n$  verwendet. (Tabelle 7).

*Tabelle 7 Mittlere molare Masse  $M$  und Äquivalentgewicht  $n$  der einzelnen Proben; Zusammenstellung der mittleren Oxidationszahl  $z$  und der mittleren Dichte  $\rho$  ([55] teilweise modifiziert) zur Berechnung der Masseverluste  $\Delta m$  und der Ladungsmengen  $Q$  mit dem Faraday-Gesetz*

Probe	Mittlere molare Masse $M$ [g/mol]	Äquivalentgewicht $n$ [val]	Mittlere Oxidationszahl $z$	Mittlere Dichte $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]
Zink pur	65,39	32,695	2	7,14
Zink alloy	65,39	32,695	2	7,14
Zink Folie	65,39	32,695	2	7,14
Eisen	52,5	27,93	1,88	7,4
TFe	55,39	27,37	2,024	7,7
EP	57,03	23,88	2,388	7,95
PO	56,97	24,02	2,372	7,95

## 4.5 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma - ICP-MS

Im Anschluss an die elektrochemische Charakterisierung mit Hilfe des MCS wurden einzelne Elektrolyte von Messungen in Ringerlösung pH 7,4 zur Bestimmung der Zusammensetzung mit Hilfe der Methode der ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy) im Institut für medizinische Diagnostik MVZ GbR Berlin (IMD) untersucht. Hierbei wurde sich nur auf Messungen in Ringerlösung pH 7,4 bezogen, da mit BME die Analyse im Massenspektrometer durch dessen Lösungsbestandteile nicht möglich war und die elektrochemischen Messungen in Ringerlösung pH 1 aufgrund der Gasbläschenentstehung und der daraus folgenden Kontaktabbrüche die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse einschränkte.

Die Pipettenspitzen und Aufbewahrungsbehälter wurden mit 2%iger Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) gespült. Die Bestimmung des Elektrolytenvolumens wurde wie folgt durchgeführt:

1. zur elektrochemischen Messung wurden 3 ml Elektrolyt verwendet
2. Mit einem Milliliter wurde die Probeoberfläche nach der Messung nochmal überspült
3. Die Spitze des MCS wurde ebenfalls mit einem Milliliter gespült.

Insgesamt wurden dem IMD 5 ml Elektrolyt übermittelt. Die exakte Angabe des Volumens wurde mit dem Gewicht und der Dichte des Elektrolyten bestimmt. Der Elektrolyt wurde vor der ICP-MS im Verhältnis von 1:200 verdünnt und im Anschluss analysiert.

Das Massenspektrometer (*Abbildung 6*) ist wie folgt aufgebaut:

- Einlasssystem
- Ionenquelle
- Interface
- Massenspektrometer
- Detektor. [56]

Im Einlasssystem wird die flüssige Probe zerstäubt und die feinen Tropfen durch das eingeführte Gas (Argon) weiter zur Ionenquelle transportiert. Hier werden die Tröpfchen durch Argonplasma in Ionen überführt. Durch den Interface-Bereich (Druckausgleich) werden die Ionen in das Massenspektrometer überführt, wo sie nach ihrem

Masse-zu-Ladung-Verhältnis ( $m/z$ ) aufgetrennt und charakterisiert werden können. Am Detektor werden die Ionen registriert und die Ergebnisse an einen Computer weitergeleitet. [56]

Das Ergebnis der ICP-MS ist eine genaue Analyse der Elektrolytbestandteile. Mit Hilfe dieses Ergebnisses lässt sich der Masseverlust  $\Delta m^{\text{ICP-MS}}$  der Messfläche der Probe bestimmen und mit diesem auch die Ladungsmenge  $Q^{\text{ICP-MS}}$ . Hierfür wurden die Ergebnisse in  $\mu\text{g/l}$  einfach auf das Probenvolumen zurückgerechnet. Damit wurde die Masse  $m$  ermittelt, die dem Masseverlust  $\Delta m^{\text{ICP-MS}}$  entspricht.

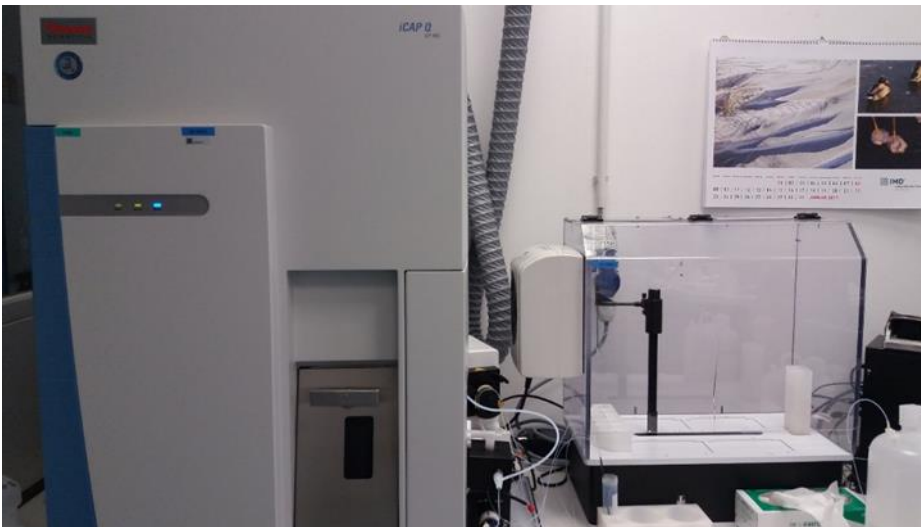
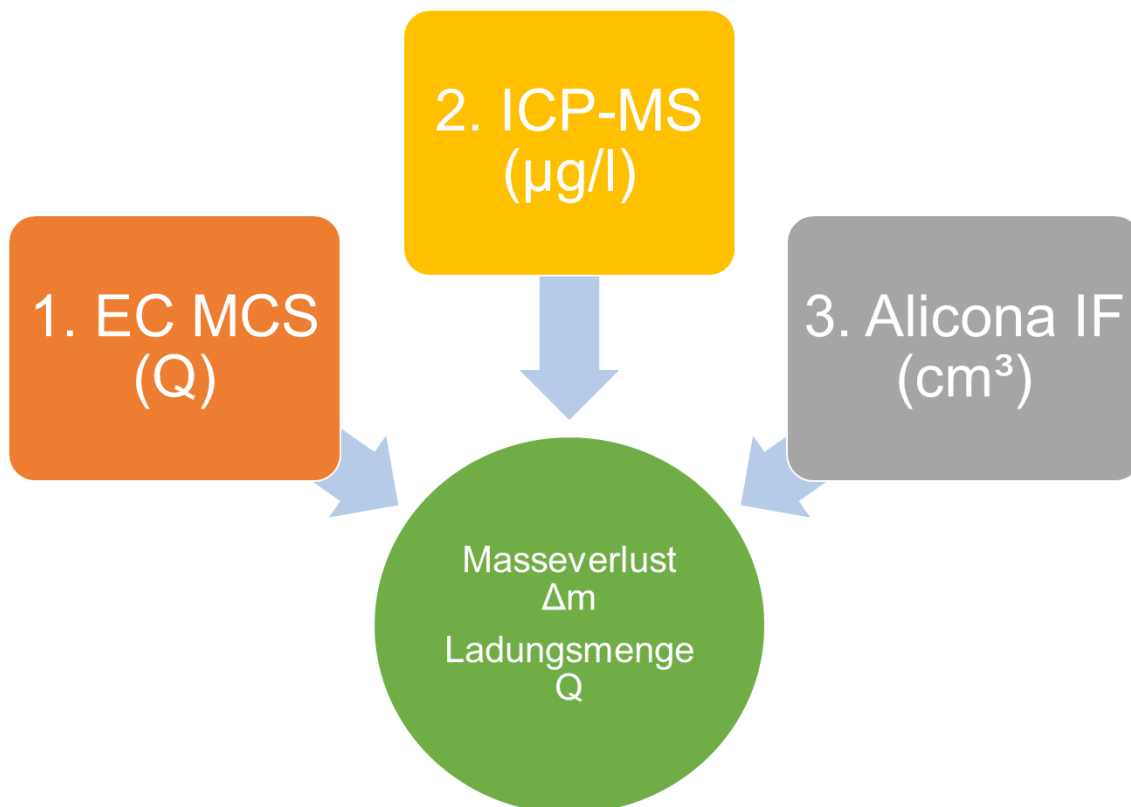


Abbildung 6 Arbeitsplatz für die Elektrolytanalyse ICP-MS mit dem iCAP Qc (Fa. Thermofischer) im Institut für medizinische Diagnostik MVZ GbR Berlin (IMD) [Foto: Mona Sütel]

## 4.6 Qualifizierung der elektrochemischen Messmethode

Entsprechend der Aufgaben- und Zielstellung wird die Effektivität der mit Hilfe des MCS bestimmten Korrosionsgeschwindigkeit wie in *Abbildung 7* aus drei verschiedenen Perspektiven untersucht. Mit der elektrochemisch ermittelten Ladungsmenge  $Q$  kann auf unterschiedlichem Weg unter Zuhilfenahme des Faraday-Gesetzes ein Masseverlust  $\Delta m$  errechnet werden, siehe Kapitel 4.6.1. Dieser entspricht der Masse der Probe, die durch die Degradation/Korrosion während der Messung aufgelöst wurde. Da das verwendete Messsystem eine geschlossene Einheit ist, sollte es möglich sein, den Masseverlust mit zwei unabhängigen Messmethoden, der Ermittlung der in Lösung gegangenen Metallionen mit der ICP-MS und der Volumenbestimmung der Messoberfläche mit dem Alicona IF, zu bestimmen. Eine weitere Vergleichsvariable stellt die Ladungsmenge  $Q$  dar, die mit Hilfe der durch die ICP-MS und das Alicona IF ermittelten Masseverluste  $\Delta m$  berechnet werden kann, siehe Kapitel 4.6.2 und 4.6.3.



*Abbildung 7* Schema der unabhängigen Messmethoden zur Bestimmung des Masseverlusts  $\Delta m$  und der Ladungsmenge  $Q$  mit Hilfe der elektrochemischen Messung (EC MCS), Lösungsanalytik mit der ICP-MS und Volumenbestimmung mit dem Alicona IF

#### 4.6.1. Elektrochemische Bestimmung des Masseverlusts $\Delta m^{EC \text{ MCS}}$ und der Ladungsmenge $Q^{EC \text{ MCS}}$

Der Masseverlust  $\Delta m$  entspricht der Masse der Probe, die durch die Korrosion während der Messung aufgelöst wurde. Diese Größe lässt sich für die Elektrochemie mit Hilfe einer Umstellung des Faraday-Gesetzes berechnen (*Formel (11), (12), (13), (14)*) :

$$i * t = n * z * F \quad (11)$$

$$n = \frac{m}{M} \quad (12)$$

$$m = \frac{i * t * M}{z * F} \quad (13)$$

$$Q = i * t = \frac{z * F * m}{M} \quad (14)$$

i	Strom [A]
t	Zeit [s]
Q	Ladung [As]
n	Stoffmenge [mol]
z	Oxidationszahl
F	Faradaykonstante 96485,332 [As/mol]
m	Masse [g]
M	Molare Masse [g/mol]

[22].

Die Auswertung wurde in dieser Arbeit über die im CorrView bestimmte Ladungsmenge  $Q^{EC \text{ MCS}}$  durchgeführt. Hierbei sind unterschiedliche Berechnungswege möglich, da die Ladungen entweder für jeden Zyklus einzeln oder für die gesamten Zyklen verwendet werden können:

- Ladungsmenge Q aus CV 1
- Ladungsmenge Q aus CV 2
- Ladungsmenge Q aus  $\Sigma$  CV 1 und CV 2.

Die zur Berechnung verwendeten Oxidationszahlen und molaren Massen sind in *Tabelle 7* dargestellt und wurden für alle aufgeführten Berechnungswege verwendet.

Neben den oben beschriebenen Wegen der Masseverlustberechnungen kann auch die während der jeweiligen Messung geflossene Ladungsmenge  $Q^{EC \text{ MCS}}$  allein zur Überprüfung der Verlässlichkeit der elektrochemischen Ergebnisse als

Vergleichsparameter verwendet werden. Diese wird im Verlauf mit den Ergebnissen aus der ICP-MS und Alicona IF verglichen.

#### 4.6.2. Bestimmung des Masseverlusts $\Delta m^{\text{ICP-MS}}$ und der Ladungsmenge $Q^{\text{ICP-MS}}$ mit der ICP-MS

Mit der ICP-MS ist die Bestimmung der durch Korrosion in Lösung gegangenen Metallionen möglich (Abbildung 8). Durch Ermittlung der Konzentration der Metallionen in  $\mu\text{g/l}$  lässt sich der Masseverlust  $\Delta m^{\text{ICP-MS}}$  in  $\mu\text{g}$ , durch Umrechnung mit Hilfe des zur Messung verwendeten Elektrolytvolumens, bestimmen.

$x \mu\text{g/l} \cdot l \rightarrow x \mu\text{g}$  bzw.  $x \text{g}$

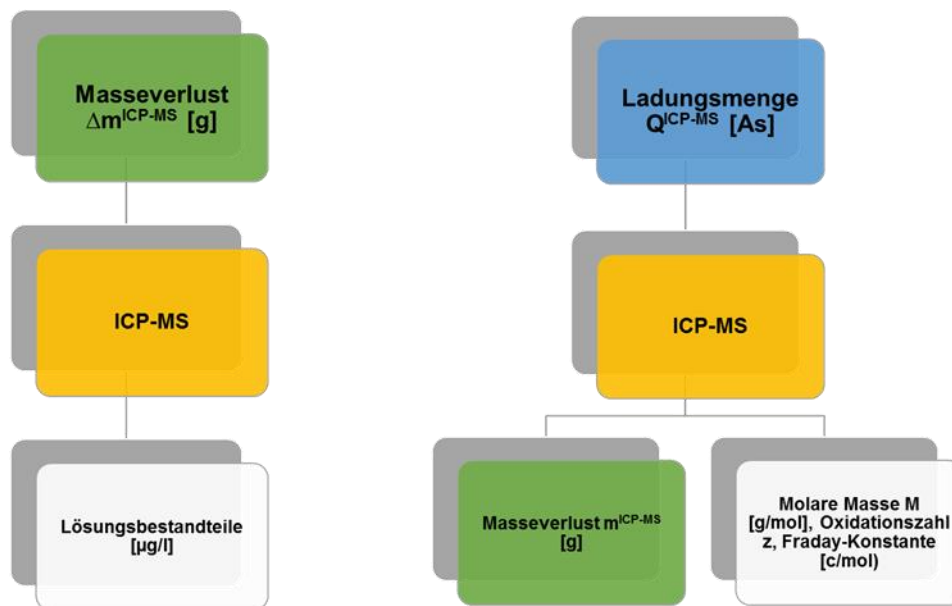


Abbildung 8 Links: Schema zur Möglichkeit der Ermittlung des Masseverlusts  $\Delta m^{\text{ICP-MS}}$  [g] mit Hilfe der in der ICP-MS ermittelten Lösungsbestandteile [ $\mu\text{g/l}$ ]; rechts: Schema zur Ermittlung der Ladungsmenge  $Q^{\text{ICP-MS}}$  mit Hilfe des Masseverlusts  $\Delta m^{\text{ICP-MS}}$

Unter Zuhilfenahme des ermittelten Masseverlusts kann über das Faraday-Gesetz die Ladungsmenge  $Q^{\text{ICP-MS}}$  bestimmt werden. Zur Berechnung werden die molare Masse  $M$  und die Oxidationszahl  $z$  für die jeweilige Legierung sowie die Faraday-Konstante benötigt (*Abbildung 8*).

$$i * t = \frac{z * F * m}{M} \quad (15)$$

$i * t$	Ladung $Q$ [As]
$z$	Oxidationszahl
$F$	Faradaykonstante 96485,332 [As/mol]
$m$	Masse [g]
$M$	Molare Masse [g/mol]

[22].

#### 4.6.3. Bestimmung des Masseverlusts $\Delta m^{\text{Alicona}}$ und der Ladungsmenge $Q^{\text{Alicona}}$ mit dem Alicona IF

Wie bereits in Kapitel 4.4.2 beschrieben, besteht die Möglichkeit mit Hilfe des Alicona IF Volumina einer Messfläche zu bestimmen. Das „Volumen unter der Projektionsfläche“ beschreibt den Zustand einer Messfläche nach definierter elektrochemischer Belastung. Zur Berechnung des Masseverlusts  $\Delta m^{\text{Alicona}}$  lässt sich dieses Volumen mit der Dichte der jeweiligen Legierung multiplizieren (*Formel (10), (16), Abbildung 9*).

Grundlage hierfür ist die Überlegung, dass die definierte elektrochemische Belastung der Messoberfläche durch Anlegen einer Spannung in verschiedenen Umgebungen (Elektrolyten) ein Maß für die Korrosion beziehungsweise Auflösungsprozesse ist. Während der elektrochemischen Messung finden auf der durch die Pipettenspitze definierten Oberfläche Prozesse statt, die die Probenoberfläche verändern, indem sie diese auflösen oder eine Oxidschicht bilden. Das „Volumen unter der Projektionsebene“ entspricht somit dem Volumen des in Lösung gegangenen Metalls.

$$m = V * \rho \quad (16)$$

[53].

Unter Verwendung des Masseverlusts lässt sich für das Alicona IF die Ladungsmenge  $Q^{\text{Alicona}}$  mit Hilfe des Faraday-Gesetzes berechnen (Formel (15), Abbildung 9). Diese dient als weiterer Vergleichsparameter der Überprüfung der Verlässlichkeit der elektrochemisch bestimmten Ladungsmenge.

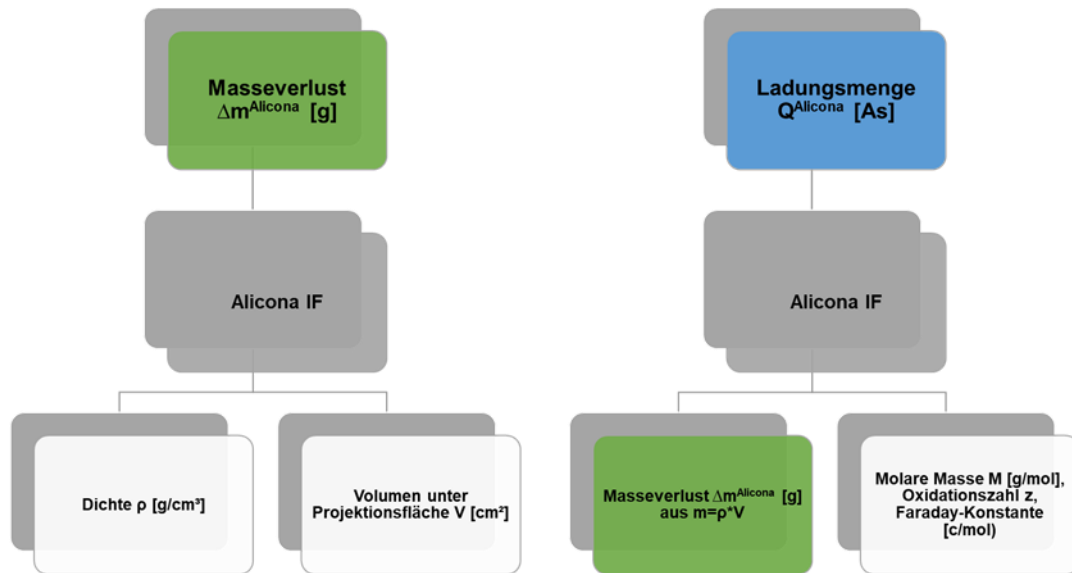


Abbildung 9 Links: Schema zur Möglichkeit der Ermittlung des Masseverlusts  $\Delta m^{\text{Alicona}}$  [g] mit Hilfe der Volumenbestimmung im Alicona IF; rechts: Schema zur Ermittlung der Ladungsmenge  $Q^{\text{Alicona}}$  mit Hilfe des Masseverlusts  $\Delta m^{\text{Alicona}}$



## 5. Ergebnisse

Die Ergebnisse werden anhand des in Kapitel 4.2 in *Abbildung 2* dargestellten Arbeitsprotokolls vorgestellt. Hierbei werden exemplarisch Messungen jeder Probe in Ringerlösung pH 7,4, BME und Ringerlösung pH 1 beschrieben.

Die Ergebnisse gliedern sich wie folgt:

- Ruhepotentialmessung
- Zyklovoltametrische Messungen: kurzer Zyklus CV 1, langer Zyklus CV 2
- Optische Messung mit dem Alicona IF und VHX-5000
- Optische Messung und EDX-Analyse mit dem REM
- Elektrolytanalyse mit der ICP-MS
- Vergleiche der Elektrochemie, der Volumenbestimmung und der ICP-MS anhand der Masseverlustberechnungen und Ladungen

### 5.1 Zink pur

#### 5.1.1 Ruhepotentialmessung

In *Abbildung 10* sind die Potential-Zeit-Kurven ( $E_{OCP-t}$ -Kurven) der Messungen von Zink pur in den drei Elektrolyten dargestellt. Es ist erkennbar, dass die  $E_{OCP-t}$ -Kurve bei pH 1 in anodische Richtung verschoben ist. In Ringerlösung pH 7,4 ändert sich der Verlauf der  $E_{OCP-t}$ -Kurve nach anfänglichem Anstieg in kathodische Richtung. Bei circa 1000 sec kreuzen sich die Kurven der Messungen in den Ringerlösungen und verlaufen danach nahezu parallel. Nach 7200 sec liegt das Ruhepotential in der Nähe des Standardpotentials von Zink ( $E = -0,774$  V vs. NHE;  $E = -1,0155$  V vs. SCE [22]).

In BME ändert sich der Verlauf der  $E_{OCP-t}$ -Kurve während der ersten 1000 sec in anodische Richtung und erreicht ein Maximum bei 1000 sec. Danach verschiebt sich die  $E_{OCP-t}$ -Kurve in kathodische Richtung um fast 0,1 V und stabilisiert sich erst bei 2500 sec. Nach circa 5000 sec ändert sich der Verlauf wieder in anodische Richtung. Insgesamt ist das Ruhepotential in BME deutlich kathodischer als in Ringerlösung und als das

## Ergebnisse

Standardpotential von Zink. In weiteren Messungen in BME stabilisiert sich das Ruhepotential in der Nähe des Standardpotentials.

Die Einstellung des Gleichgewichtspotentials von Zink pur erfolgt bei pH 1 schneller als bei pH 7,4 und in Ringerlösung schneller als in BME.

In *Tabelle 35* (Anhang) sind exemplarisch die Ruhepotentiale der verschiedenen Zinkproben zusammengefasst. Sie befinden sich im Bereich zwischen -1,00005 V und -1,1179 V. In *Tabelle 36* stehen vergleichend dazu die gemessenen Ruhepotentiale von Eisen, der Eisenlegierung und beider Stähle (EP und PO).

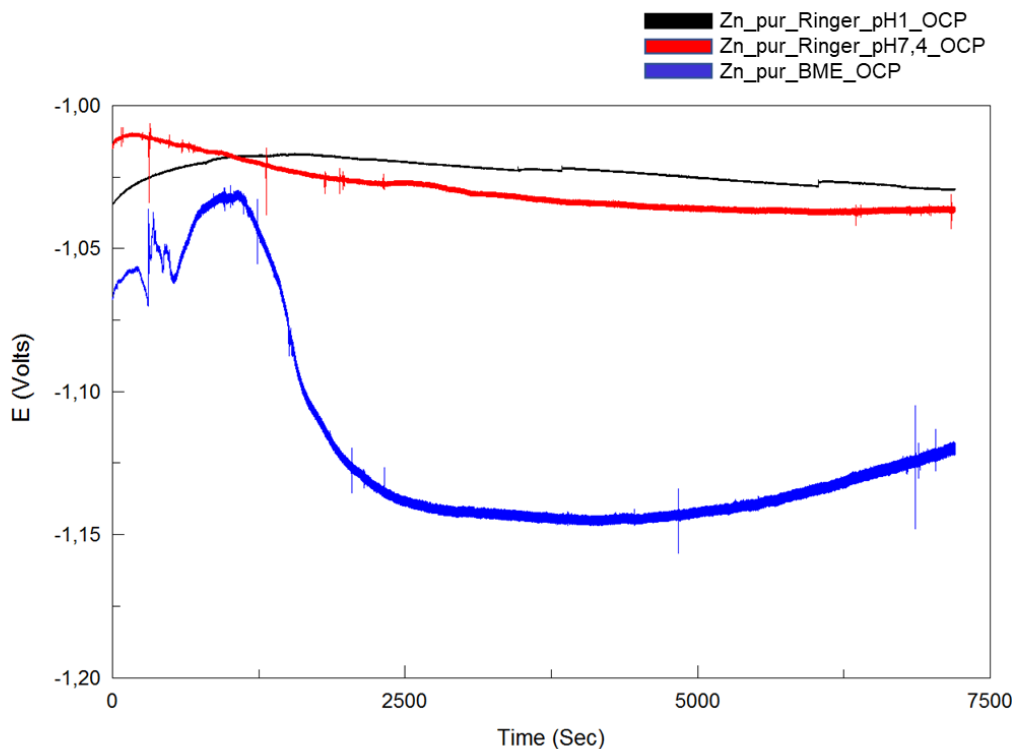


Abbildung 10  $E_{OCP}$ - $t$ -Kurven [V] von Zink pur in Ringerlösung pH 1 und pH 7,4 sowie in BME. Es zeigt sich eine deutliche Verschiebung der  $E_{OCP}$ - $t$ -Kurve in BME in kathodische Richtung

## 5.1.2 Zyklische Voltametrie

Die elektrochemischen Messergebnisse des kurzen und des langen Zyklus werden im Folgenden erklärt und sind in *Tabelle 37* bis *Tabelle 43* im Anhang zusammengefasst. Im Vergleich zu den Igl-E-Kurven, die in Kapitel 5.1.2.1 und 5.1.2.2 zu finden sind, sind in *Abbildung 49* im Anhang die I-E-Kurven sowie die Q-t-Kurven dargestellt.

### 5.1.2.1 Kurzer Zyklus – CV 1

Der erste Scan der zykl voltametrischen Messung startete nach Beendigung der Ruhepotentialbestimmung. In *Abbildung 11* wird deutlich, dass während des ersten Scans weniger Strom als während der folgenden Scans fließt. Dieses Verhalten zeigt sich bei allen Zinkproben in Ringerlösung pH 7,4 und BME. Das Nullstrompotential dieses Scans ist in kathodische Richtung vom Ruhepotential von Zink verschoben, was für eine verminderte Konzentration an freien  $Zn^{2+}$ -Ionen auf der Oberfläche spricht. Während der Scans 2-5 nähern sich die Nullstrompotentiale dem Ruhepotential an. In Abhängigkeit von der Zeit steigt die Stromdichte von Scan zu Scan. In anodischer Richtung laufen die einzelnen Scans sowohl auf dem Hin- als auch Rückweg annähernd parallel zwischen -0,75 V und -0,5 V. Im kathodischen Bereich der Messung zwischen -1,0 V und -1,5 V steigen die Igl-E-Kurven von Scan zu Scan an. Zur Bewertung der einzelnen Scans wurden diese im Anschluss mit Hilfe des CorrView Programmes ausgewertet. Hierbei wurden die Korrosionsgeschwindigkeit, die Ladung und die Austauschstromdichte für jeden einzelnen Scan ermittelt. Von Scan 1 bis Scan 5 steigt die Korrosionsgeschwindigkeit an. Dieses Verhalten spricht dafür, dass sich keine Passivierungsschicht bilden kann und Zink somit kontinuierlich aufgelöst wird. Bei pH 1 entstanden während der Messung in kathodischer Richtung Gasblasen. Diese Blasen, Wasserstoff, bedeckten die Messoberfläche vollständig, sodass der Kontakt zwischen den Elektroden abbrach. Um die Messung fortsetzen zu können, wurde der Objektisch leicht abgesenkt. So konnten die Bläschen entfernt und der Kontakt zwischen dem Elektrolyten und der Messfläche wiederhergestellt werden. Allerdings ließen sich aufgrund der Messabbrüche keine Korrosionsgeschwindigkeiten bei pH 1 bestimmen.

## Ergebnisse

Die Korrosionsgeschwindigkeiten der Messung in BME sind größer als in Ringerlösung pH 7,4.

## Ergebnisse

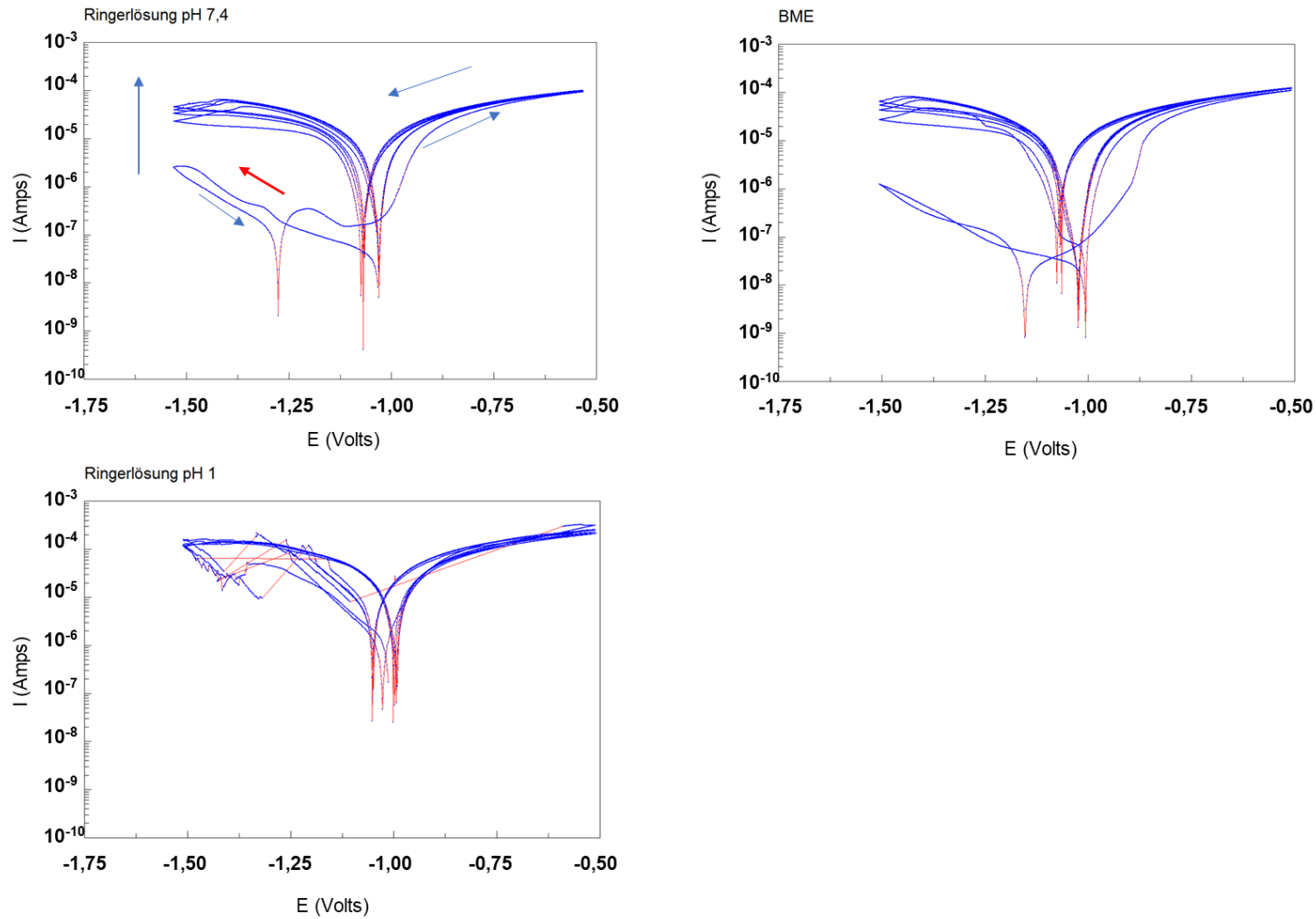


Abbildung 11 Kurzer Zyklus (CV 1): Strom-Spannungskurven ( $I$ - $E$ -Kurven) von Zink pur; oben links: in Ringerlösung pH 7,4; oben rechts: in BME und unten links: in Ringerlösung pH 1(korrigiert). In Ringerlösung pH 7,4 und BME zeigt sich zu Beginn der Messung eine Verschiebung des Nullstrompotentials in kathodische Richtung, was für eine verminderte Zinkkonzentration spricht

### 5.1.2.2 Langer Zyklus – CV 2

Im Anschluss an den kurzen Zyklus folgte der zeitlich längere Zyklus CV 2 mit einer stärkeren Belastung in anodische Richtung (-1,25 mV bis +1 mV vs. Ref.). Die Igl-E-Kurven der Scans 1-5 laufen ohne Irritation und steigen nur gering von Scan zu Scan an (*Abbildung 12*), was für ein reversibles Verhalten und reine Korrosionsprozesse spricht. Der Verlauf der Igl-E-Kurven zeigt deutlich die starke Aktivierung der Oxidation beziehungsweise des Auflösungsprozesses. Die Nullstrompotentiale ( $i=0$ ) liegen in der Nähe des Ruhepotentials. Die Korrosionsgeschwindigkeiten steigen während der Messung leicht an.

Somit kann auch hier davon ausgegangen werden, dass sich keine Passivierungsschicht während der Scans ausbildet. Bei pH 1 entsteht weniger Wasserstoff als im kurzen Zyklus, da die Messung im CV 2 in kathodische Richtung nur bis -1,25 mV durchgeführt wurde.

Auch im langen Zyklus sind die Korrosionsgeschwindigkeiten und Stromdichten in BME größer als in Ringerlösung pH 7,4. In Ringerlösung pH 1 sind die Korrosionsgeschwindigkeiten im Verhältnis zu den anderen Elektrolyten größer und steigen kaum mit der Zeit an. Sie gleichen den Ergebnissen der Messung in BME. Die gemessenen Ladungen sind im CV 1 niedriger als im CV 2. Die größten gemessenen Ladungen werden in Ringerlösung pH 1 erzielt, gefolgt von BME und danach in Ringerlösung pH 7,4. Die Ladungen in BME und Ringerlösung pH 7,4 unterscheiden sich nicht signifikant.

## Ergebnisse

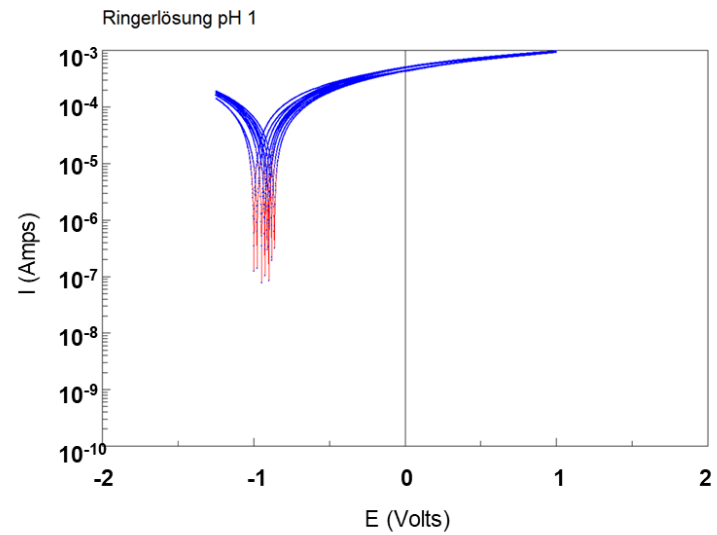
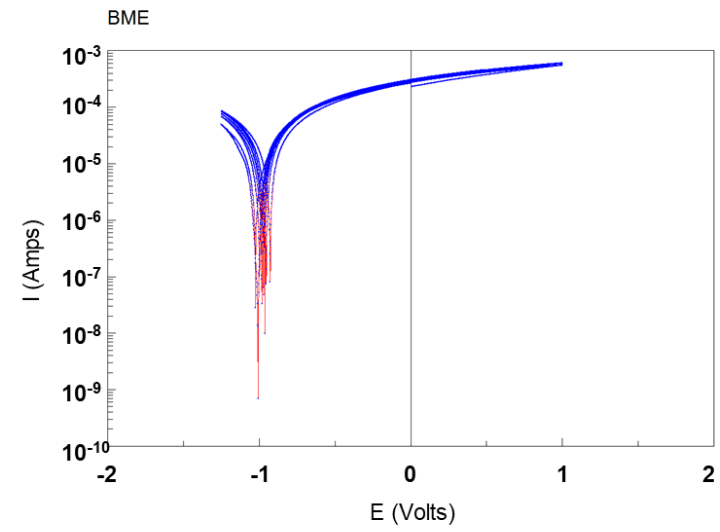
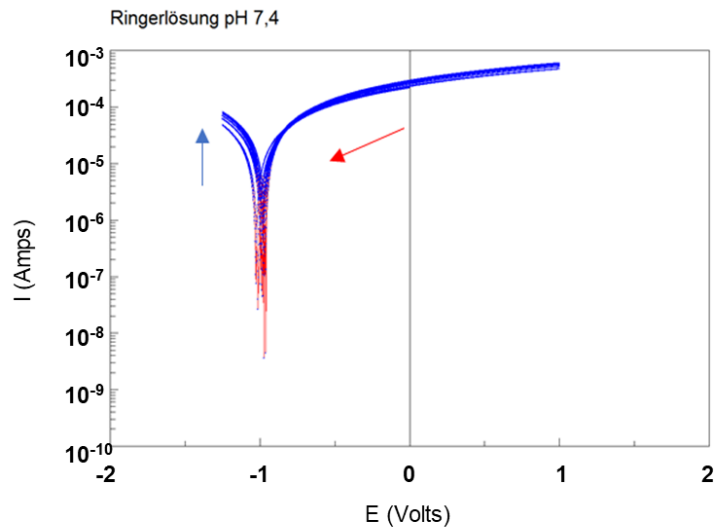


Abbildung 12 Langer Zyklus (CV 2): Strom-Spannungskurven ( $I$ - $E$ -Kurven) von Zink pur; oben links: in Ringerlösung pH 7,4; oben rechts: in BME und unten links: in Ringerlösung pH 1

### 5.1.3 Optische Messung und Volumenbestimmung: Alicona IF/VHX-5000

Die Messflächen wurden für jede Messung nach der elektrochemischen Belastung mit Hilfe des VHX-5000 bestimmt. Für Ringerlösung pH 7,4 beträgt die Fläche 0,004 cm<sup>2</sup>. In BME ist für die erste Messung ein Wert von 0,005 cm<sup>2</sup> und für die zweite Messung ein Wert von 0,004 cm<sup>2</sup> ermittelt worden. In Ringerlösung pH 1 konnte bei der ersten Messung eine Fläche von 0,006 cm<sup>2</sup> und bei der zweiten eine Fläche von 0,007 cm<sup>2</sup> gemessen werden. Die Messflächen sind nach Belastung deutlich dunkler gefärbt als die reine Zinkprobe. Weiterhin ist ein gleichmäßiger Abtrag der Oberfläche zu erkennen (*Abbildung 13*).

Die Sa-Werte der Messungen für Zink sind in *Tabelle 34* zusammengefasst. Die Rauheit der Messfläche in Ringerlösung pH 1 ist höher als die der Messflächen in den anderen Elektrolyten.

Für die Volumenmessung mit Hilfe des Alicona IF wurde das Volumen unterhalb der Referenzebene für alle Messungen bestimmt. Die Messung in Ringerlösung pH 7,4 ergibt hier ein Volumen von 17.094.956 μm<sup>3</sup> (entspricht 1,71\*10<sup>-5</sup> cm<sup>3</sup>). Dieses dient der Berechnung des Masseverlustes  $\Delta m^{\text{Alicona}}$  und der sich daraus herzuleitenden Ladungsmenge  $Q^{\text{Alicona}}$ . Sie können anschließend mit den Ergebnissen der ICP-MS und der elektrochemischen Messung verglichen werden (*Tabelle 9*).



## Ergebnisse

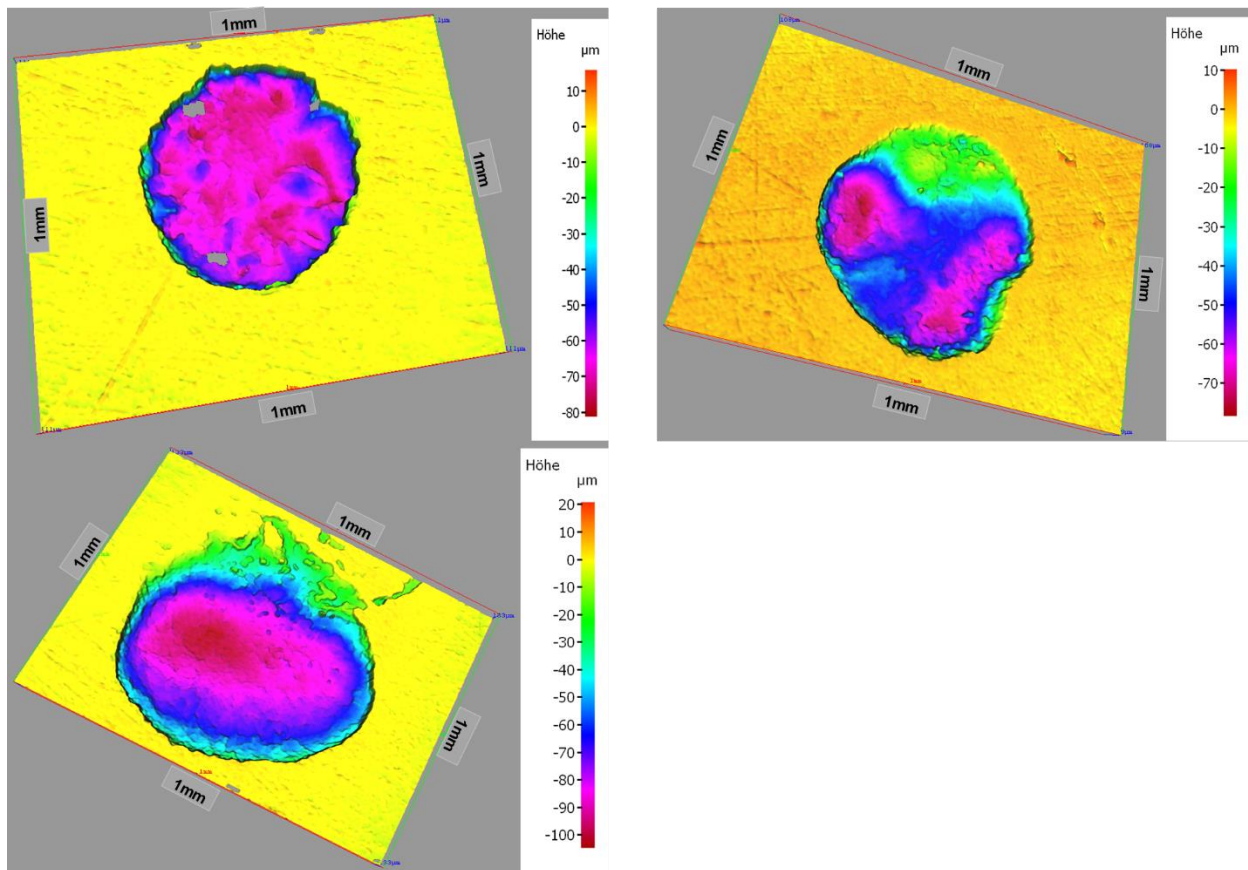


Abbildung 13 Lichtmikroskopische Aufnahme mit dem Alicona IF der Messfläche von Zink pur; links oben: in Ringerlösung pH 7,4; rechts oben: in BME und links unten: in Ringerlösung pH 1. In den Ringerlösungen ist eine gleichmäßige Oberflächenauflösung zu erkennen. Die roten/rosa Bereiche sind am stärksten aufgelöst worden

### 5.1.4 EDX-Analyse und Rasterelektronenmikroskopie

Es wurden exemplarisch EDX-Analysen von den ersten Messdurchläufen in den drei Elektrolyten sowie von der reinen Zinkprobe ohne Messung angefertigt (Tabelle 8, Abbildung 14). Die reine Zinkprobe zeichnet sich durch das Auftreten von Zink (Zn) (79,23 Mas%), Kohlenstoff (C) (13,73 Mas%), Sauerstoff (O) (3,67 Mas%), Phosphor (P) (3,10 Mas%) und Silizium (Si) (1,66 Mas%) auf der Oberfläche aus. Phosphor (P) und Silizium (Si) können Rückstände aus dem Vorbehandlungsprozess der Oberfläche mit SiC-Schleifpapier sein und werden daher für die weitere Betrachtung nicht berücksichtigt.

Bei pH 1 sind geringe Mengen an Nickel (Ni) detektiert worden. Als Bestandteil des Elektrolyten ist Chlor (Cl) in den Messungen mit Ringerlösung in der Analyse zu finden. Die Phosphate werden nach der Messung in Ringerlösung nicht mehr detektiert. Die Messoberfläche der Messung in neutraler Ringerlösung (pH 7,4) zeigt neben den bereits

## Ergebnisse

genannten Elementen auch Kalium (K), Calcium (Ca), Magnesium (Mg) sowie Schwefel (S). Diese Elemente können Elektrolytbestandteile sein. Inwiefern Magnesium (Mg) entweder aus dem Metall oder aus dem Elektrolyten stammt, kann hierbei nicht eindeutig geklärt werden. Auf der Oberfläche der Messung in BME konnte außer Phosphor (P) kein zusätzlicher Bestandteil aus dem Elektrolyten detektiert werden. Die Oberflächenzusammensetzung entspricht der reinen Zinkoberfläche, allerdings mit einer unterschiedlichen Verteilung der Masseprozent.

*Tabelle 8 EDX-Analyse von Zink pur nach elektrochemischer Messung in Ringerlösung pH 1, pH 7,4 und BME; in Mas%*

Spektrum	Cl	K	Ca	C	Mg	Ni	P	O	S	Si	Zn
<b>Zink pur</b>											
<b>Ringer pH 1</b>											
<b>Mittelwert</b>	20,59			11,66		0,33		8,02		0,26	59,41
<b>Standardabw.</b>	38,63			9,98		0,06		4,63			34,34
<b>Ringer pH 7,4</b>											
<b>Mittelwert</b>	1,47	0,83	1,19	21,15	0,29	0,33		9,01	0,84	1,09	66,88
<b>Standardabw.</b>	0,37	0,08	0,84	19,76		0,10		8,39	0,08	1,08	29,14
<b>BME</b>											
<b>Mittelwert</b>				5,39			0,35	2,33		0,49	92,02
<b>Standardabw.</b>				0,91				0,60		0,11	1,56

Ergebnisse

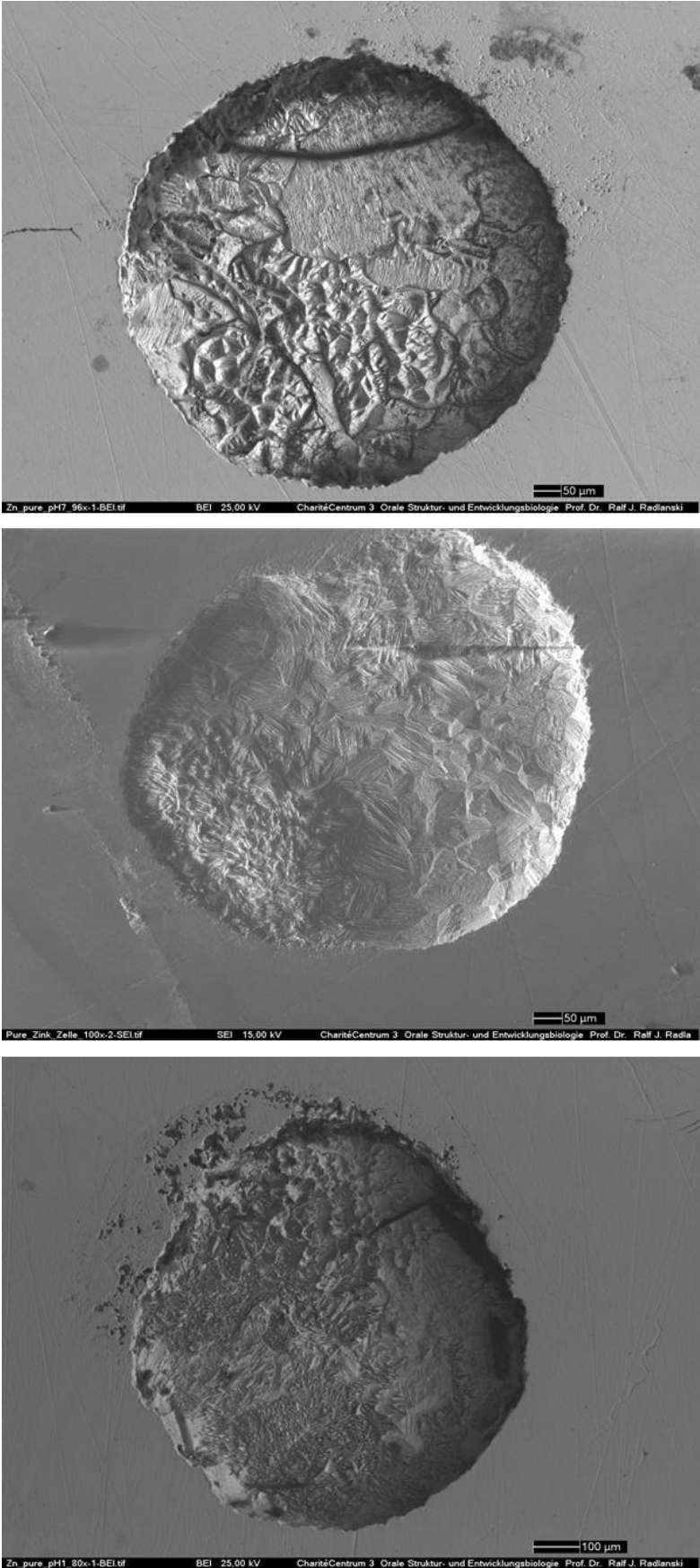


Abbildung 14 REM-Aufnahmen zur EDX-Analyse von Zink pur; oben: in Ringerlösung pH 7,4; Mitte: in BME und unten: in Ringerlösung pH 1. Gleichmäßige Auflösung der Oberfläche

### 5.1.5 Elektrolytanalyse mit der ICP-MS

Der Elektrolyt der ersten Messung in Ringerlösung pH 7,4 wurde wie in Kapitel 4.5 beschrieben mit der ICP-MS in Bezug auf die gelösten Metallionen analysiert. Für diese Messung ergab sich ein Probenvolumen von 5,09 ml. Die darin bestimmte Massenkonzentration von Zink lag bei 6744 µg/l, was einen Masseverlust von 34,33 µg ergibt. Mit Hilfe des Masseverlustes lässt sich über das Faraday-Gesetz die Ladungsmenge  $Q^{\text{ICP-MS}}$  berechnen, die mit den Ladungsmengen  $Q^{\text{EC MCS}}$  und  $Q^{\text{Alicona}}$  in Ringerlösung pH 7,4 verglichen werden kann.

### 5.1.6 Vergleiche der Elektrochemie, der Volumenbestimmung und der ICP-MS anhand der Masseverlustberechnungen und Ladungsmengen

Im Anschluss an die Messungen erfolgte die Auswertung der Ergebnisse. Die Auswertung bezieht sich auf die Berechnungen der Masseverluste und der Ladungsmengen der elektrochemischen Messungen im Vergleich zur ICP-MS und dem Alicona IF (*Tabelle 9* und *Tabelle 10*).

Die ermittelten Ladungsmengen sind pH-abhängig. Die Ladungsmengen sind bei pH 1 am größten, gefolgt von den neutralen pH-Werten. Die elektrochemisch gemessenen Ladungsmengen sind um ~0,2 As größer als die im Alicona IF bestimmten Werte. Am kleinsten ist die unter Zuhilfenahme der ICP-MS ermittelte Ladungsmenge. (*Tabelle 45*)

$$Q^{\text{EC MCS}} > Q^{\text{Alicona}} > Q^{\text{ICP-MS}}$$

$$Q^{\text{pH 1}} > Q^{\text{pH 7,4/BME}}$$

In *Tabelle 10* sind die errechneten Masseverluste zu finden. Diese sind anhand von verschiedenen Lösungswegen ermittelt worden (siehe Kapitel 4.6.1 bis Kapitel 4.6.3). Dazu zählen die Ladungsmengen aus der Elektrochemie, wobei sich diese in die Ladungsmengen aus CV 1 und CV 2 aufteilen und auch aus der Summe dieser ermittelt wurden. Zur Überprüfung dieser Ergebnisse wurde der Masseverlust  $\Delta m^{\text{EC MCS}}$  auch mit den Ergebnissen aus dem Alicona IF und der ICP-MS verglichen. Auch hier ist eine

## Ergebnisse

eindeutige Abhängigkeit vom pH-Wert festzustellen. Die Masseverluste aus der ICP-MS und aus Q (CV 1) sind im Vergleich zu den anderen Messmethoden am kleinsten.

$$\Delta m^{Q(\Sigma)EC\ MCS} > \Delta m^{Alicona} > \Delta m^{ICP-MS}$$

$$\Delta m^{pH\ 1} > \Delta m^{pH\ 7,4/BME}$$

*Tabelle 9 Vergleich der Ladungsmengen von Zink pur*

Zink pur Ladungsmengen Q [As]	Q <sup>EC MCS</sup>	Q <sup>Alicona</sup>	Q <sup>ICP-MS</sup>
pH 1	0,958279	0,755474745	
pH 7,4	0,54974	0,360030933	0,10122181
BME	0,59095	0,360030933	

*Tabelle 10 Vergleich der Masseverluste von Zink pur*

Zink pur Masseverlust $\Delta m$ in [g]					
	$\Delta m^{EC\ MCS}$	$\Delta m^{EC\ MCS}$	$\Delta m^{EC\ MCS}$	$\Delta m^{Alicona}$	$\Delta m^{ICP-MS}$
	aus Q (CV1)	aus Q (CV2)	aus Q ( $\Sigma CV1+CV2$ )	aus Volumen (Alicona)	aus ICP-MS
pH 1	1,06E-05	3,14E-04	3,25E-04	2,56E-04	
pH 7,4	4,57E-06	1,82E-04	1,86E-04	1,22E-04	3,43E-05
BME	6,16E-06	1,94E-04	2,00E-04	1,22E-04	

## 5.2 Zink alloy

### 5.2.1 Ruhepotentialmessung

In *Abbildung 15* sind die Potential-Zeit-Kurven für die Probe Zink alloy dargestellt. Ähnlich wie bei Zink pur liegt die  $E_{OCP}$ -t-Kurve am Ende der Messzeit in Ringerlösung pH 1 anodischer als in Ringerlösung pH 7,4. Die beiden Kurven kreuzen sich bei circa 4000 sec. Die  $E_{OCP}$ -t-Kurve in Ringerlösung pH 1 verschiebt sich über die gesamte Messzeit in anodische Richtung. In Ringerlösung pH 7,4 ändert sich die  $E_{OCP}$ -t-Kurve in kathodische Richtung.

Nach anfänglicher Verschiebung in kathodische Richtung stabilisiert sich die  $E_{OCP}$ -t-Kurve in BME bei 1000 sec und läuft circa 2/3 der Zeit auf demselben Weg der  $E_{OCP}$ -t-Kurve der Messung in Ringerlösung pH 7,4. Bei 4800 sec. kommt es zu einer anodischen Verschiebung der  $E_{OCP}$ -t-Kurve um +0.1 V. Nach Kontrolle des Messsystems konnte festgestellt werden, dass sich ein Tropfen des Elektrolyten zwischen Körper und Kopf (siehe *Abbildung 3*) herausgedrückt hatte, der vorsichtig mit einem Cellulosepapier entfernt werden konnte. Nach Entfernung des Tropfens ist eine sofortige Stabilisierung der  $E_{OCP}$ -t-Kurve erkennbar. Die  $E_{OCP}$ -t-Kurve in BME ist bei Zink alloy in anodische Richtung verschoben.

Alle gemessenen Ruhepotentiale befinden sich in der Nähe des Standardpotentials von Zink (*Tabelle 35*).

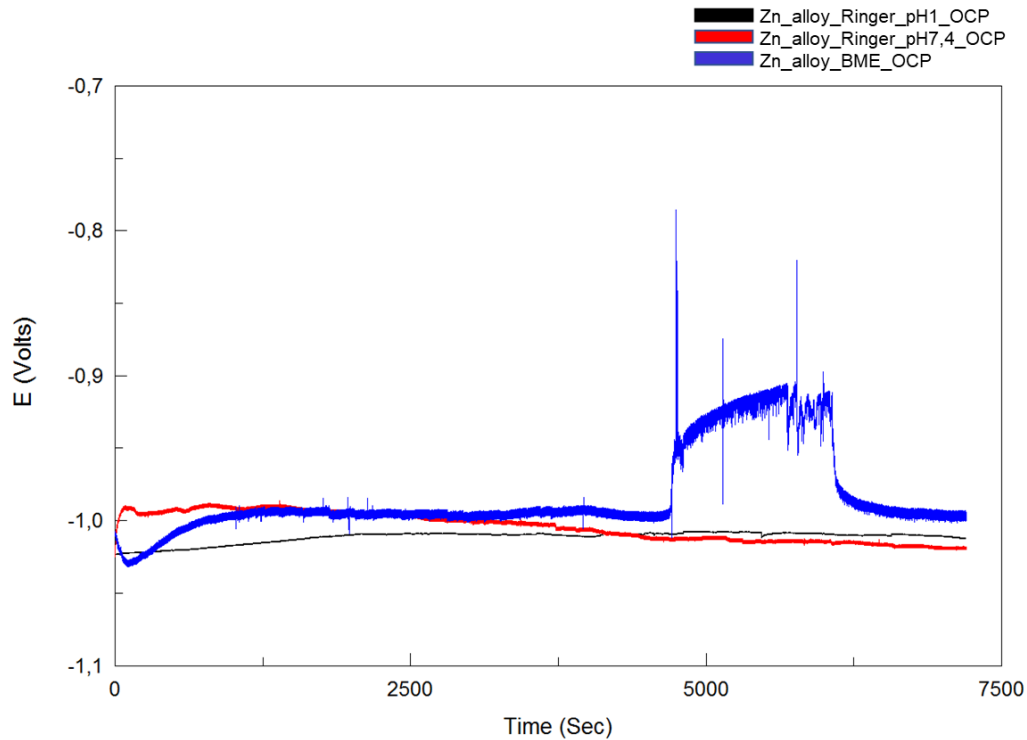


Abbildung 15  $E_{OCP}$ - $t$ -Kurven [V] von Zink alloy in Ringerlösung pH 1 und pH 7,4 sowie in BME. In BME kommt es bei circa 5000 sec zu einer Irritation der Messung, die sich nach Kontrolle des Messsystems wieder stabilisiert. Die Ruhepotentiale liegen nach der Messung alle im Bereich des Standardpotentials von Zink

### 5.2.2 Zyklische Voltametrie

In Kapitel 5.2.2.1 und Kapitel 5.2.2.2 sind die elektrochemischen Messergebnisse und die Igl-E-Kurven des kurzen und des langen Zyklus dargestellt. Des Weiteren sind die Werte in *Tabelle 37* bis *Tabelle 43* im Anhang zusammengefasst. Die I-E-Kurven sowie die Q-t-Kurven sind in *Abbildung 50* zu finden.

#### 5.2.2.1 Kurzer Zyklus – CV 1

In Ringerlösung pH 7,4 und BME ist jeweils der erste Scan kleiner als die folgenden (*Abbildung 16*). Dieses Verhalten konnte schon bei Zink pur beobachtet werden. Das Nullstrompotential des ersten Scans liegt in Ringerlösung pH 7,4 bei circa -1,25 V und in BME bei -1,18 V. Die Messung des kurzen Zyklus CV 1 beginnt am Standardpotential. Das Nullstrompotential ist in kathodische Richtung verschoben. Bei allen weiteren Scans liegt das Nullstrompotential im Bereich des Ruhepotentials von Zink und der Verlauf der Igl-E-Kurve stabilisiert sich. Bei der Reduktion steigen die Igl-E-Kurven an, was für einen Anstieg der Korrosionsgeschwindigkeiten spricht.

In Ringerlösung pH 1 entstanden während der Reduktion Gasbläschen, die die gesamte Messoberfläche bedeckten und so zum Messabbruch führten. Die Bläschen wurden entfernt, um die Messung fortsetzen zu können. Es kam nach jedem zweiten Messdurchgang zum Kontaktabbruch (Scan 1, 3, und 5 waren betroffen).



## Ergebnisse

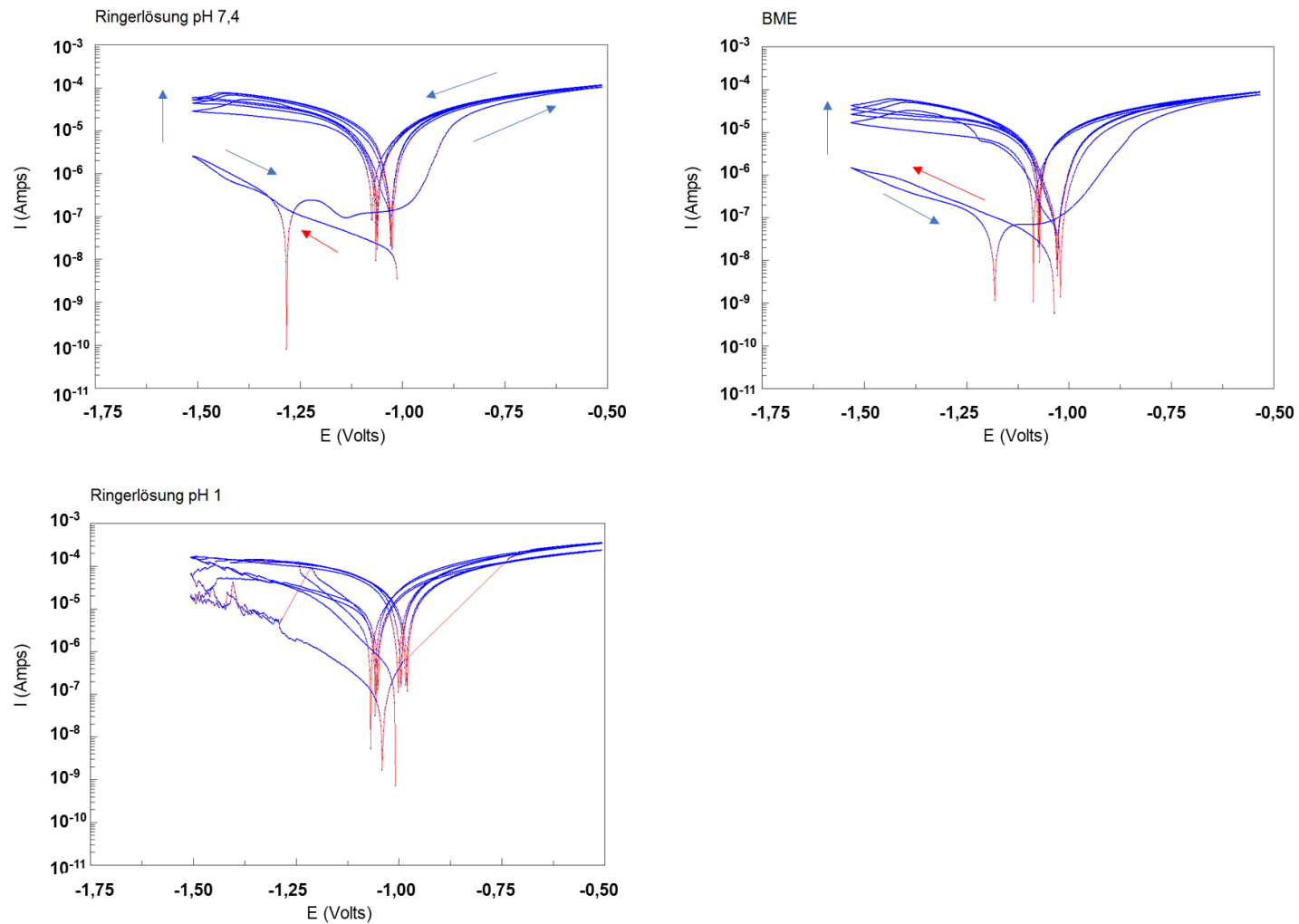


Abbildung 16 Kurzer Zyklus (CV 1): Strom-Spannungskurven ( $\lg I$ - $E$ -Kurven) von Zink alloy; oben links: in Ringerlösung pH 7,4; oben rechts: in BME und unten links: in Ringerlösung pH 1(korrigiert). In Ringerlösung pH 7,4 und BME zeigt sich zu Beginn der Messung eine Verschiebung des Nullstrompotentials in kathodische Richtung, was für eine verminderte Zinkkonzentration spricht

### 5.2.2.2 Langer Zyklus – CV 2

Während des CV 2 liegt das Nullstrompotential unabhängig vom Elektrolyten in der Nähe des Ruhepotentials von Zink (*Abbildung 17*). In Ringerlösung pH 7,4 und BME steigen die Igl-E-Kurven bei der Reduktion an, in pH 1 bleiben sie konstant. Die Korrosionsgeschwindigkeiten in Ringerlösung pH 1 sind deutlich größer als in Ringerlösung pH 7,4 und BME, verändern sich während der Messung aber kaum.

Wie bei Zink pur ist die Wasserstoffentwicklung (Gasblasenentstehung) durch die Verringerung der Belastung in kathodische Richtung im Vergleich zum kurzen Zyklus CV 1 schwächer.

Sowohl die Ladungen in CV 1 als auch in CV 2 zeigen dasselbe Verhalten auf. Sie sind in pH 1 deutlich höher als in den beiden anderen Elektrolyten. Anders als bei Zink pur sind die Ladungen in Ringerlösung pH 7,4 hier minimal höher als in BME.

## Ergebnisse

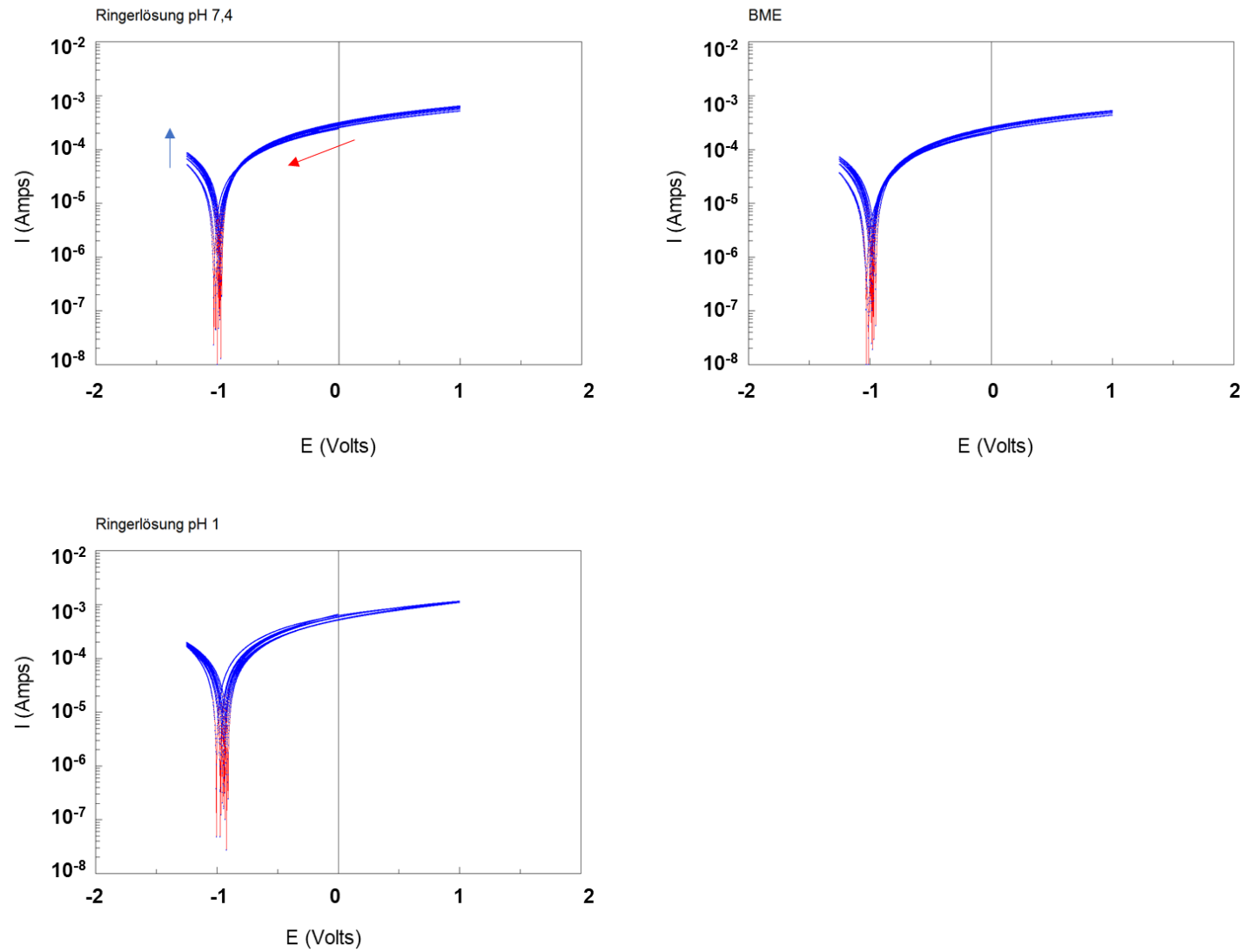
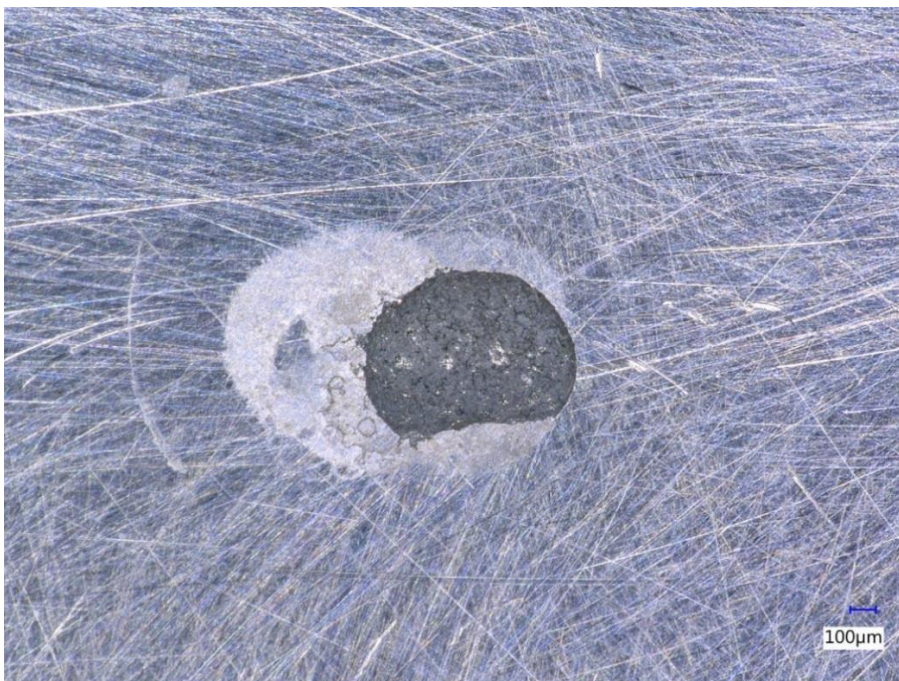


Abbildung 17 Langer Zyklus (CV 2): Strom-Spannungskurven ( $\lg I$ - $E$ -Kurven) von Zink alloy; oben links: in Ringerlösung pH 7,4; oben rechts: in BME und unten links: in Ringerlösung pH 1

### 5.2.3 Optische Messung und Volumenbestimmung: Alicona IF/VHX-5000

Im VHX-5000 wurden die Flächen der Messflecken bestimmt. Bei der ersten Messung beträgt die Fläche in Ringerlösung pH 7,4  $0,006 \text{ cm}^2$ , in BME und Ringerlösung pH 1  $0,005 \text{ cm}^2$ . Bei der zweiten Messung wurden für die Ringerlösungen  $0,005 \text{ cm}^2$  und für BME  $0,004 \text{ cm}^2$  ermittelt. Aufgrund der leicht konkaven Oberfläche der Probe sind die Messflecken eher oval als rund, da sich die Pipettenspitze etwas schräg auf die Oberfläche positionieren ließ. Diese Besonderheit wurde bezüglich der Messflächenbestimmung berücksichtigt. Es hatte keinen Einfluss auf die Messungen, da die Pipettenspitzen gut adaptiert werden konnten. Während der ersten Messung in Ringerlösung pH 1 musste die Probe aufgrund der starken Gasblasenentstehung kurzzeitig etwas gelöst werden, da der Kontakt zwischen den Elektroden abgebrochen war. Hierbei hatte sich nach erneuter Montierung die Position der Messfläche leicht von ihrer vorherigen geändert, wodurch auf den Aufnahmen zwei Messflächen sichtbar sind. Die linke Messfläche zeigt den Beginn der Degradation sowie den ersten Teil der Messungen mit OCP und einem Teil des CV 1. Die rechte Seite zeigt den weiteren Verlauf und die Differenz der Degradation zwischen CV 1 und CV 2 (*Abbildung 18*).



*Abbildung 18 Aufnahme der Messfläche von Zink alloy in Ringerlösung pH 1 mit dem VHX-5000; zu sehen sind zwei Messflächen: links beginnende Korrosion, rechts fortgeschrittene Korrosion. Auf der rechten Seite ist eine deutliche Auflösung der Messfläche zu erkennen, die auf die starke Belastung im langen Zyklus CV 2 hindeutet*

## Ergebnisse

Mit Hilfe des Alicona IF konnte für die Ringerlösung pH 7,4 ein Volumen unterhalb der Referenzebene von  $16.792.085 \mu\text{m}^3$  (entspricht  $1,68 \cdot 10^{-5} \text{cm}^3$ ) bestimmt werden. Mit diesem Volumen kann ein Masseverlust von  $119,9 \mu\text{g}$  berechnet werden und damit wiederum die Ladungsmenge  $Q^{\text{Alicona}}$ .

Die Sa-Werte der Zinkproben sind *Tabelle 34* im Anhang zu entnehmen.

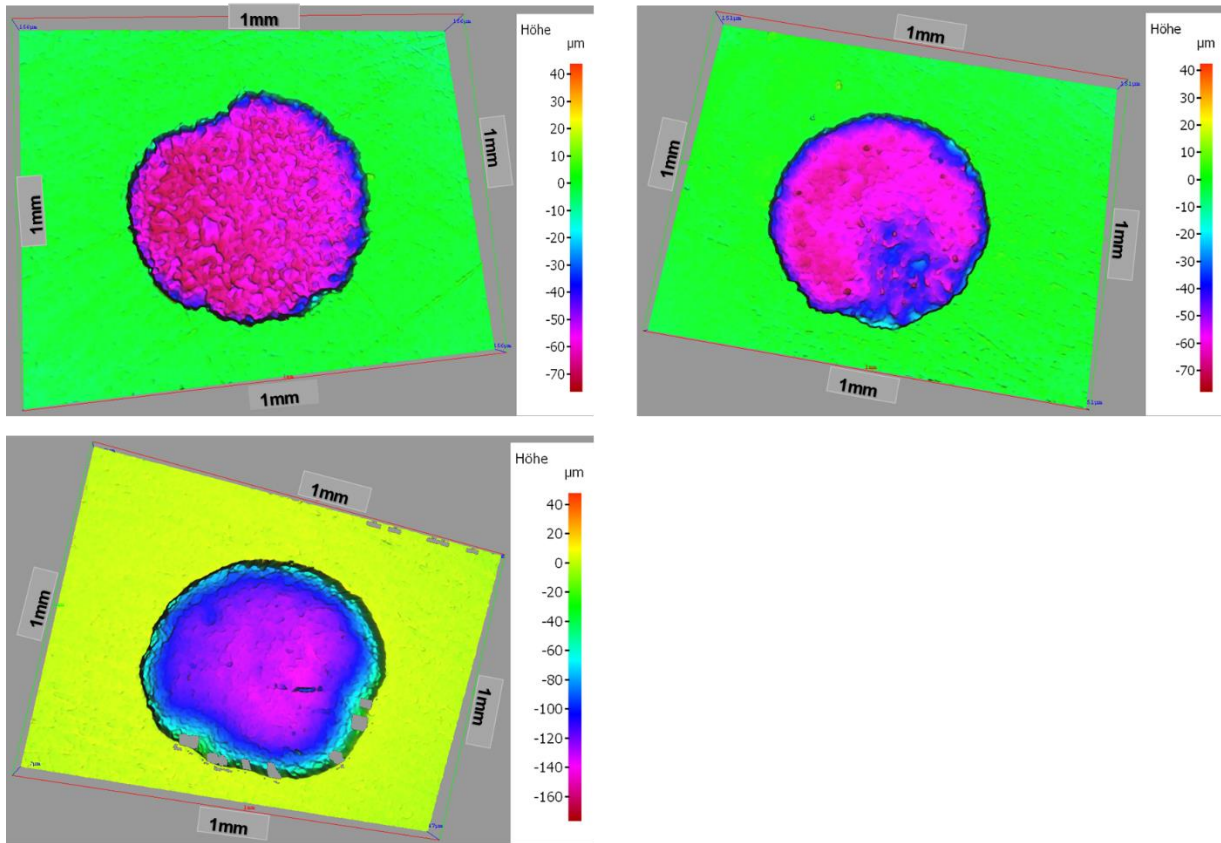


Abbildung 19 Lichtmikroskopische Aufnahme mit dem Alicona IF der Messfläche von Zink alloy; links oben: in Ringerlösung pH 7,4; rechts oben: in BME und links unten: Ringerlösung pH 1. In allen Elektrolyten ist eine gleichmäßige Oberflächenauflösung zu erkennen. Die Auflösung der Messfläche ist im Randbereich etwas schwächer als in der restlichen Messfläche

### 5.2.4 EDX-Analyse und Rasterelektronenmikroskopie

Auf der nicht elektrochemisch belasteten Probenoberfläche befinden sich neben Zink (Zn) (72,48 Mas%) auch Elemente wie Kohlenstoff (C) (20,30 Mas%), Sauerstoff (O) (4,39 Mas%) und Phosphor (P) (2,82 Mas%)(*Tabelle 5*). Ähnlich wie bei der Probe Zink pur sind auch hier in Ringerlösung pH 1 zusätzliche Bestandteile detektiert worden (*Tabelle 11*). Nickel (Ni) und Chlor (Cl) können Bestandteile des Metalls beziehungsweise des Elektrolyten sein. Zusätzlich dazu sind auch Schwefel (S) und Stickstoff (N) detektiert

## Ergebnisse

worden, die eher auf Verunreinigungen der Oberfläche hindeuten. In Ringerlösung pH 7,4 wurden Schwefel (S), Silizium (Si) und Stickstoff (N) nicht detektiert, allerdings tritt hier in geringen Mengen Aluminium (Al) auf. In BME wurden Chlor (Cl) und Phosphor (P) aus dem Elektrolyten detektiert sowie Silizium (Si) und Stickstoff (N), die allerdings auf Verunreinigungen der Oberfläche zurückzuführen sind.

Auf den REM-Bildern ist ein gleichmäßiger Abtrag der Messflächen sowie teilweise die Gefügestrukturen von Zink erkennbar (*Abbildung 20*).

*Tabelle 11 EDX-Analyse von Zink alloy nach elektrochemischer Messung in Ringerlösung pH 1, pH 7,4 und BME; in Mas%*

Spektrum Zink alloy	Al	Cl	C	Ni	P	O	S	Si	N	Zn
Ringer pH 1										
Mittelwert		18,35	15,08	0,37		9,12	0,40	0,62	12,26	67,66
Standardabw.		36,89	15,22	0,13		3,14		0,46		23,12
Ringer pH 7,4										
Mittelwert	0,56	1,27	8,01	0,66		3,14				87,44
Standardabw.		0,71	4,40	0,60		2,04				5,50
BME										
Mittelwert		6,51	8,76		0,29	9,76		0,46	9,85	73,92
Standardabw.		7,16	11,91		0,10	9,22		0,41		19,50

## Ergebnisse

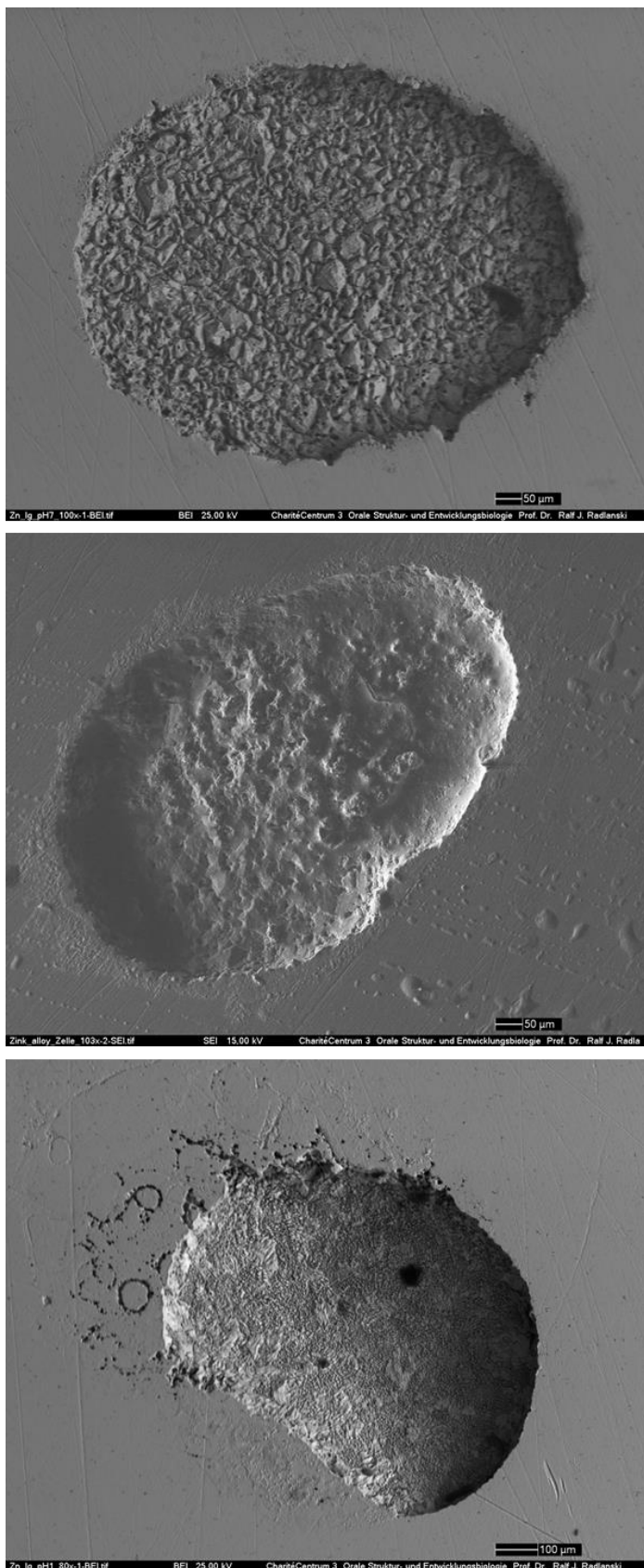


Abbildung 20 REM-Aufnahmen zur EDX-Analyse von Zink alloy; oben: in Ringerlösung pH 7,4; Mitte: in BME und unten: Ringerlösung pH 1. In allen Aufnahmen sind eine gleichmäßige Auflösung der Messfläche sowie Gefügestrukturen erkennbar

### 5.2.5 Elektrolytanalyse mit der ICP-MS

Bei der ICP-MS ergab sich eine Zinkkonzentration von 16742 µg/l in 5,15 ml Probenvolumen. Es lässt sich daraus ein Masseverlust  $\Delta m^{\text{ICP-MS}}$  von 86,22 µg berechnen. Vergleichend zu den anderen Methoden lässt sich so auch eine Ladungsmenge  $Q^{\text{ICP-MS}}$  berechnen, die im Kapitel 5.2.6 zu finden ist.

### 5.2.6 Vergleiche der Elektrochemie, der Volumenbestimmung und der ICP-MS anhand der Masseverlustberechnungen und Ladungsmengen

Wie bei der Bestimmung für Zink pur sind die Ladungsmengen auch für Zink alloy in Ringerlösung pH 1 am größten, gefolgt von pH 7,4 und BME (*Tabelle 12*). Sie sind, berechnet aus den elektrochemischen Ergebnissen, größer als aus den anderen Methoden (*Tabelle 45*).

$$Q^{\text{EC MCS}} > Q^{\text{Alicona}} > Q^{\text{ICP-MS}}$$

$$Q^{\text{pH 1}} > Q^{\text{pH 7,4}} > Q^{\text{BME}}$$

Die ermittelten Masseverluste sind für die EC MCS aus den Ladungsmengen des CV 2 und der Summe aus CV 1 und CV 2 am besten mit den anderen Methoden vergleichbar (*Tabelle 13*). Die Masseverluste  $\Delta m^{\text{EC MCS}}$  und  $\Delta m^{\text{Alicona}}$  sind in Ringerlösung pH 1 am größten, gefolgt von Ringerlösung pH 7,4 und BME. Wie schon für Zink pur ist auch hier der Masseverlust  $\Delta m^{\text{ICP-MS}}$  deutlich niedriger als die aus den anderen Methoden errechneten Werte.

$$\Delta m^{\text{pH 1}} > \Delta m^{\text{pH 7,4}} > \Delta m^{\text{BME}}$$

$$\Delta m^{\text{Q}(\Sigma)\text{EC MCS}} > \Delta m^{\text{Alicona}} > \Delta m^{\text{ICP-MS}}$$



Ergebnisse

Tabelle 12 Vergleich der Ladungsmengen von Zink alloy

Zink alloy Ladungsmengen Q [As]	Q <sup>EC MCS</sup>	Q <sup>Alicona</sup>	Q <sup>ICP-MS</sup>
pH 1	1,151713	0,723012939	
pH 7,4	0,59065	0,354128787	0,25444153
BME	0,494789	0,236085858	

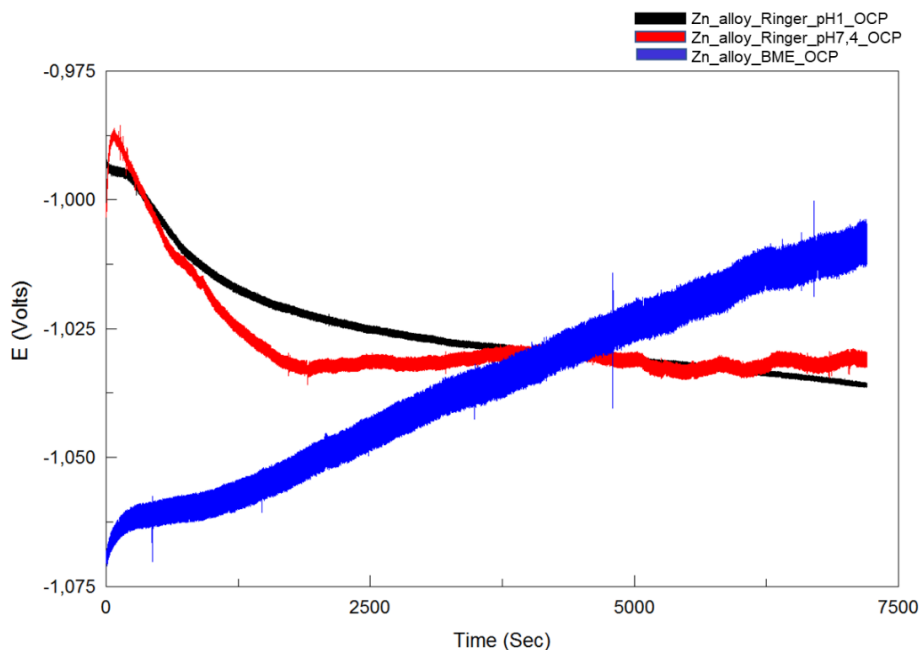
Tabelle 13 Vergleich der Masseverluste von Zink alloy

Zink alloy Masseverlust $\Delta m$ in [g]					
	$\Delta m$ <sup>EC MCS</sup>	$\Delta m$ <sup>EC MCS</sup>	$\Delta m$ <sup>EC MCS</sup>	$\Delta m$ <sup>Alicona</sup>	$\Delta m$ <sup>ICP-MS</sup>
	aus Q (CV1)	aus Q (CV2)	aus Q ( $\Sigma CV1+CV2$ )	aus Volumen (Alicona)	aus ICP-MS
pH 1	1,59E-05	3,74E-04	3,90E-04	2,45E-04	
pH 7,4	5,53E-06	1,95E-04	2,00E-04	1,20E-04	8,62E-05
BME	4,02E-06	1,64E-04	1,68E-04	8,00E-05	

## 5.3 Zink Folie

### 5.3.1 Ruhepotentialmessung

In *Abbildung 21* sind die Potential-Zeit-Kurven der Referenzprobe (Zink Folie) dargestellt. Die  $E_{OCP}$ -t-Kurven in Ringerlösung haben unabhängig vom pH-Wert einen ähnlichen Verlauf. Beide  $E_{OCP}$ -t-Kurven bewegen sich nach anfänglicher Stabilisationsphase in kathodische Richtung. Nach circa 1300 sec hat sich die Messung in neutralem pH-Wert stabilisiert. In pH 1 ändert sich der Verlauf der  $E_{OCP}$ -t-Kurve in kathodische Richtung während der gesamten Messzeit. Alle drei  $E_{OCP}$ -t-Kurven kreuzen sich bei ungefähr 4500 sec. Die  $E_{OCP}$ -t-Kurve in BME verschiebt sich während der gesamten Zeit in anodische Richtung und liegt zum Ende der Messung anodischer als die  $E_{OCP}$ -t-Kurven in Ringerlösung. In BME nähert sich das gemessene Ruhepotential dem Standardpotential von Zink an, wohingegen die Ruhepotentiale in Ringerlösung etwas kathodischer als das Standardpotential sind. Im Gegensatz zu den Messungen in Ringerlösung ist die  $E_{OCP}$ -t-Kurve in BME bei allen drei Zinkproben durch stärkeres Rauschen charakterisiert.



*Abbildung 21*  $E_{OCP}$ -t-Kurven [V] von Zink Folie in Ringerlösung pH 1 und pH 7,4 sowie in BME. Nach 7200 sec liegen alle  $E_{OCP}$ -t-Kurven in der Nähe des Standardpotentials von Zink. Der Verlauf der beiden  $E_{OCP}$ -t-Kurven in Ringerlösung ist pH-unabhängig und ähnelt sich

### 5.3.2 Zyklische Voltametrie

Die elektrochemischen Messergebnisse des kurzen und des langen Zyklus sind in *Tabelle 37* bis *Tabelle 43* im Anhang zusammengefasst und werden im Folgenden beschrieben. Im Vergleich zu den Igl-E-Kurven, die in jedem Unterpunkt dieses Kapitels zu finden sind, sind in *Abbildung 51* im Anhang die I-E-Kurven sowie die Q-t-Kurven dargestellt.

#### 5.3.2.1 Kurzer Zyklus – CV 1

Auch bei der zykl voltametrischen Messung von Zink Folie ist im kurzen Zyklus CV 1 der erste Scan in kathodische Richtung verschoben (*Abbildung 22*). Alle weiteren Nullstrompotentiale liegen im Bereich des Standardpotentials von Zink.

Die Igl-E-Kurven und somit auch die Korrosionsgeschwindigkeiten steigen von Scan zu Scan an, was bei Zink Folie für eine progrediente Degradation spricht. Die Korrosionsgeschwindigkeiten in BME und Ringerlösung pH 7,4 sind annähernd gleich, wobei sie in BME minimal größer sind. In Ringerlösung pH 1 sind die Korrosionsgeschwindigkeiten am größten. Bei der Reduktion entstand bei Scan 1 und 4 Wasserstoff auf der Mesoberfläche, der zum Kontaktabbruch zwischen den Elektroden geführt hat. Erst durch manuelle Entfernung konnte die Messung fortgesetzt werden.

## Ergebnisse

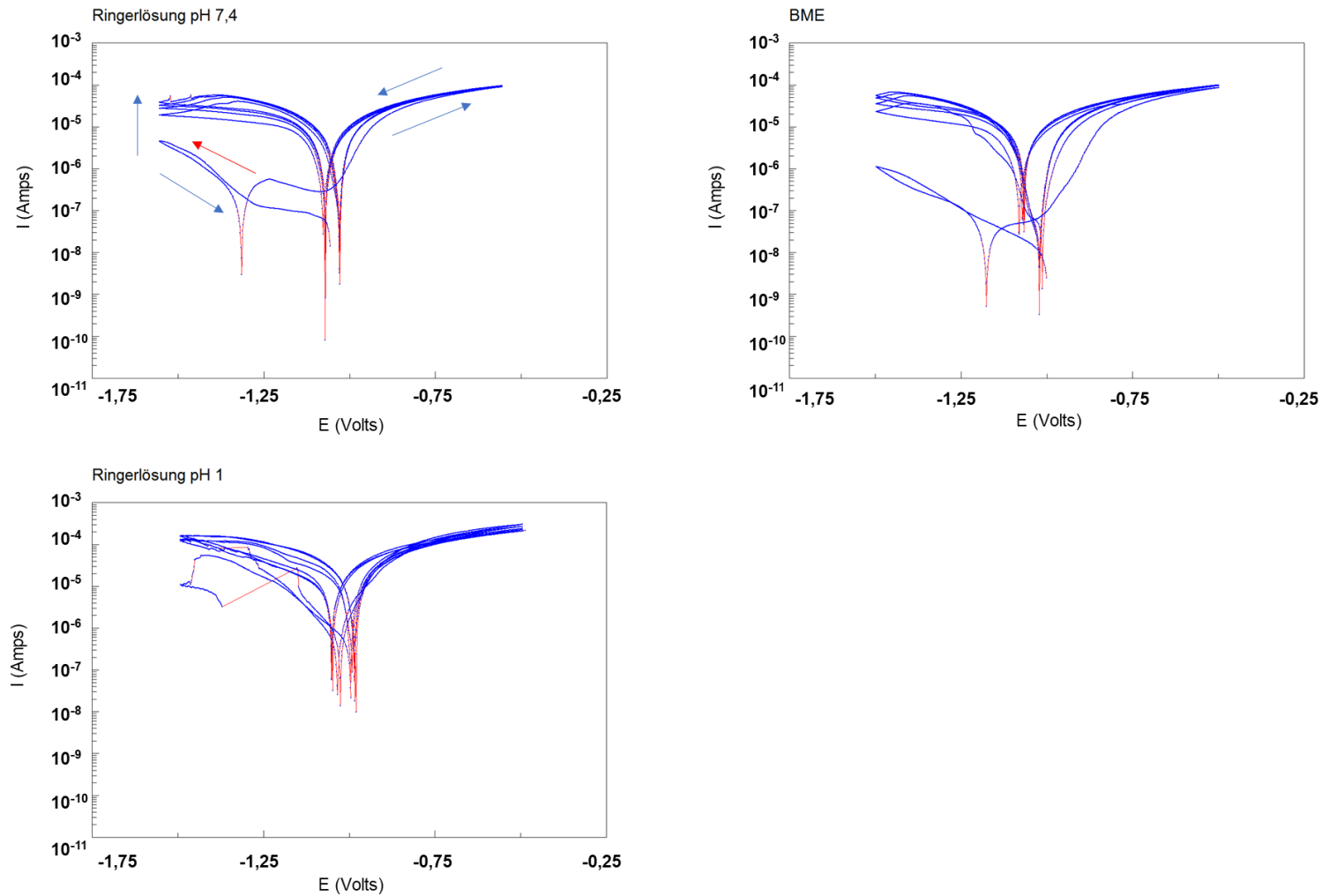


Abbildung 22 Kurzer Zyklus (CV 1): Strom-Spannungskurven (Igl-E-Kurven) von Zink Folie; oben links: in Ringerlösung pH 7,4; oben rechts: in BME und unten links: in Ringerlösung pH 1(korrigiert). In Ringerlösung pH 7,4 und BME zeigt sich wie schon bei Zink pur und Zink alloy zu Beginn der Messung eine Verschiebung des Nullstrompotentials in kathodische Richtung, was für eine verminderte Zinkkonzentration spricht

### 5.3.2.2 Langer Zyklus – CV 2

Die Nullstrompotentiale liegen im Bereich von  $-1\text{ V}$  und somit in der Nähe des Standardpotentials von Zink. In Ringerlösung pH 7,4 und BME steigen die Igl-E-Kurven bei der Reduktion an. Im Gegensatz dazu ist bei pH 1 der Verlauf der Igl-E-Kurven stabil (*Abbildung 23*). Dieses Verhalten kann mit den ermittelten Korrosionsgeschwindigkeiten bestätigt werden: in den neutralen Elektrolyten findet ein Anstieg der Korrosionsgeschwindigkeiten von Scan zu Scan statt, in Ringerlösung pH 1 sind die Korrosionsgeschwindigkeiten von Scan 1 bis Scan 5 stabil.

Die Korrosionsgeschwindigkeiten und ermittelten Ladungsmengen in Ringerlösung pH 1 sind deutlich größer als in den neutralen Elektrolyten, wobei sich die Ladungsmengen der pH neutralen Elektrolyte nicht signifikant unterscheiden.

## Ergebnisse

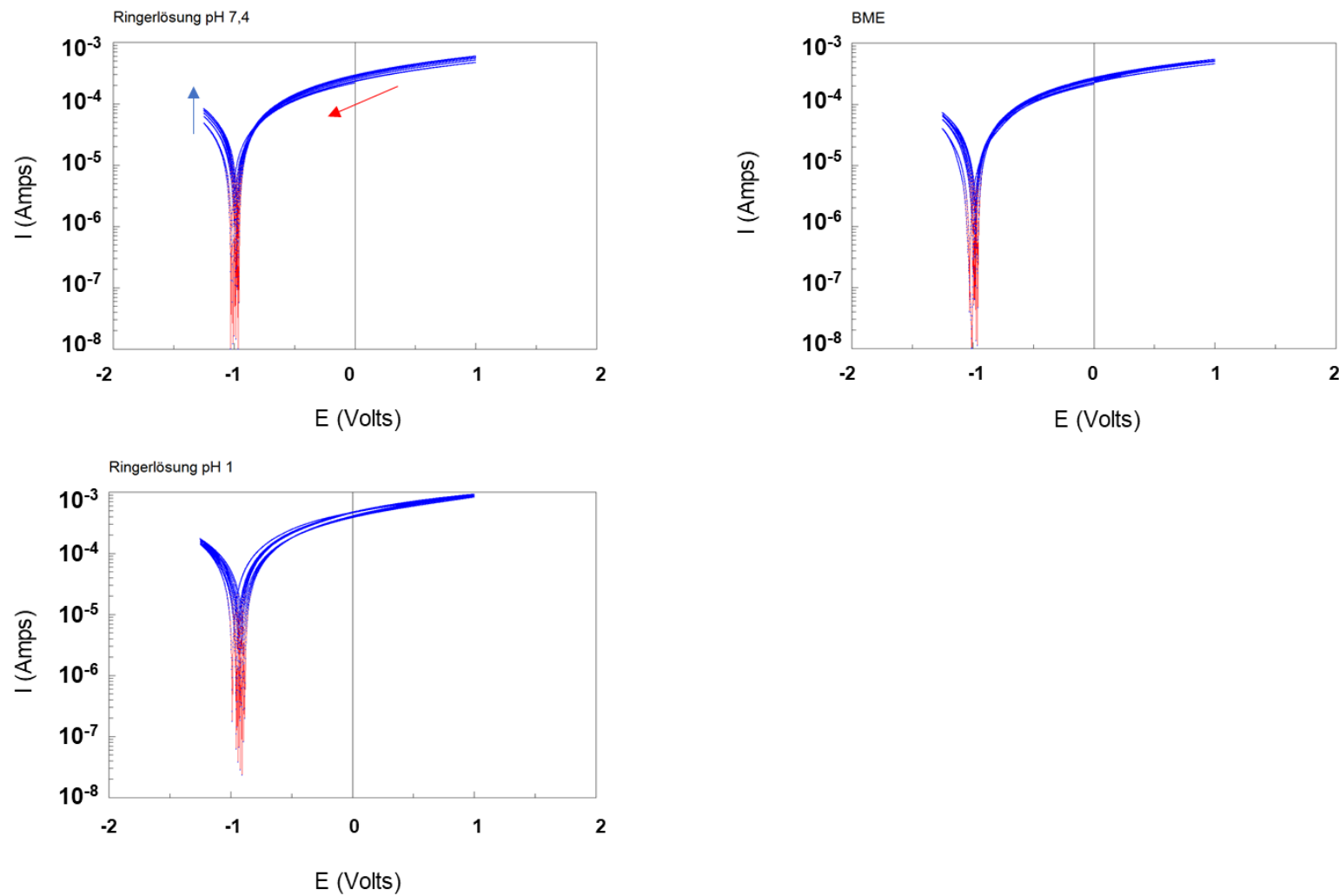
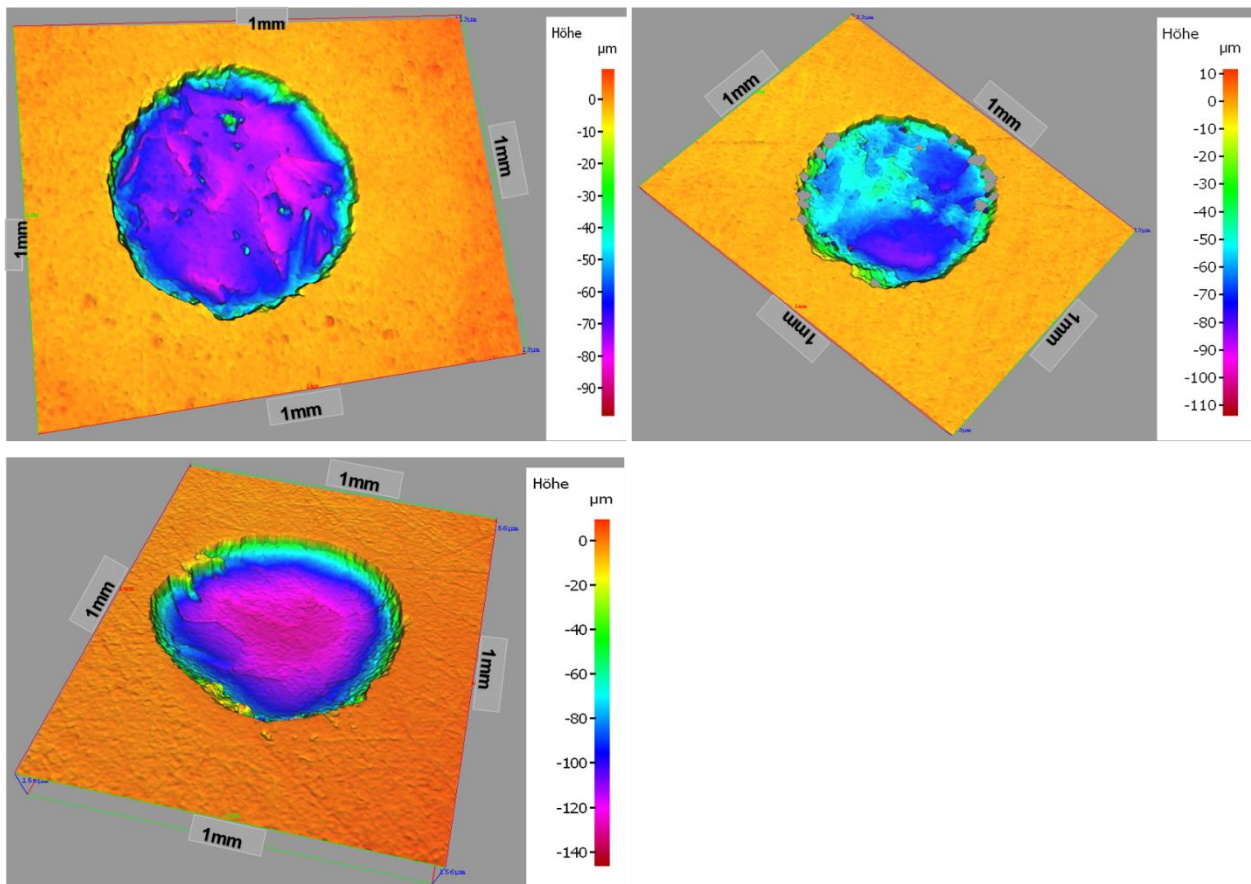


Abbildung 23 Langer Zyklus (CV 2): Strom-Spannungskurven (Igl-E-Kurven) von Zink Folie; oben links: in Ringerlösung pH 7,4; oben rechts: in BME und unten links: in Ringerlösung pH 1. Anstieg der Igl-E-Kurven bei der Reduktion in Ringerlösung pH 7,4 und BME, stabiles Verhalten der Igl-E-Kurven bei pH 1

### 5.3.3 Optische Messung und Volumenbestimmung: Alicona IF/VHX-5000

Die mit dem VHX-5000 ermittelten Flächen der Messflecken betragen 0,004 cm<sup>2</sup>, mit Ausnahme der ersten Messung in Ringerlösung pH 1, für die eine Messfläche von 0,005 cm<sup>2</sup> bestimmt werden konnte. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen mit dem Alicona IF zeigen einen gleichmäßigen Abtrag der Oberfläche von Zink Folie (*Abbildung 24*).

Im Alicona IF lässt sich ein Volumen unterhalb der Referenzebene von 19.155.451 μm<sup>3</sup> (entspricht 1,92\*10<sup>-5</sup>cm<sup>3</sup>) für die Messung in Ringerlösung pH 7,4 bestimmen, mit welchem ein Masseverlust von 136,77 μg errechnet werden konnte. Dieser kann wiederum zur Bestimmung der Ladungsmenge  $Q^{\text{Alicona}}$  verwendet werden.



*Abbildung 24 Lichtmikroskopische Aufnahme der Messfläche von Zink Folie mit dem Alicona IF; links oben: in Ringerlösung pH 7,4; rechts oben: in BME und links unten: in Ringerlösung pH 1. In Ringerlösung pH 7,4 und pH 1 ist eine gleichmäßige Oberflächenauflösung zu erkennen. Die Auflösung der Messfläche ist im Randbereich etwas schwächer als in der restlichen Messfläche. In BME ist die Auflösung im unteren Bereich der Messfläche etwas stärker (dunkelblauer/lila Bereich) als im oberen (türkis)*

### 5.3.4 EDX-Analyse und Rasterelektronenmikroskopie

Mit Hilfe der EDX-Analyse wurden folgende Bestandteile auf der nicht elektrochemisch belasteten Probenoberfläche detektiert: Zink (Zn), Kohlenstoff (C), Sauerstoff (O) und Phosphor (P), wobei Zink (Zn) den größten Anteil besitzt (>77Mas%) (*Tabelle 5*). In Ringerlösung pH 1 erfolgt eine stärkere Auflösung der Oberfläche als bei Zink pur und Zink alloy (*Tabelle 14*). Aluminium (Al), Eisen (Fe), Magnesium (Mg), Titan (Ti) können aus der Probe Zink Folie stammen und wurden durch die zykvoltametrische Belastung freigesetzt. Neben den Elementen der Probe wurden weitere Elemente detektiert, die aus dem Elektrolyten beziehungsweise aus der Umgebung stammen: Sauerstoff (O), Chlor (Cl), Kalium (K) und Calcium (Ca). Schwefel (S), Phosphor (P) und Silizium (Si) können auf eine Verunreinigung der Messoberfläche hindeuten. In Ringerlösung pH 7,4 wurden Aluminium (Al), Magnesium (Mg) und Nickel (Ni) detektiert, die Bestandteile von Zink Folie sein können. Alle weiteren in *Tabelle 14* dargestellten Elemente stammen aus dem Elektrolyten. In BME wurden Kalium (K), Calcium (Ca), Chlor (Cl) und Phosphor (P) als Bestandteile aus dem Elektrolyten detektiert. Magnesium (Mg) und Aluminium (Al) sind Elemente der Probe Zink Folie, die bei der Belastung in BME freigesetzt wurden. In *Abbildung 25* sind die Gefügestrukturen der Messflächen erkennbar.

*Tabelle 14 EDX-Analyse von Zink Folie nach elektrochemischer Messung in Ringerlösung pH 1, pH 7,4 und BME; in Mas%*

Spektrum	Zink	Al	Cl	Fe	K	Ca	C	Mg	Ni	P	O	S	Si	Ti	Zn
Spektrum Zink Folie															
Ringer pH 1															
Mittelwert		3,79	0,15	0,26	0,25	0,12	19,98	0,98		0,59	7,28	0,12	1,00	1,37	70,88
Standardabw.		5,19					26,74	0,07		0,17	11,32		0,22		38,32
Ringer pH 7,4															
Mittelwert		0,49	0,87				11,21	0,67	0,21	0,49	2,58		1,07		84,03
Standardabw.		0,08	0,56				4,01	0,26	0,06	0,21	1,24		0,76		5,91
BME															
Mittelwert		0,24	6,44		7,01	3,68	16,76	0,93		0,34	7,57		0,78		69,25
Standardabw.		0,10	2,87			4,11	20,47				7,11		0,37		27,60



## Ergebnisse

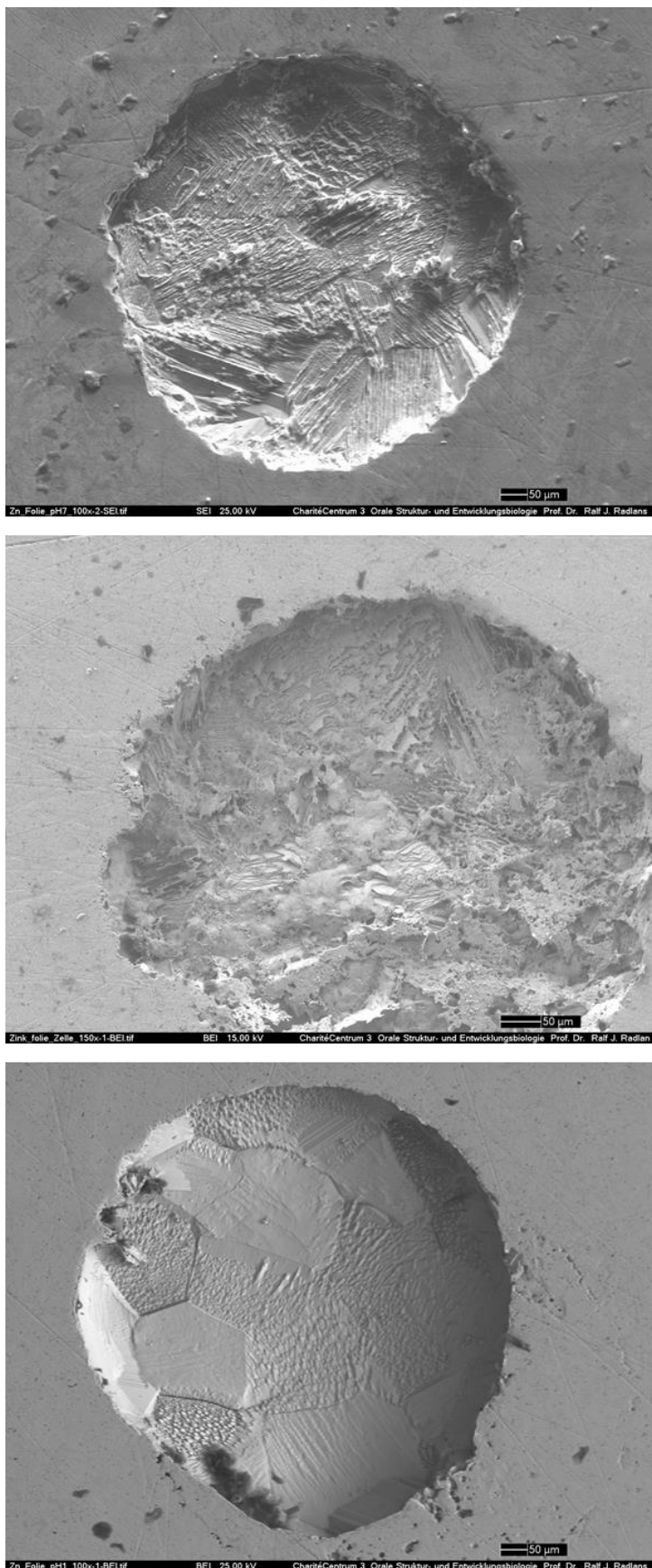


Abbildung 25 REM-Aufnahmen zur EDX-Analyse von Zink Folie; oben: in Ringerlösung pH 7,4; Mitte: in BME und unten: in Ringerlösung pH 1. In Ringerlösung pH 1 ist die Gefügestruktur der Probe Zink Folie deutlich erkennbar

### 5.3.5 Elektrolytanalyse mit der ICP-MS

Mit Hilfe der ICP-MS wurde für die Messung von Zink Folie in Ringerlösung pH 7,4 eine Konzentration von Zink von 5153 µg/l bestimmt. Das Probenvolumen waren 4,928 ml. Daraus lässt sich ein Masseverlust  $\Delta m^{\text{ICP-MS}}$  von 25,39 µg ermitteln und im Folgenden eine Ladungsmenge  $Q^{\text{ICP-MS}}$ .

### 5.3.6 Vergleiche der Elektrochemie, der Volumenbestimmung und der ICP-MS anhand der Masseverlustberechnungen und Ladungsmengen

Für Zink Folie sind die ermittelten Ladungsmengen aus dem Alicona IF etwas größer als die aus der Elektrochemie. Die Ladungsmenge aus der ICP-MS ist deutlich kleiner (*Tabelle 15, Tabelle 45*).

$$Q^{\text{Alicona}} > Q^{\text{EC MCS}} > Q^{\text{ICP-MS}}$$

$$Q^{\text{pH 1}} > Q^{\text{pH 7,4}} > Q^{\text{BME}}$$

Die Ladungsmengen und Masseverluste sind wie für die anderen Zinkproben vom pH-Wert der Lösung abhängig (*Tabelle 16*). Die Masseverluste, die aus der Ladung des CV 1 bestimmt wurden, werden nicht berücksichtigt, da diese sehr klein im Verhältnis zu den restlichen Masseverlusten sind. Der Masseverlust aus der ICP-MS ist deutlich kleiner als die weiteren gemessenen Werte.

$$\Delta m^{\text{Q}(\Sigma)\text{EC MCS}} > \Delta m^{\text{Alicona}} > \Delta m^{\text{ICP-MS}}$$

$$\Delta m^{\text{pH 1}} > \Delta m^{\text{pH 7,4}} > \Delta m^{\text{BME}}$$

Ergebnisse

Tabelle 15 Vergleich der Ladungsmengen von Zink Folie

Zink Folie Ladungsmengen Q [As]	Q <sup>EC MCS</sup>	Q <sup>Alicona</sup>	Q <sup>ICP-MS</sup>
pH 1	0,761376891	0,89448	
pH 7,4	0,404297031	0,547364	0,07492775
BME	0,163784564	0,517873	

Tabelle 16 Vergleich der Masseverluste von Zink Folie

Zink Folie Masseverlust $\Delta m$ in [g]					
	$\Delta m$ <sup>EC MCS</sup>	$\Delta m$ <sup>EC MCS</sup>	$\Delta m$ <sup>EC MCS</sup>	$\Delta m$ <sup>Alicona</sup>	$\Delta m$ <sup>ICP-MS</sup>
	aus Q (CV1)	aus Q (CV2)	aus Q ( $\Sigma CV1+CV2$ )	aus Volumen (Alicona)	aus ICP-MS
pH 1	1,17E-05	2,91E-04	3,03E-04	2,58E-04	
pH 7,4	4,09E-06	1,81E-04	1,85E-04	1,37E-04	2,54E-05
BME	5,10E-06	1,70E-04	1,75E-04	5,55E-05	

## 5.4 Eisen

### 5.4.1 Ruhepotentialmessung

Die Potential-Zeit-Kurven von Eisen in Ringerlösung pH 1, pH 7,4 und BME sind in *Abbildung 26* dargestellt. Die sich daraus ergebenden Ruhepotentiale sind im Anhang in *Tabelle 36* zu finden. Nach 7200 sec deutete sich in Ringerlösung pH 7,4 eine Änderung der  $E_{OCP-t}$ -Kurve in kathodische Richtung an, weswegen bei einer erneuten Messung die Dauer auf ungefähr 10.000 sec (bis zur Stabilisierung des  $E_{OCP-t}$ -Kurvenverlaufs) verlängert wurde. Am Verlauf beider  $E_{OCP-t}$ -Kurven in Ringerlösung pH 7,4 ist erkennbar, dass sie sich nach anfänglichen Schwankungen in den ersten 1000 sec in kathodische Richtung verschieben. Nach 10.000 sec nähert sich die  $E_{OCP-t}$ -Kurve dem Standardpotential von Eisen an.

Der Verlauf der  $E_{OCP-t}$ -Kurve der Messung bei pH 1 ist konstant und während der gesamten Messzeit in kathodische Richtung verschoben. Es bildeten sich Gasblasen auf der Probenoberfläche, die einen Kontaktabbruch zwischen den Elektroden verursachten. Zur weiteren Durchführung der Messung mussten diese Gasblasen manuell entfernt werden.

In BME weist die  $E_{OCP-t}$ -Kurve in den ersten 5000 sec ein starkes Rauschen um  $\pm 0,05$  V auf, das im weiteren Verlauf der Messung nachlässt. Die  $E_{OCP-t}$ -Kurve ist im Vergleich zum Standardpotential von Eisen in anodische Richtung verschoben. Eine anodische Verschiebung der Potentialkurve spricht für die Entstehung von  $Fe^{3+}$ -Ionen [57]. In pH 1 zeigt sich hingegen eine partielle kathodische Verschiebung der  $E_{OCP-t}$ -Kurve, die sich über das entstehende Mischpotential erklären lässt [57].

## Ergebnisse

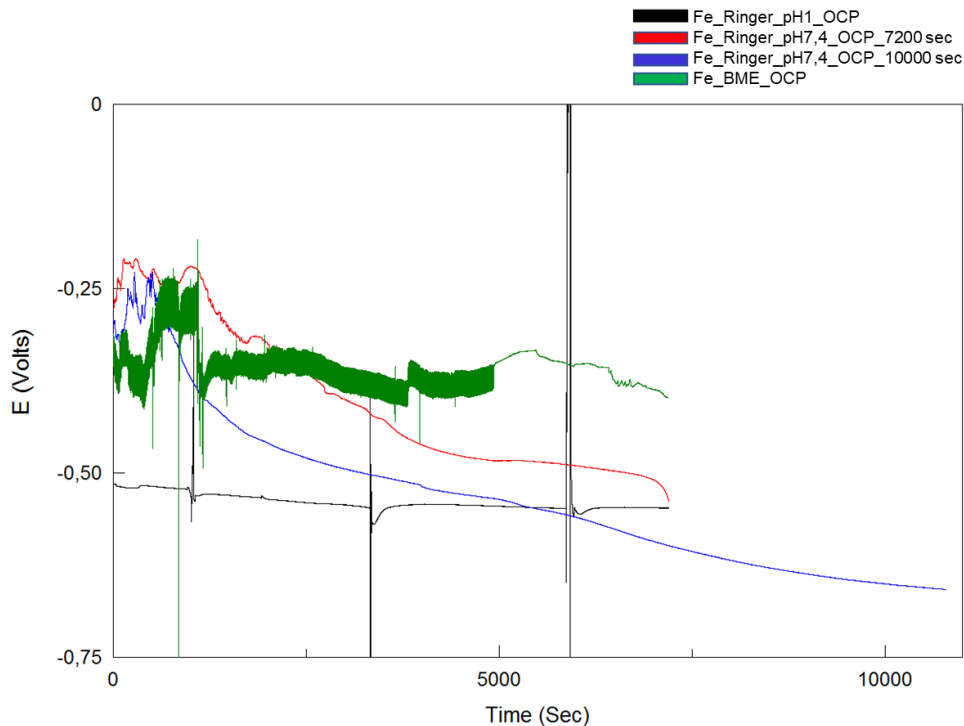


Abbildung 26  $E_{OCP}$ - $t$ -Kurven [V] von Eisen in Ringerlösung pH 1 und pH 7,4 sowie in BME. Es lässt sich ein Rauschen in BME während der ersten 5000 sec feststellen. In Ringerlösung pH 7,4 ändert die  $E_{OCP}$ - $t$ -Kurve ihren Verlauf in kathodische Richtung. Da sich nach 7200 sec noch kein stabiles Ruhepotential eingestellt hat, wurde eine weitere Messung in Ringerlösung pH 7,4 bis ungefähr 10.000 sec durchgeführt. In Ringerlösung pH 1 kommt es zur Entstehung von Gasblasen auf der Messoberfläche. Nach Entfernung dieser Blasen lief die Messung ohne Irritation weiter

### 5.4.2 Zyklische Voltammetrie

Die Igl-E-Kurven des kurzen und langen Zyklus werden in Kapitel 5.4.2.1 und 5.4.2.2 ausgewertet

In *Tabelle 37* bis *Tabelle 42* sowie *Tabelle 44* im Anhang sind die im folgenden Kapitel erläuterten elektrochemischen Messergebnisse sowie in *Abbildung 52* die I-E-Kurven und die Q-t-Kurven zu finden.

#### 5.4.2.1 Kurzer Zyklus – CV 1

In Ringerlösung pH 1 kam es aufgrund der vermehrten Bildung von Gasbläschen im ersten und fünften Scan zum Abbruch des Kontaktes zwischen den Elektroden. Nach

Entfernung der Gasbläschen konnte die Messung fortgeführt werden. In allen Elektrolyten ist erkennbar, dass sich die Nullstrompotentiale nicht im Bereich des Ruhepotentials von Eisen befinden, sondern in kathodische als auch in anodische Richtung verschoben sind (*Abbildung 27*). Dieses Verhalten spricht für ein Mischpotential, das sich bei der Messung auf der Eisenprobe einstellt [22]. Hierbei liegt das Mischpotential zwischen den Schnittpunkten der Igl-E-Kurven vom Hin- und Rückweg jedes Scans.

In Ringerlösung pH 7,4 liegen die Nullstrompotentiale im Bereich von -1 V bis -0,5 V verteilt. In BME befinden sie sich zwischen -0,75 V und -0,25 V und in Ringerlösung pH 1 zwischen -0,75 V und -0,5 V, wenn die Messabbrüche durch die Gasblasenentstehung nicht mit einbezogen werden. Die Igl-E-Kurven steigen in Ringerlösung pH 1 und pH 7,4 von Scan zu Scan während der Reduktion an. In BME hingegen ist eine Reduzierung der Stromdichte in kathodischer Richtung zu erkennen.

Die Korrosionsgeschwindigkeiten steigen in Ringerlösung pH 7,4 leicht an. Sie sind nach der langen Ruhepotentialmessung (10.000 sec) etwas größer als nach der Messung mit 7200 sec. Die Korrosionsgeschwindigkeiten in BME sind deutlich niedriger als in Ringerlösung pH 7,4 und weisen keine wesentlichen Veränderungen im Verlauf der Messung auf. In Ringerlösung pH 1 unterscheiden sich die Korrosionsgeschwindigkeiten von Scan 1 bis Scan 5 nicht signifikant, sie sind aber generell größer als in den anderen Elektrolyten.

## Ergebnisse

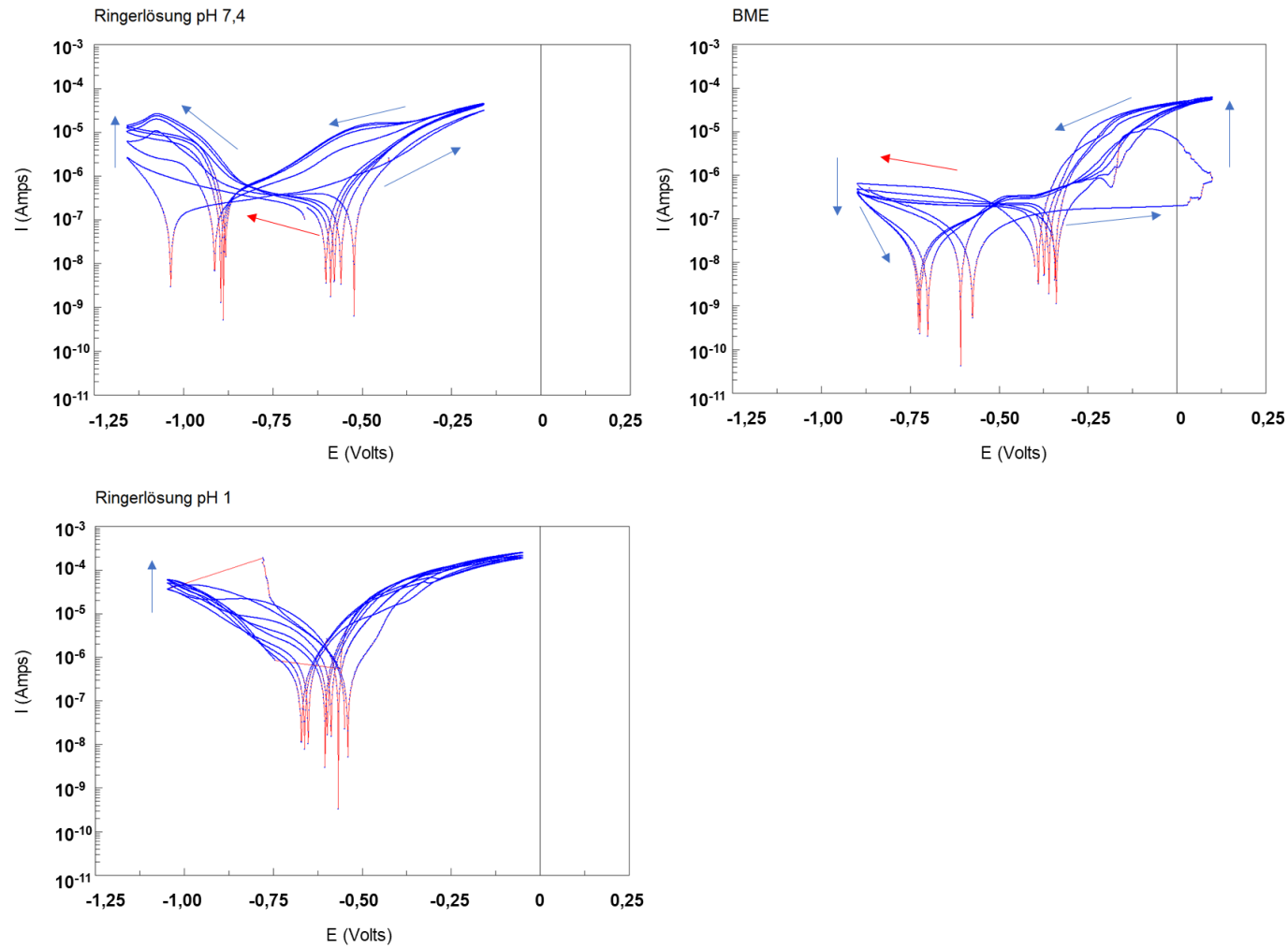


Abbildung 27 Kurzer Zyklus (CV 1): Strom-Spannungskurven (Igl-E-Kurven) von Eisen; oben links: in Ringerlösung pH 7,4; oben rechts: in BME und unten links: in Ringerlösung pH 1 (korrigiert). Die Nullstrompotentiale sind in anodische und kathodische Richtung vom Standardpotential von Eisen verschoben. In Ringerlösung pH 7,4 steigen die Igl-E-Kurven. In BME sind die Stromdichten bei der Reduktion niedriger als bei der Oxidation

#### 5.4.2.2 Langer Zyklus – CV 2

In Ringerlösung pH 7,4 und Ringerlösung pH 1 liegen die Nullstrompotentiale im Bereich von  $-0,75\text{ V}$  und  $-0,5\text{ V}$  (*Abbildung 28*). In BME liegen die Nullstrompotentiale zwischen  $-0,25\text{ V}$  und  $-0,75\text{ V}$ . Die Verläufe der Igl-E-Kurven in Ringerlösung pH 1 und pH 7,4 sind konstant. In BME fällt die Igl-E-Kurve zwischen  $-0,25\text{ V}$  und  $-0,5\text{ V}$  ab, der Strom wird kleiner. Danach stabilisiert sich die Igl-E-Kurve wieder. Im kathodischen Bereich der Messungen in allen Elektrolyten steigen die Stromdichten mit der Zeit leicht an. Der Strom ist während der Reduktion kleiner als bei der Oxidation.

In Ringerlösung pH 1 entstanden während der Belastung in kathodische Richtung Gasblasen, die die Messfläche nicht vollständig bedeckten. Die Korrosionsgeschwindigkeiten in Ringerlösung pH 7,4 sind nach der Ruhepotentialmessung mit 7200 sec etwas niedriger als nach der Ruhepotentialmessung mit 10.000 sec. Die Korrosionsgeschwindigkeiten in BME ähneln denen in Ringerlösung pH 7,4 und steigen mit der Zeit an. In Ringerlösung pH 1 sinken die Korrosionsgeschwindigkeiten mit der Zeit minimal und steigen im letzten Scan wieder an, sind aber im Gesamten höher als in den pH neutralen Elektrolyten. Die Ladungen sind wie die Korrosionsgeschwindigkeiten in Ringerlösung pH 1 höher als in Ringerlösung pH 7,4 und BME.



## Ergebnisse

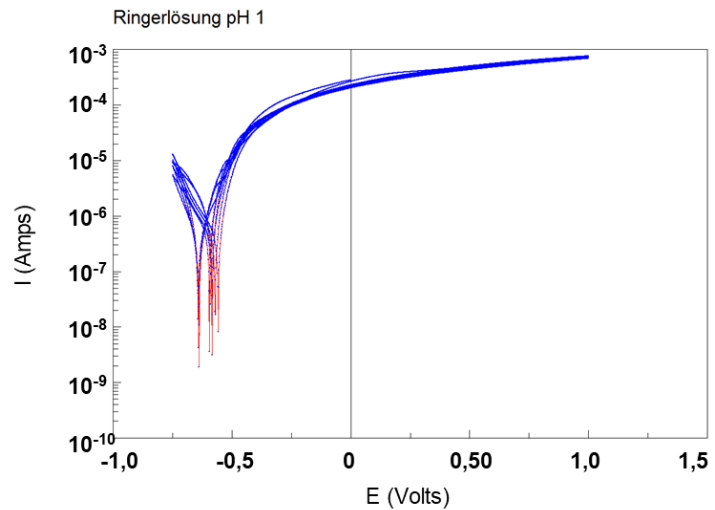
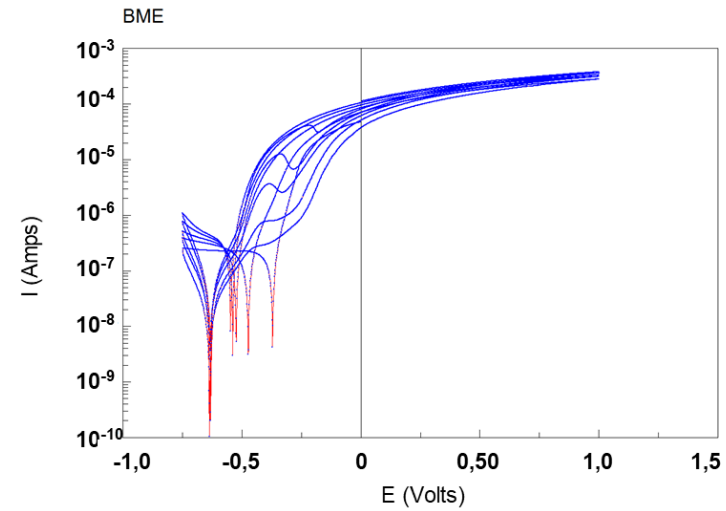
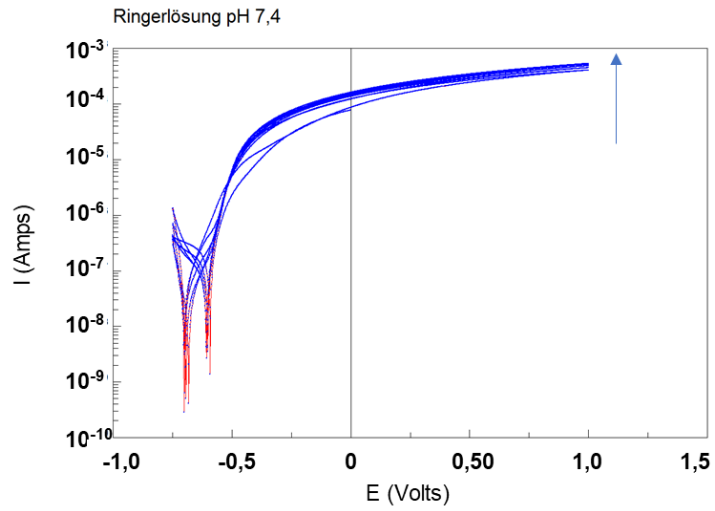


Abbildung 28 Langer Zyklus (CV 2): Strom-Spannungskurven (Igl-E-Kurven) von Eisen; oben links: in Ringerlösung pH 7,4; oben rechts: in BME und unten links: in Ringerlösung pH 1. In BME ist in anodischer Richtung ein Peak in den Igl-E-Kurven zu erkennen. In Ringerlösung pH 1 und pH 7,4 sind die Kurvenverläufe stabil

### 5.4.3 Optische Messung und Volumenbestimmung: Alicona IF/VHX-5000

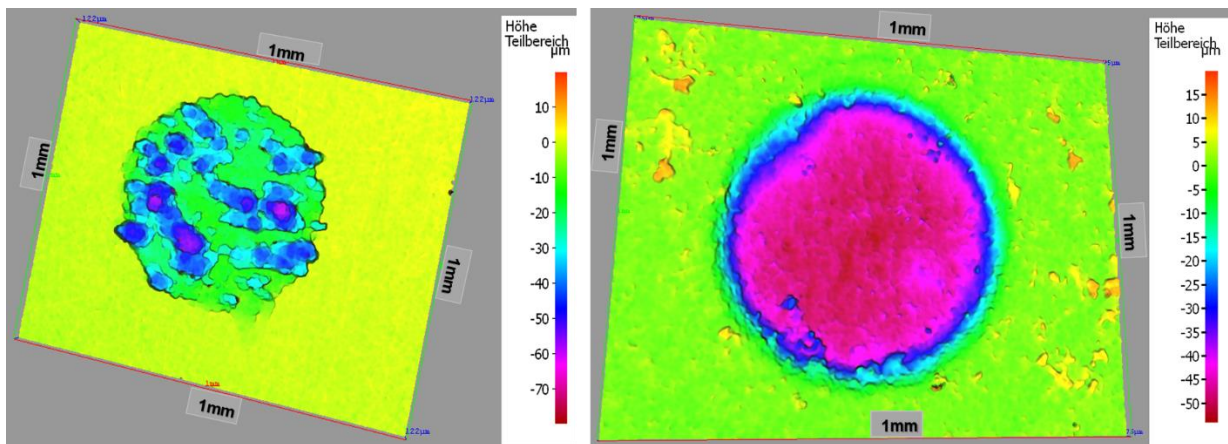
Mit dem VHX-5000 wurden die Messflächen bestimmt. Es wurde bei allen Messflecken in den drei Elektrolyten Flächen von 0,005 cm<sup>2</sup> gemessen, außer im dritten Messdurchgang. Hier wurde eine Fläche von 0,004 cm<sup>2</sup> für die Messung in Ringerlösung pH 7,4 (Ruhepotentialmessung mit 10.000 sec) ermittelt.

Wie in *Abbildung 29* erkennbar ist, ist in Ringerlösung pH 7,4 und in BME die Auflösung der Oberfläche nicht gleichmäßig. Dieses Verhalten spricht für eine Lochfraßkorrosion. In Ringerlösung pH 1 ist die Auflösung der Messfläche gleichmäßig.

Die Oberfläche der Messfläche von Eisen verfärbte sich nach der elektrochemischen Belastung teilweise rotbräunlich, was auch im Elektrolyten erkennbar war (*Abbildung 30*).

Die Sa-Werte sind *Tabelle 34* zu entnehmen.

Mit Hilfe des durch das Alicona IF bestimmten Volumens unterhalb der Referenzebene ergibt sich für die Messung in Ringerlösung pH 7,4 ( $V=7.780.175 \mu\text{m}^3$ , entspricht  $V=7,78 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3$ ) ein Masseverlust von 57,6  $\mu\text{g}$ , der zur weiteren Berechnung der Ladungsmengen  $Q^{\text{Alicona}}$  verwendet werden kann. Alle so berechneten Werte sind *Tabelle 18* und *Tabelle 19* zu entnehmen.



*Abbildung 29* Lichtmikroskopische Aufnahme der Messfläche von Eisen mit dem Alicona IF; links: in Ringerlösung pH 7,4; rechts: in Ringerlösung pH 1. In Ringerlösung pH 7,4 ist eine ungleichmäßige Auflösung der Oberfläche zu erkennen. In Ringerlösung pH 1 ist die Oberflächenauflösung gleichmäßig



Abbildung 30 Lichtmikroskopische Aufnahme der Messfläche von Eisen mit dem Alicona IF; links in BME; und rechts: fotografische Aufnahme der rotbraunen Verfärbung der Ringerlösung pH 7,4 nach elektrochemischer Belastung [Foto: Patricia Kunert]. In BME ist eine ungleichmäßige Oberfläche erkennbar

#### 5.4.4 EDX-Analyse und Rasterelektronenmikroskopie

Mit der EDX-Analyse wurden die Messungen aus dem ersten Messdurchgang in allen Elektrolyten ausgewertet (Abbildung 31). Die für die Messung verwendeten Proben Fe\_01 und Fe\_02 wurden vor Beginn der Messung analysiert. Neben dem größten Bestandteil Eisen (Fe) auf der Oberfläche, wurden auch Kohlenstoff (C), Silizium (Si) und Sauerstoff (O) detektiert.

Nach den Messungen in Ringerlösung wurden Chlor (Cl), Calcium (Ca) und Natrium (Na) auf der Messoberfläche als Elektrolytbestandteile detektiert (Tabelle 17). Zusätzlich hierzu wurden bei pH 1 auch Aluminium (Al) und Magnesium (Mg) detektiert. Diese können zum einen auf eine starke Auflösung des Metalls hindeuten, zum anderen können die Elemente auch aus der Umgebung beziehungsweise aus dem Elektrolyten stammen. In BME wurde ebenfalls Magnesium (Mg) detektiert. Im Gegensatz zu den beiden Ringerlösungen finden sich bei der Messung in BME Kalium (K) und Phosphor (P) als Bestandteile des Elektrolyten auf der Oberfläche wieder (Tabelle 17). Sauerstoff (O), Stickstoff (N) und Silizium (Si) wurden bei der Auswertung der EDX-Analyse nicht berücksichtigt, da es sich bei den Elementen auf der Oberfläche um Verunreinigungen handelt.

## Ergebnisse

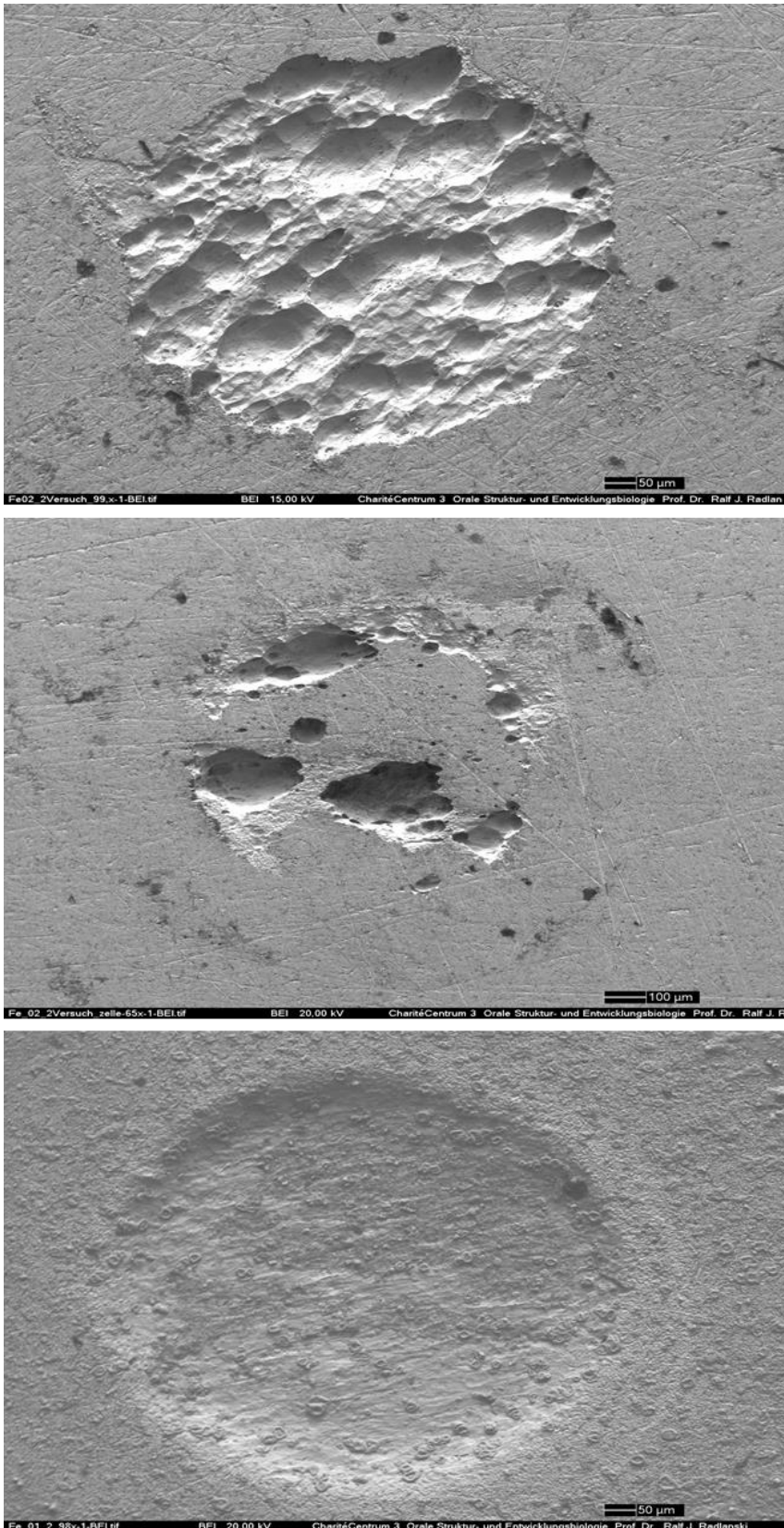


Abbildung 31 REM Aufnahmen zur EDX-Analyse von Eisen; oben: in Ringerlösung pH 7,4; Mitte: in BME und unten: in Ringerlösung pH 1. Ungleichmäßige Auflösung der Oberfläche von Eisen in Ringerlösung pH 7,4 und BME. In Ringerlösung pH 1 sind kleine Flächen mit Lochfraß zu erkennen, im Vergleich zu der Messung in pH 7,4 ist die Korrosion jedoch deutlich gleichmäßiger

## Ergebnisse

Tabelle 17 EDX-Analyse von Eisen nach elektrochemischer Messung in Ringerlösung pH 1, pH 7,4 und BME; in Mas%

Spektrum Fe	Al	Cl	Fe	K	Ca	C	Mg	Na	P	O	S	Si	N
Ringer pH 1													
Mittelwert	0,36	0,57	83,15		0,12	9,30	0,24	0,36	0,20	10,48		0,50	
Standardabw.		0,08	14,21			9,33				6,09		0,50	
Ringer pH 7,4													
Mittelwert		2,56	78,51		0,61	6,25		1,09		9,59	1,20	3,85	2,10
Standardabw.		3,28	9,10			2,67		0,74		4,99	1,26	1,59	
BME													
Mittelwert		13,24	62,09	1,61	1,40	5,62	0,97	8,39	0,70	8,36	0,73	4,61	
Standardabw.		9,20	17,02		1,19	2,82	0,72	10,81	0,41	6,29	0,30	3,00	

### 5.4.5 Elektrolytanalyse mit der ICP-MS

Das Probenvolumen der Ringerlösung pH 7,4 beträgt 4,871 ml. Dieses Volumen wurde mit Hilfe der ICP-MS analysiert und ergab eine Eisenkonzentration von 1926 µg/l. Das entspricht einem Masseverlust  $\Delta m^{\text{ICP-MS}}$  von 9,38 µg. In Kapitel 5.4.6 sind die Masseverluste und Ladungsmengen von Eisen für die unterschiedlichen Elektrolyte und Methoden exemplarisch aufgeführt.

### 5.4.6 Vergleiche der Elektrochemie, der Volumenbestimmung und der ICP-MS anhand der Masseverlustberechnungen und Ladungsmengen

Die aus der elektrochemischen Messung bestimmten Ladungsmengen  $Q^{\text{EC MCS}}$  sind größer als die aus den zu vergleichenden Methoden (Tabelle 46). Weiterhin konnte festgestellt werden, dass die Ladungsmengen pH abhängig sind. Mit sinkendem pH-Wert steigt die Ladungsmenge.

$$Q^{\text{EC MCS}} > Q^{\text{Alcona}} > Q^{\text{ICP-MS}}$$

## Ergebnisse

$$Q^{\text{pH 1}} > Q^{\text{pH 7,4}} > Q^{\text{BME}}$$

Auch die Ergebnisse der Masseverlustberechnungen sind pH abhängig. Für Eisen sind die Masseverlustberechnungen aus der Summe der Ladungsmengen von CV 1 und CV 2 am besten mit den im Alicona IF bestimmten Werten vergleichbar. Sowohl für die Ladungsberechnungen als auch für die Masseverlustberechnungen sind die Werte aus der ICP-MS deutlich kleiner als die anderen Werte.

$$\Delta m^{Q(\Sigma)EC\ MCS} > \Delta m^{Alicona} > \Delta m^{ICP-MS}$$

$$\Delta m^{\text{pH 1}} > \Delta m^{\text{pH 7,4}} > \Delta m^{\text{BME}}$$

*Tabelle 18 Vergleich der Ladungsmengen von Eisen*

Eisen Ladungsmengen Q [As]	$Q^{EC\ MCS}$	$Q^{Alicona}$	$Q^{ICP-MS}$
pH 1	0,583429	0,278826089	
pH 7,4	0,3518711	0,199013417	0,03240878
BME	0,2319281	0,149951082	

*Tabelle 19 Vergleich der Masseverluste von Eisen*

Eisen Masseverlust $\Delta m$ in [g]					
	$\Delta m^{EC\ MCS}$	$\Delta m^{EC\ MCS}$	$\Delta m^{EC\ MCS}$	$\Delta m^{Alicona}$	$\Delta m^{ICP-MS}$
	aus Q (CV1)	aus Q (CV2)	aus Q ( $\Sigma CV1+CV2$ )	aus Volumen (Alicona)	aus ICP-MS
pH 1	1,160E-05	1,56E-04	1,68E-04	8,07E-05	
pH 7,4	1,390E-06	1,01E-04	1,02E-04	5,76E-05	9,38E-06
BME	2,320E-06	6,37E-05	6,60E-05	4,34E-05	

## 5.5 Eisenlegierung – TFe

### 5.5.1 Ruhepotentialmessung

Der Verlauf der Potential-Zeit-Kurve der Eisenlegierung TFe in Ringerlösung pH 1 wird, wie schon für Eisen, durch die Bildung von Gasblasen auf der Messoberfläche gestört. Bei TFe konnten Kontaktabbrüche der Elektroden durch die Gasblasen kontinuierlich nach 500 sec festgestellt werden. Nach manueller Entfernung dieser Gasblasen stabilisierte sich die  $E_{OCP}$ -t-Kurve wieder. In *Abbildung 32* ist die Messung in Ringerlösung pH 1 in korrigierter und in unkorrigierter Form zu finden. Der Verlauf der  $E_{OCP}$ -t-Kurve der Messung in Ringerlösung pH 7,4 ist, bezogen auf den Anfangswert, stabil, die Schwankungen sind nicht signifikant. Das gemessene Ruhepotential liegt anodischer als in pH 1. In BME ist der Verlauf der  $E_{OCP}$ -t-Kurve in den ersten 1000 sec instabil. Sie stabilisiert sich im Anschluss an diese Phase in anodische Richtung und steigt bis in einen positiven Potentialbereich.

Wie in der Elementanalyse von TFe herausgefunden wurde, ist Mangan in TFe mit einem Anteil von 26,75Mas% enthalten (*Tabelle 6*). Die Wasserstoffentwicklung und die Potentialeinstellung werden somit auch von Mangan beeinflusst. Die Standardpotentiale von Eisen und Mangan sind sehr negativ, was dafürspricht, dass das Ruhepotential der Probe TFe negativer sein muss als von reinem Eisen ( $E^0(Fe^{2+}+2e^- \rightleftharpoons Fe) = -0,6815$  V vs. SCE;  $E^0(Mn^{2+}+2e^- \rightleftharpoons Mn) = -1,4215$  V vs. SCE) [57, 58]. Das theoretisch zu erwartende Mischpotential von TFe würde bei -0,8 V liegen. Die  $E_{OCP}$ -t-Kurve nähert sich bei pH 1 diesem Potential an, erreicht dieses allerdings in der Messzeit nicht. Dieses Verhalten kann mit den verschiedenen Oxidationsstufen von Mangan zusammenhängen, wurde in dieser Arbeit nicht näher untersucht.

## Ergebnisse

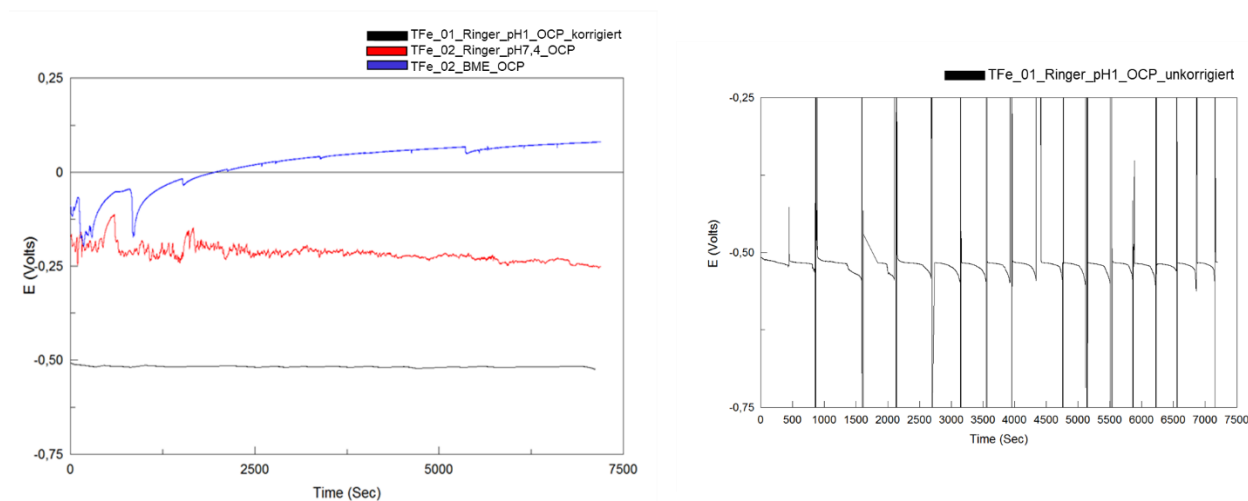


Abbildung 32 Links:  $E_{OCP}$ -t-Kurven [V] der Eisenlegierung TFe in Ringerlösung pH 1 (korrigiert), pH 7,4 sowie in BME; rechts:  $E_{OCP}$ -t-Kurve unkorrigierter Verlauf in Ringerlösung pH 1 - eine Störung der Messung durch die Entstehung von Gasblasen ist kontinuierlich nach 500 sec festzustellen. Anodische Verschiebung der  $E_{OCP}$ -t-Kurve in BME sowie pH-Abhängigkeit der  $E_{OCP}$ -t-Kurven in Ringerlösung pH 1 und pH 7,4 sind deutlich

### 5.5.2 Zyklische Voltametrie

In Tabelle 37 bis Tabelle 42 und Tabelle 44 sind die elektrochemischen Messergebnisse für die beiden Zyklen zusammengefasst. In Abbildung 53 sind die I-E-Kurven sowie die Q-t-Kurven dargestellt. Die Igl-E-Kurven werden in den jeweiligen Unterpunkten in diesem Kapitel beschrieben.

#### 5.5.2.1 Kurzer Zyklus – CV 1

In Ringerlösung pH 7,4 liegen die Nullstrompotentiale wie für Eisen zwischen -0,75 V und -0,5 V. Da die Probe TFe eine Legierung ist, kann von einem Mischpotentialverhalten ausgegangen werden. In Ringerlösung pH 7,4 steigen bei der Oxidation die Igl-E-Kurve an (Abbildung 33). Bei den weiteren Scans stabilisieren sich die Igl-E-Kurven. Die Korrosionsgeschwindigkeiten sind nicht konstant.

In BME liegen die Nullstrompotentiale weiter entfernt voneinander als in Ringerlösung pH 7,4. (+0,5 V bis -0,5 V). Der Verlauf der Igl-E-Kurven ähnelt sich während der gesamten Messung. Im dritten Scan ist ein positiver Peak erkennbar, der auf eine



## Ergebnisse

Funktstörung während der Messung hindeuten kann, die allerdings nicht genau bestätigt werden kann. Die Korrosionsgeschwindigkeiten in BME steigen mit der Zeit marginal an, sind allerdings niedriger als in Ringerlösung pH 7,4.

In Ringerlösung pH 1 kam es aufgrund von verstärkter Gasblasenentstehung zum Kontaktabbruch der Elektroden während der Messung. Es konnten nur die Korrosionsgeschwindigkeiten für Scan 3 und 5 bestimmt werden. Diese sind größer als die Korrosionsgeschwindigkeiten in den anderen Elektrolyten.

## Ergebnisse

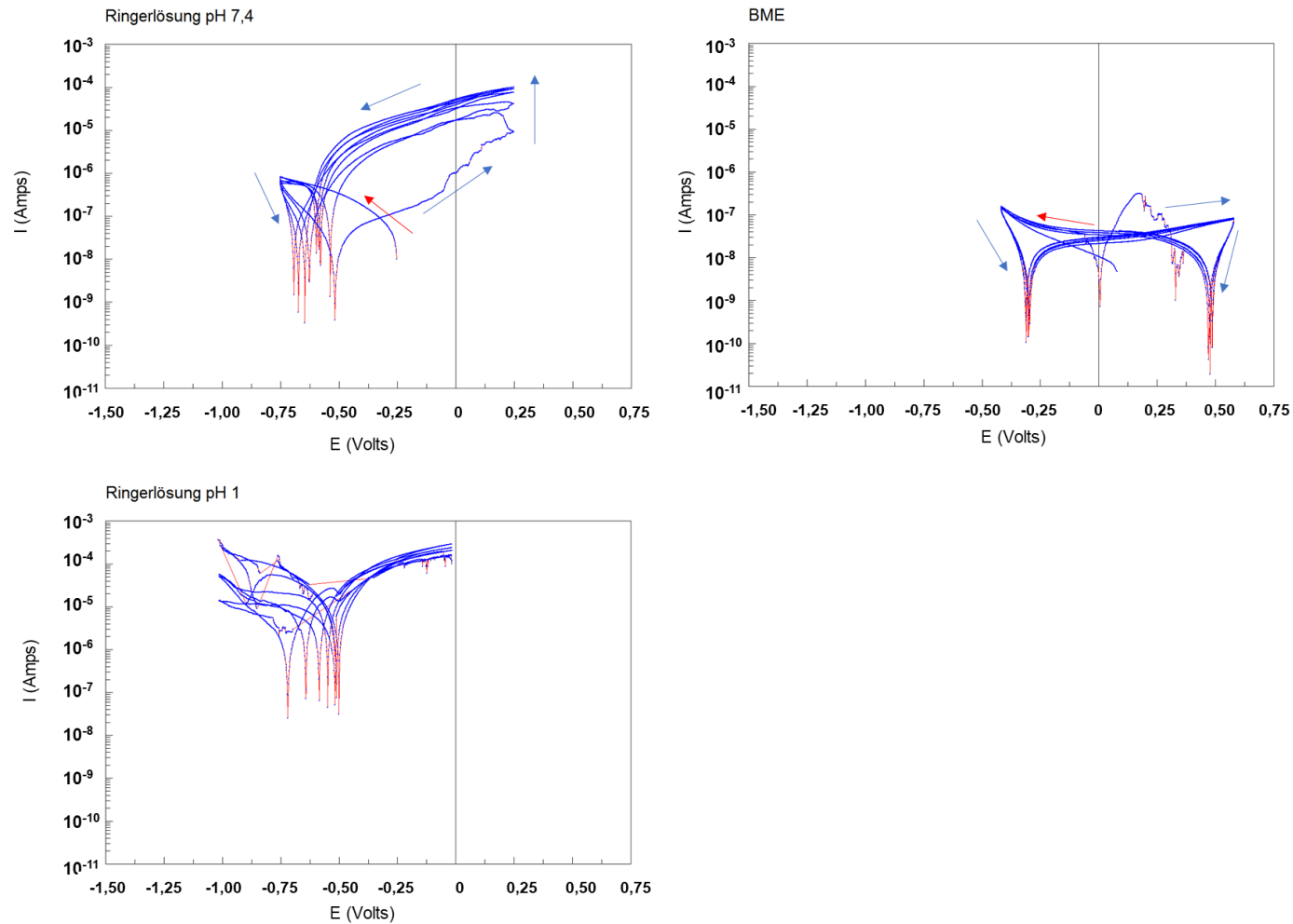


Abbildung 33 Kurzer Zyklus (CV 1): Strom-Spannungskurven (Igl-E-Kurven) der Eisenlegierung TFe; oben links: in Ringerlösung pH 7,4; oben rechts: in BME und unten links: in Ringerlösung pH 1 (korrigiert). Die Nullstrompotentiale sind in anodische und kathodische Richtung vom Standardpotential von Eisen verschoben. In Ringerlösung pH 7,4 steigen die Igl-E-Kurven bei der Oxidation an. Bei der Reduktion haben die Igl-E-Kurven ähnliche Verläufe. In BME fließt deutlich weniger Strom als in Ringerlösung pH 7,4 und pH 1. Bei pH 1 wurde die Messung durch die Entstehung von Gasblasen gestört

### 5.5.2.2 Langer Zyklus – CV 2

In den drei Elektrolyten liegen die Nullstrompotentiale des langen Zyklus CV 2 zwischen -0,75 V und -0,5 V. Der Verlauf der Igl-E-Kurven in Ringerlösung pH 1 und pH 7,4 ist stabil (*Abbildung 34*). Im kathodischen Bereich steigen die Stromdichten mit der Zeit an.

In BME ist das Nullstrompotential des ersten Scans in anodische Richtung verschoben. Nach dieser anfänglichen Verschiebung verlaufen die weiteren Igl-E-Kurven wie in Ringerlösung pH 7,4. Auch in BME steigen die Austauschstromdichten bei der Reduktion an. In Ringerlösung pH 1 brach im vierten Scan der Kontakt der Elektroden ab, da Gasbläschen die Messfläche vollständig bedeckten.

Die Korrosionsgeschwindigkeiten und Ladungen in Ringerlösung pH 1 sind größer als in den anderen Elektrolyten.

## Ergebnisse

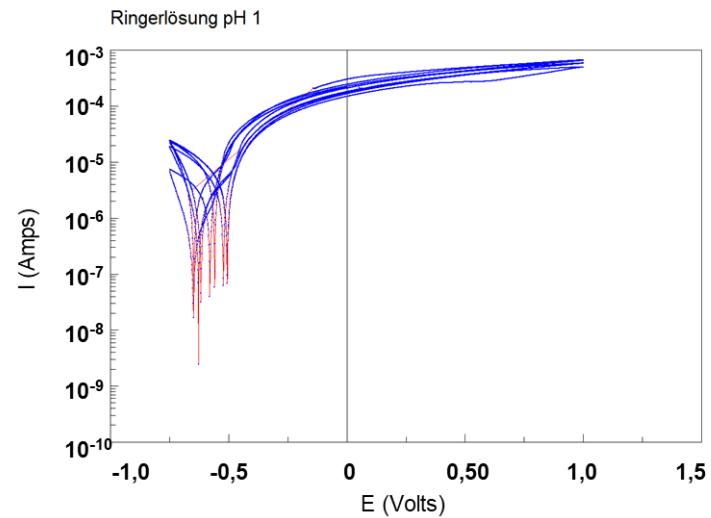
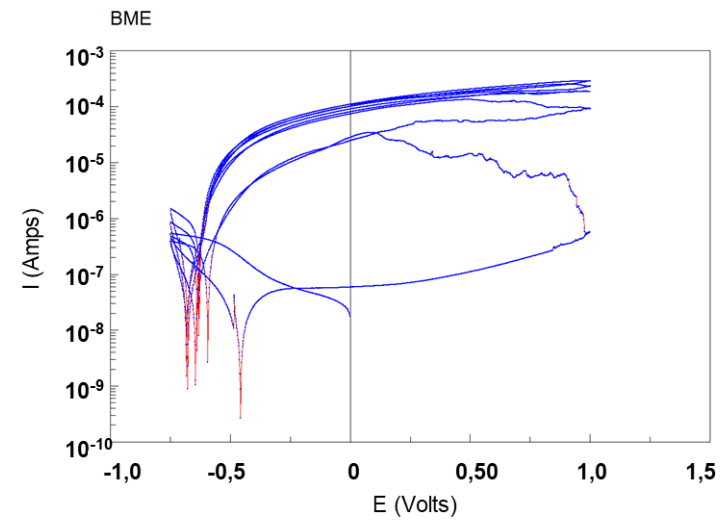
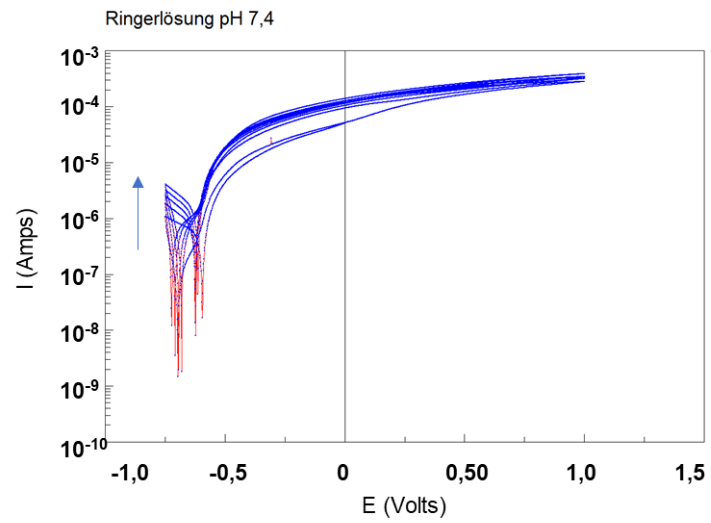


Abbildung 34 Langer Zyklus (CV 2): Strom-Spannungskurven (Igl-E-Kurven) der Eisenlegierung TFe; oben links: in Ringerlösung pH 7,4; oben rechts: in BME und unten links: in Ringerlösung pH 1 (korrigiert). In BME ist eine Verschiebung der Igl-E-Kurve des ersten Scans in anodische Richtung zu erkennen. Während der Reduktion steigen die Stromdichten mit der Zeit an

### 5.5.3 Optische Messung und Volumenbestimmung: Alicona IF/VHX-5000

Die elektrochemisch belasteten Flächen wurden mit dem Keyence VHX-5000 bestimmt. Die ermittelte Messfläche in Ringerlösung pH 1 beträgt 0,005 cm<sup>2</sup>. Die Messflächen in BME und Ringerlösung pH 7,4 betragen 0,004 cm<sup>2</sup>.

Bei der lichtmikroskopischen Betrachtung der Messflächen fällt eine rotbraune beziehungsweise dunkle Verfärbung auf (*Abbildung 35*). Auf dem Messfleck sind einzelne Löcher erkennbar, die ein Zeichen für Lochfraßkorrosion sind. Des Weiteren lässt sich feststellen, dass die Auflösung der Eisenlegierung unregelmäßig ist.

Die ermittelten Sa-Werte sind in *Tabelle 34* dargestellt.

Bei der Volumenmessung mit dem Alicona IF wurde das Volumen unter der Projektionsfläche bestimmt. Für die Messung in Ringerlösung pH 7,4 konnte ein Volumen von 400.514 μm<sup>3</sup> (entspricht 0,40\*10<sup>-6</sup>cm<sup>3</sup>) ermittelt werden. Mit dem ermittelten Volumen wurde folgender Masseverlust bestimmt: Δm=3,08 μg.

Mit Hilfe des Masseverlusts kann die Ladungsmenge  $Q^{\text{Alicona}}$  bestimmt werden, die ein Vergleichswert zu den Ladungsmengen aus der Elektrochemie und der ICP-MS ist.

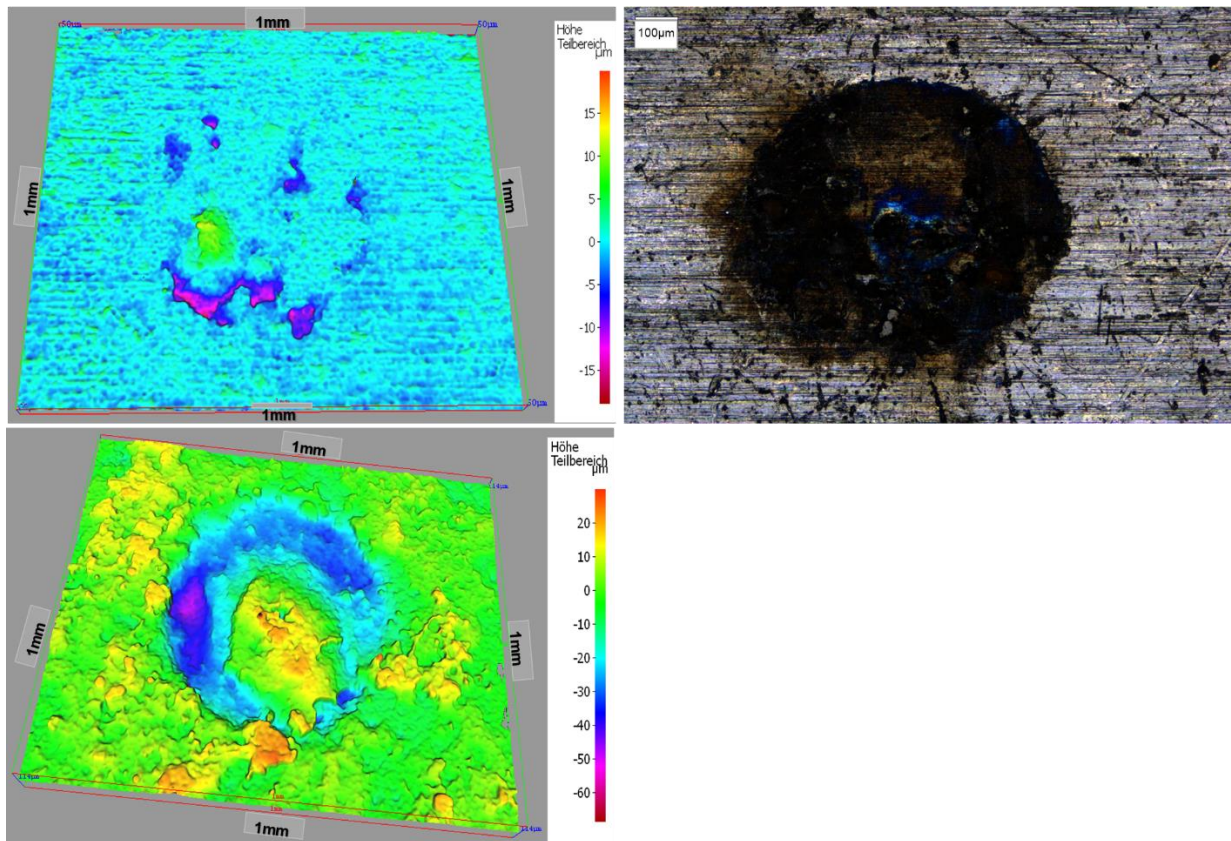


Abbildung 35 Lichtmikroskopische Aufnahme der Messfläche der Eisenlegierung TFe mit dem Alicona IF; links oben: in Ringerlösung pH 7,4; rechts oben: in BME und links unten: in Ringerlösung pH 1. Auf allen drei Aufnahmen ist eine ungleichmäßige Oberflächenauflösung festzustellen. In BME ist eine deutliche Verfärbung (braun und schwarz) der Probe TFe zu sehen

#### 5.5.4 EDX-Analyse und Rasterelektronenmikroskopie

Neben den reinen Legierungselementen Eisen (Fe), Mangan (Mn) und Chrom (Cr) sind Kohlenstoff (C), Silizium (Si), Sauerstoff (O) und Chlor (Cl) auf der unbelasteten Oberfläche detektiert worden. Bei der elektrochemischen Belastung in Ringerlösung pH 1 treten zusätzlich Stickstoff (N) und Schwefel (S) auf, die als Verschmutzung der Oberfläche nicht näher betrachtet werden. In Ringerlösung pH 7,4 wurden auch Natrium (Na) und Calcium (Ca) als Bestandteile der Ringerlösung detektiert – in der Zellkulturlösung zusätzlich auch Phosphor (P), was dafürsprechen kann, dass sich auf der Messoberfläche eine Phosphatschicht gebildet hat. (Tabelle 20, Abbildung 36)

## Ergebnisse

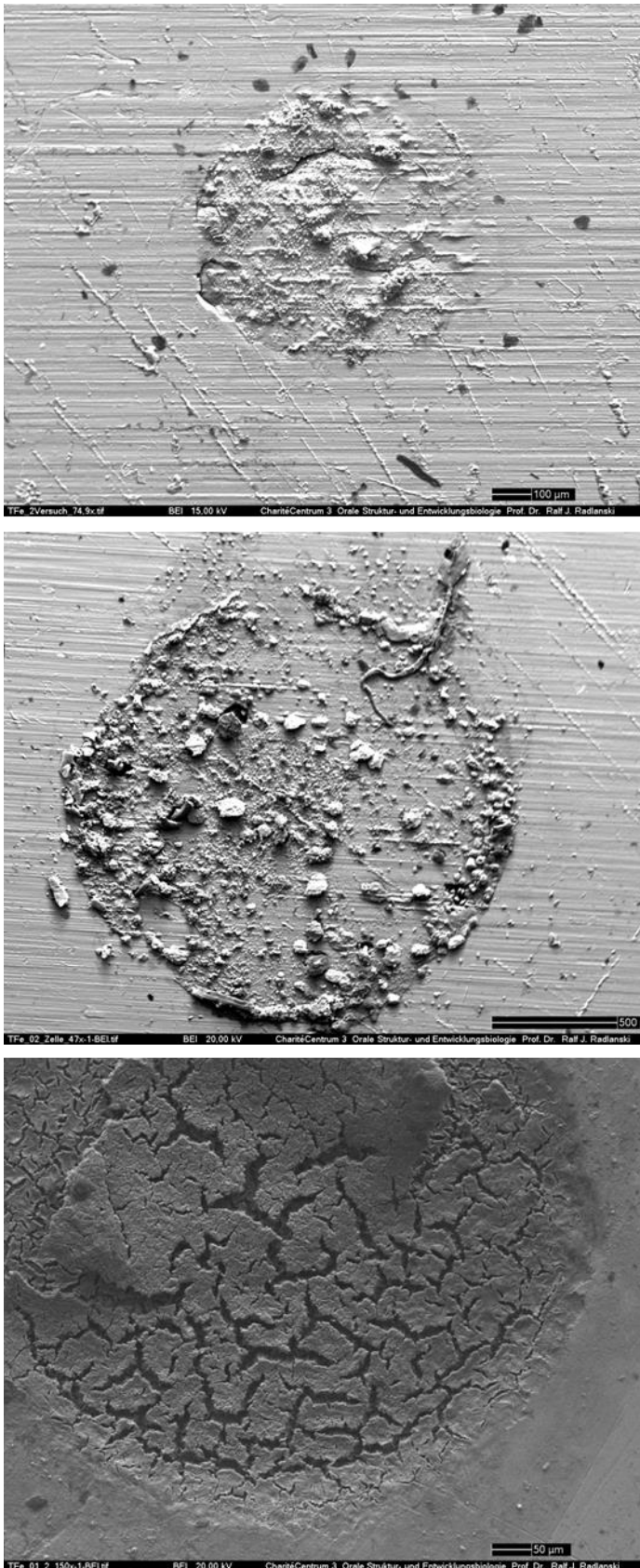


Abbildung 36 REM-Aufnahmen zur EDX-Analyse der Eisenlegierung TFe; oben: in Ringerlösung pH 7,4; Mitte: in BME (Maßstab entspricht 500 µm) und unten: in Ringerlösung pH 1. Ungleichmäßige Auflösung der Oberfläche von TFe in allen Elektrolyten

Tabelle 20 EDX-Analyse der Eisenlegierung TFe nach elektrochemischer Messung in Ringerlösung pH 1, pH 7,4 und BME; in Mas%

Spektrum TFe	Cl	Cr	Fe	Ca	C	Mn	Na	P	O	S	Si	N
Ringer pH 1												
Mittelwert	1,78	0,52	61,53		15,19	9,10			11,10	0,26	0,40	2,01
Standardabw.	1,43	0,05	16,61		13,35	2,64			6,56		0,11	
Ringer pH 7,4												
Mittelwert	2,81	0,82	53,13	0,58	2,89	11,17	4,90		19,31		7,47	
Standardabw.	2,13	0,92	5,27		1,07	8,92	6,12		13,03		13,98	
BME												
Mittelwert	5,54	1,04	50,45		5,27	12,18	0,58	0,36	25,59	0,28	0,54	
Standardabw.	4,37	0,72	7,28		2,99	8,59		0,09	8,05	0,14	0,06	

### 5.5.5 Elektrolytanalyse mit der ICP-MS

Bei der Analyse des Elektrolyten unter Zuhilfenahme der ICP-MS konnten folgende Metallkonzentrationen bestimmt werden:

- 0,5 µg/l Chrom
- 260 µg/l Eisen
- 620 µg/l Mangan.

Aus den Einzelkonzentrationen ergibt sich eine Gesamtkonzentration von 880,5 µg/l. Bezieht man die Gesamtkonzentration auf ein Probevolumen von 4,835 ml, ergibt sich ein Masseverlust von  $\Delta m^{\text{ICP-MS}} = 4,26 \mu\text{g}$ .

### 5.5.6 Vergleiche der Elektrochemie, der Volumenbestimmung und der ICP-MS anhand der Masseverlustberechnungen und Ladungsmengen

Bei der Betrachtung der Ladungsmengen der Eisenlegierung TFe lässt sich eine pH-Anhängigkeit feststellen (Tabelle 21). Aus Tabelle 46 geht hervor, dass die mit dem Alicona IF ermittelten Ladungsmengen niedriger sind als die Ladungsmengen, die mit Hilfe der Elektrochemie ermittelt wurden. Des Weiteren sind die Ladungsmengen  $Q^{\text{Alicona}}$



## Ergebnisse

in BME etwas höher als in Ringerlösung pH 7,4. Vergleicht man diese mit den ermittelten Werten in Ringerlösung pH 1, fällt auf, dass sie um die Hälfte kleiner sind.

Die Ladungsmenge  $Q^{\text{ICP-MS}}$  in Ringerlösung pH 7,4 liegt ungefähr im Bereich der Ladungsmenge  $Q^{\text{Alicona}}$ .

$$Q^{\text{EC MCS}} > Q^{\text{ICP-MS}} \approx Q^{\text{Alicona}}$$

Für die Elektrochemie:

$$Q^{\text{pH 1}} > Q^{\text{pH 7,4}} > Q^{\text{BME}}$$

Für die Volumenbestimmung mit dem Alicona IF:

$$Q^{\text{pH 1}} > Q^{\text{BME}} > Q^{\text{pH 7,4}}$$

Die Masseverluste sind in Ringerlösung pH 1 größer als in den anderen Elektrolyten. Die Masseverluste in BME sind kleiner als in Ringerlösung pH 7,4. Die ermittelten Werte aus der ICP-MS, den Ergebnissen des Alicona IF und der Ladung des CV 1 ähneln sich (*Tabelle 22*).

Für pH 7,4:

$$\Delta m^{\text{EC MCS}} > \Delta m^{\text{ICP-MS}} > \Delta m^{\text{Alicona}}$$

$$\Delta m^{\text{pH 1}} > \Delta m^{\text{pH 7,4}} > \Delta m^{\text{BME}}$$

*Tabelle 21 Vergleich der Ladungsmengen der Eisenlegierung TFe*

TFe Ladungsmengen Q [As]	$Q^{\text{EC MCS}}$	$Q^{\text{Alicona}}$	$Q^{\text{ICP-MS}}$
pH 1	0,49794	0,111058301	
pH 7,4	0,243584	0,010859034	0,01501931
BME	0,14283173	0,060993924	

Ergebnisse

Tabelle 22 Vergleich der Masseverluste der Eisenlegierung TFe

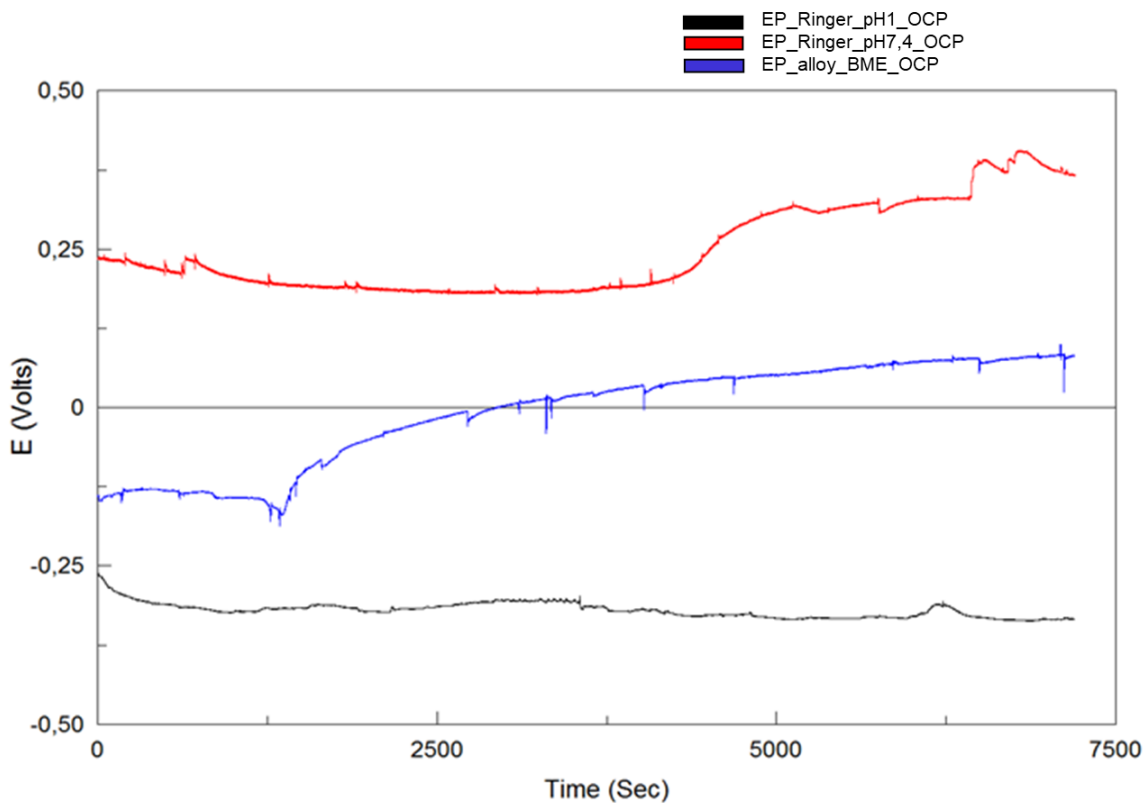
TFe Masseverlust $\Delta m$ in [g]					
	$\Delta m^{\text{EC MCS}}$	$\Delta m^{\text{EC MCS}}$	$\Delta m^{\text{EC MCS}}$	$\Delta m^{\text{Alicona}}$	$\Delta m^{\text{ICP-MS}}$
	aus Q (CV1)	aus Q (CV2)	aus Q ( $\Sigma CV1+CV2$ )	aus Volumen (Alicona)	aus ICP-MS
pH 1	1,080E-05	1,31E-04	1,42E-04	3,15E-05	
pH 7,4	4,820E-06	6,52E-05	7,00E-05	3,08E-06	4,26E-06
BME	4,910E-10	3,97E-05	3,97E-05	1,73E-06	

## 5.6 Elektropolierter 316 SS – EP

### 5.6.1 Ruhepotentialmessung

Die in *Abbildung 37* dargestellten Potential-Zeit-Kurven in Ringerlösung pH 7,4 und BME verschieben sich mit fortlaufender Messung in anodische Richtung. In Ringerlösung pH 7,4 beginnt die Änderung der  $E_{OCP}$ -t-Kurve in anodische Richtung nach ungefähr 4000 sec, in BME nach circa 1250 sec. Die  $E_{OCP}$ -t-Kurve in Ringerlösung pH 1 ist stabil und ändert sich nur leicht in kathodische Richtung.

Vergleicht man die  $E_{OCP}$ -t-Kurven der verschiedenen Elektrolyte, wird deutlich, dass die  $E_{OCP}$ -t-Kurve in pH1 im Gegensatz zu den anderen Kurven in kathodische Richtung verschoben ist. Zwischen den  $E_{OCP}$ -t-Kurven der Messung in Ringerlösung pH 1 und pH 7,4 liegen fast  $\pm 1$  V Unterschied.



*Abbildung 37*  $E_{OCP}$ -t-Kurven [V] des elektropolierten 316 SS EP in Ringerlösung pH 1, pH 7,4 sowie in BME. In pH 1 ist die  $E_{OCP}$ -t-Kurve in kathodische Richtung verschoben

## 5.6.2 Zyklische Voltametrie

In den folgenden Kapiteln (5.6.2.1 und 5.6.2.2) sind die Igl-E-Kurven dargestellt. Die in diesen Unterpunkten ausgewerteten elektrochemischen Messergebnisse sind in *Tabelle 37* bis *Tabelle 42* sowie in *Tabelle 44* im Anhang zu finden. In *Abbildung 54* im Anhang sind die I-E-Kurven sowie die Q-t-Kurven von EP dargestellt.

### 5.6.2.1 Kurzer Zyklus – CV 1

In Ringerlösung pH 7,4 befinden sich die Nullstrompotentiale zwischen -0,125 V und +0,75 V. Der erste Scan ist in kathodischer Richtung minimal gegenüber den anderen Scans verschoben, stabilisiert sich jedoch schnell (*Abbildung 38*). Anschließend steigen die Stromdichten und die Scans im anodischen Bereich mit der Zeit an, jedoch ist während der gesamten Belastung sehr wenig Strom messbar. Auch das Rauschverhalten der Igl-E-Kurven deutet darauf hin, dass während der zykl voltametrischen Messung wenig Strom fließt.

In BME fließt während der anfänglichen Belastung des ersten Scans in kathodischer Richtung weniger Strom als in den folgenden. Die Nullstrompotentiale liegen zwischen -0,3 V und +0,5 V. Auffallend ist die sinkende Stromdichte in kathodischer Richtung in Abhängigkeit von der Zeit, was sowohl für den Aufbau einer Passivierungsschicht sprechen kann als auch mit der geringen Stromdichte während der gesamten Messung zusammenhängen kann.

In Ringerlösung pH 1 entstanden während der Messung Gasblasen, wodurch der Kontakt zwischen den Elektroden im vierten Scan abbrach. Die Igl-E-Kurven rauschen nicht so stark wie in den anderen Elektrolyten.

In Ringerlösung pH 7,4 und BME verändern sich die Korrosionsgeschwindigkeiten kaum, in pH 1 steigen sie an und sind im Vergleich größer als in den anderen Elektrolyten.

## Ergebnisse

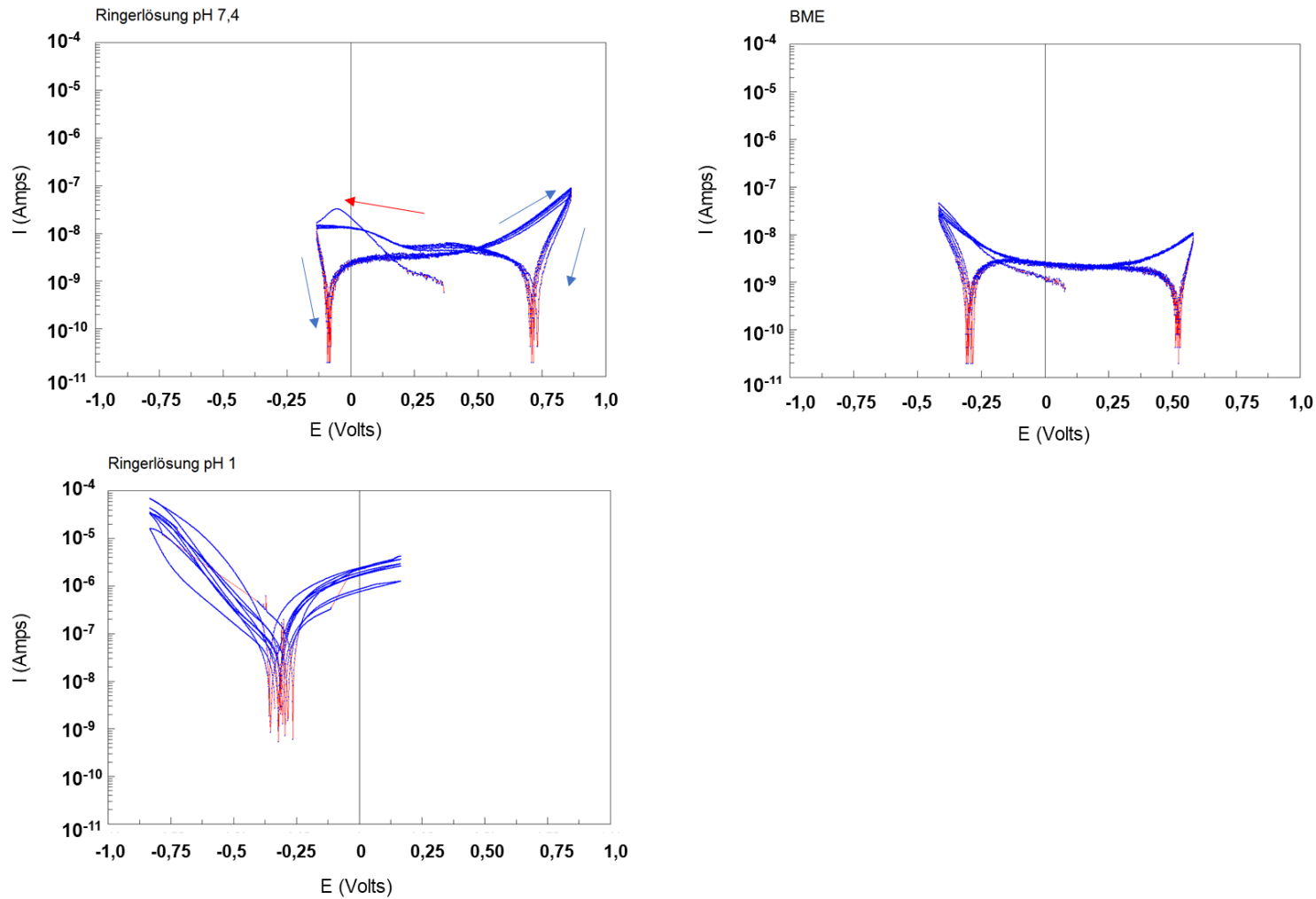


Abbildung 38 Kurzer Zyklus (CV 1): Strom-Spannungskurven (Igl-E-Kurven) des elektropolierten 316 SS EP; oben links: in Ringerlösung pH 7,4; oben rechts: in BME und unten links: in Ringerlösung pH 1 (korrigiert). In Ringerlösung pH 7,4 und BME waren die gemessenen Austauschstromdichten sehr klein

### 5.6.2.2 Langer Zyklus – CV 2

Während des langen Zyklus CV 2 ist kein Rauschverhalten der Igl-E-Kurven wie im CV 1 erkennbar. In Ringerlösung pH 7,4 und BME liegen die Nullstrompotentiale zwischen -0,5 V und +0,75 V. In anodischer Richtung nehmen die Stromdichten mit der Zeit ab. In Ringerlösung pH 1 liegen die Nullstrompotentiale zwischen -0,5 V und 0 V. Das Verhalten der Igl-E-Kurven ist deutlich instabiler als in den neutralen Elektrolyten. Die Igl-E-Kurven weisen einige Peaks auf, sowohl in anodischer als auch kathodischer Richtung (*Abbildung 39*).

Die Korrosionsgeschwindigkeiten steigen in BME und Ringerlösung pH 1 an, in Ringerlösung pH 7,4 bleiben sie konstant.

Die niedrigen Austauschstromdichten im CV 1 und CV 2 sind somit charakteristisch für die Probe EP und zeigen, dass in neutraler Umgebung kein signifikant messbarer Strom bei zykelvoltametrischer Belastung fließt.

## Ergebnisse

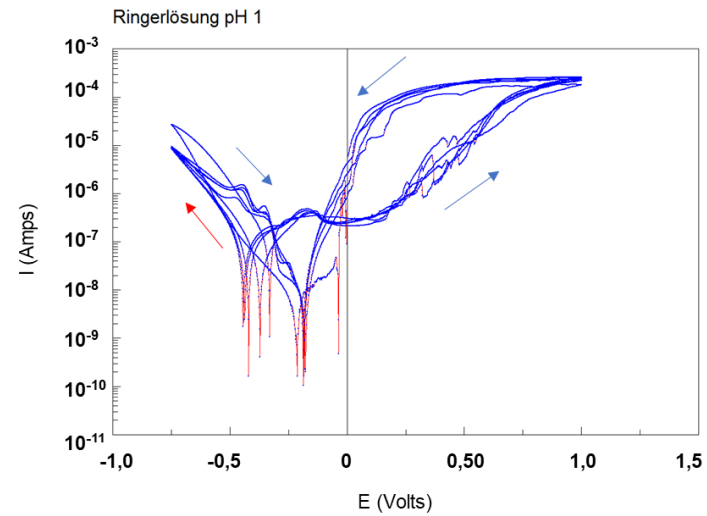
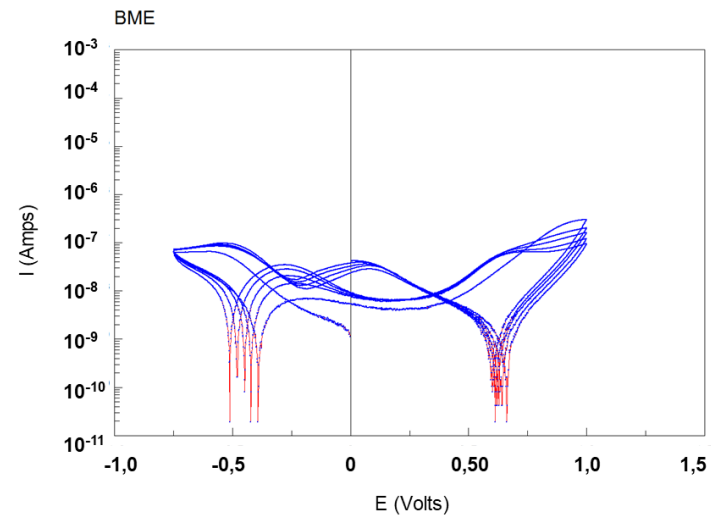
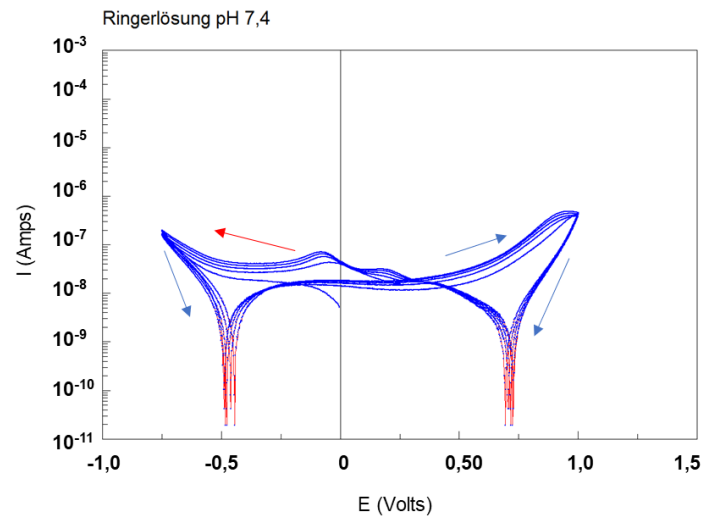


Abbildung 39 Langer Zyklus (CV 2): Strom-Spannungskurven ( $I$ - $E$ -Kurven) des elektroplierten 316 SS EP; oben links: in Ringerlösung pH 7,4; oben rechts: in BME und unten links: in Ringerlösung pH 1

### 5.6.3 Optische Messung und Volumenbestimmung: Alicona IF/VHX-5000

Die Oberfläche der Probe EP ist nach den elektrochemischen Messungen nicht sichtbar korrodiert, es ist lediglich eine Auflagerung des Elektrolyten erkennbar, die sich entfernen ließ. Somit konnten auch keine Messflächen bestimmt oder Volumina berechnet werden. Es ist aufgrund der intakten Oberfläche nicht möglich die Oberflächenanalyse der Messflächen durchzuführen. Aufgrund dieser Tatsache kann die Bestimmung der Ladungsmenge  $Q^{\text{Alicona}}$  über das Volumen nicht durchgeführt werden. Zur Berechnung der Korrosionsgeschwindigkeiten wurde als Messfläche die Fläche der Pipettenspitze verwendet, die durchschnittlich  $0,005 \text{ cm}^2$  beträgt.

### 5.6.4 EDX-Analyse und Rasterelektronenmikroskopie

Die EP-Proben (bezogen auf die reinen Legierungselemente) bestehen aus Eisen (Fe) (60,66 Mas%), Mangan (Mn) (1,51 Mas%), Chrom (Cr) (23,55 Mas%), Molybdän (Mo) (3,34 Mas%) und Nickel (Ni) (10,94 Mas%) (*Tabelle 6*). Während der Messung in Ringerlösung pH 1 lagerten sich Sauerstoff (O), Chlor (Cl), Natrium (Na) und Calcium (Ca) aus dem Elektrolyten auf der Oberfläche ab. In Ringerlösung pH 7,4 besteht zusätzlich eine Auflagerung auf der Messfläche aus Aluminium (Al) und Phosphor (P). In BME sind neben diesen Elementen auch Barium (Ba), Magnesium (Mg) und Kalium (K) detektiert worden. (*Tabelle 23*)



## Ergebnisse

*Tabelle 23 EDX-Analyse des elektropolierten 316 SS EP nach elektrochemischer Messung in Ringerlösung pH 1, pH 7,4 und BME; in Mas%*

Spektrum EP	Al	Ba	Cl	Cr	Fe	K	Ca	C	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	O	S	Si	N
Ringer pH 1																		
Mittelwert			2,67	15,92	45,83		0,28	15,75		1,61	2,42	2,05	10,79		5,74	0,97	0,53	10,80
Standardabw.			2,52	9,38	28,24			28,67		0,01	0,13	1,05	0,76		9,85		0,12	
Ringer pH 7,4																		
Mittelwert	0,18		0,83	12,05	50,39			19,52		1,42	2,02	0,96	9,34	0,01	10,12		0,38	
Standardabw.				7,96	33,34			32,16		0,02	0,08		0,60		16,93		0,20	
BME																		
Mittelwert	0,33	1,46	8,70	13,55	47,85	1,49	1,67	7,09	0,61	1,31	1,95	7,70	9,03	1,36	6,26		1,60	
Standardabw.			13,16	6,89	23,95		1,07	7,00	0,02	0,18	0,32	9,92	1,29	0,02	6,67		2,62	

### 5.6.5 Elektrolytanalyse mit der ICP-MS

Mit der ICP-MS wurden für EP folgende Metallionenkonzentrationen in Ringerlösung pH 7,4 nach elektrochemischer Messung analysiert:

- Chrom 1,4 µg/l
- Eisen 47,2 µg/l
- Mangan 32,8 µg/l
- Molybdän 1,1 µg/l
- Nickel 146 µg/l.

Das Probenvolumen betrug 4,819 ml. Der Wert von Nickel ist deutlich zu hoch verglichen mit den prozentualen Anteilen der Elemente in der EDX-Analyse (Kapitel 5.6.4). In der weiteren Analyse wurde festgestellt, dass Nickel in der reinen Ringerlösung vorhanden ist. Die Konzentration von Nickel ist bei den Messungen von EP und PO höher als bei den anderen Proben, da die Metallionenkonzentrationen nach der elektrochemischen Messung im Elektrolyten aufgrund der hier fehlenden Korrosion sehr niedrig waren und Nickel als Bestandteil der Ringerlösung nachweisbar war. Zur Berechnung des Masseverlustes wurden verschiedene Überlegungen angestellt, um den Masseverlust  $\Delta m^{\text{ICP-MS}}$  durch den hohen Nickelgehalt nicht zu verfälschen: zum einen wurde Nickel in der Berechnung komplett ausgelassen, was einen Masseverlust von  $\Delta m^{\text{ICP-MS}}=0,039 \mu\text{g}$  ergab. Bei Berechnung mit dem gesamten Nickelgehalt wurde ein Masseverlust von  $\Delta m^{\text{ICP-MS}}=1,1 \mu\text{g}$  ermittelt, was in der Nähe von  $\Delta m^{\text{EC MCS}}$  aus der Ladung des langen Zyklus CV 2 liegt (*Tabelle 25*). Eine weitere Überlegung war, den Gehalt an Eisen durch neun zu dividieren, um so den theoretischen Anteil von Nickel in einem 18/8 Stahl herauszubekommen. Hierbei ergäbe sich ein Nickelgehalt von 5,24 µg/l und ein Masseverlust von  $\Delta m^{\text{ICP-MS}}=0,042 \mu\text{g}$ . Mit Hilfe dieser Masseverluste lässt sich die Ladungsmenge  $Q^{\text{ICP-MS}}$  errechnen, die mit den aus der Elektrochemie ermittelten Ladungsmengen verglichen werden kann.

### 5.6.6 Vergleiche der Elektrochemie, der Volumenbestimmung und der ICP-MS anhand der Masseverlustberechnungen und Ladungsmengen

Die Ladungsmengen und auch Masseverluste konnten für die Probe EP nur mit Hilfe der Elektrochemie und der ICP-MS bestimmt werden, da im Alicona IF keine bildgebende Auswertung der Messfläche erfolgen konnte. Die ermittelten Ladungsmengen sind sehr klein und sind in Ringerlösung pH 1 größer als in den neutralen pH-Werten (*Tabelle 24*). Die Werte für Ringerlösung pH 7,4 und BME unterscheiden sich minimal. Mit der ICP-MS wurden Ladungsmengen bestimmt, die deutlich niedriger sind als die Ladungsmengen aus der Elektrochemie. Insgesamt kommt die Ladungsmenge der Berechnung mit der gesamten Nickelkonzentration den Ladungsmengen  $Q^{EC\ MCS}$  am nächsten. Für die Masseverluste ist eine pH-Abhängigkeit feststellbar (*Tabelle 25*). Der Masseverlust aus der ICP-MS mit dem gesamten Nickelgehalt ähnelt dem Masseverlust aus der Ladungsmenge des CV 2 am meisten.

*Tabelle 24 Vergleich der Ladungsmengen des elektropolierten 316 SS EP*

EP Ladungsmengen Q [As]	$Q^{EC\ MCS}$	$Q^{ICP-MS}$
pH 1	-0,3234274	
pH 7,4	0,0937698	Ni gesamt: 0,004444112 Ni ohne: 0,000157564 Ni 18/8: 0,000169684
BME	0,0927657	

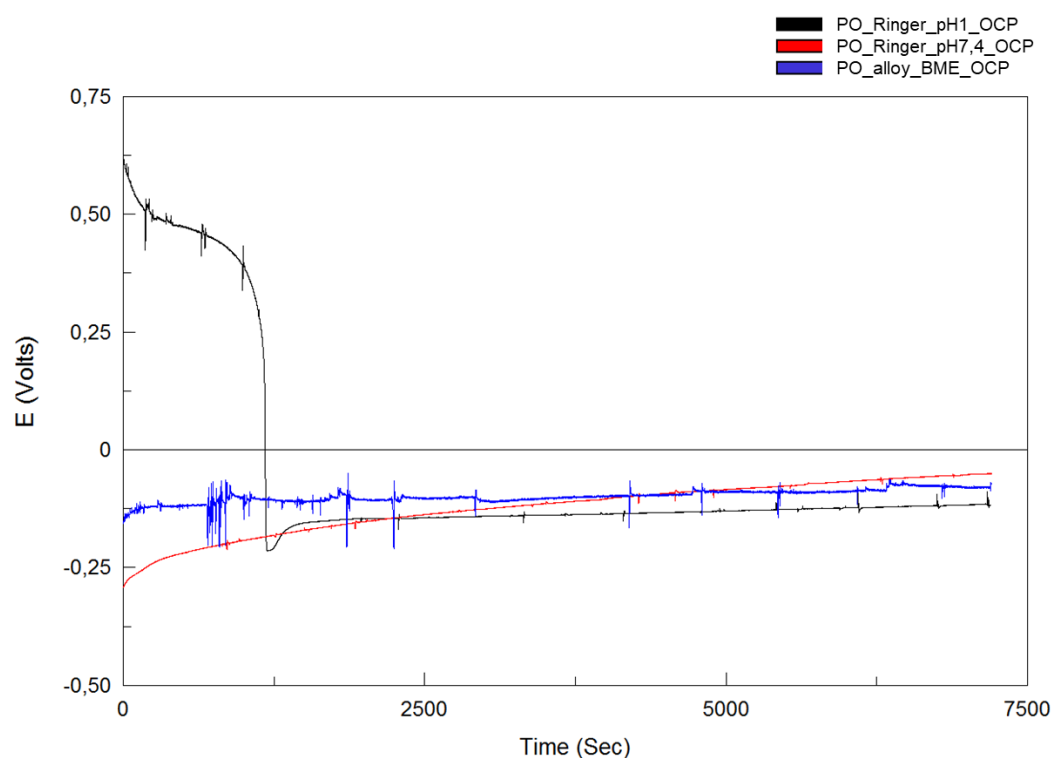
*Tabelle 25 Vergleich der Masseverluste des elektropolierten 316 SS EP*

Ergebnisdarstellung EP Masseverlust m in [g]						
	$\Delta m^{EC\ MCS}$	$\Delta m^{EC\ MCS}$	$\Delta m^{EC\ MCS}$	$\Delta m^{ICP-MS}$	$\Delta m^{ICP-MS}$	$\Delta m^{ICP-MS}$
	aus Q (CV1)	aus Q (CV2)	aus Q ( $\Sigma CV1+CV2$ )	ICP-MS (Nickel gesamt)	ICP-MS (ohne Nickel)	ICP-MS (Nickel: 18/8)
pH 1	-8,10054E-05	9,51115E-07	-8,00543E-05			
pH 7,4	2,21101E-05	1,09968E-06	2,32098E-05	1,1E-06	3,90E-08	Ni (5,24) 4,20E-08
BME	2,18267E-05	1,13455E-06	2,29612E-05			

## 5.7 Mit Sauerstoff plasmierter 316 SS – PO

### 5.7.1 Ruhepotentialmessung

Die Potential-Zeit-Kurve der Messung in Ringerlösung pH 1 verschiebt sich innerhalb der ersten 1200 sec in kathodische Richtung von +0,6 V auf -0,21 V und ist danach relativ konstant (*Abbildung 40*). In Ringerlösung pH 7,4 und BME verschieben sich die  $E_{OCP}$ -t-Kurven in der gesamten Messzeit in anodische Richtung. Die Ruhepotentiale in den drei Elektrolyten befinden sich nach 7200 sec zwischen 0 V und -0,25 V.



*Abbildung 40  $E_{OCP}$ -t-Kurven [V] von mit Sauerstoff plasmierter 316 SS PO in Ringerlösung pH 1, pH 7,4 sowie in BME. Nach anfänglich starker Verschiebung in kathodische Richtung stabilisiert sich der Verlauf der  $E_{OCP}$ -t-Kurve in Ringerlösung pH 1. Nach 7200 sec nähern sich die Ruhepotentiale in allen drei Elektrolyten an*

## 5.7.2 Zyklische Voltametrie

Die elektrochemischen Messergebnisse des kurzen und des langen Zyklus werden im Folgenden erläutert und sind *Tabelle 37* bis *Tabelle 42* und *Tabelle 44* zu entnehmen. Im Vergleich zu den Igl-E-Kurven, die in den folgenden Abschnitten zu finden sind, sind in *Abbildung 55* im Anhang die I-E-Kurven sowie die Q-t-Kurven dargestellt.

### 5.7.2.1 Kurzer Zyklus – CV 1

Die Nullstrompotentiale des kurzen Zyklus CV 1 sind bei PO zwischen -0,5 V und +0,5 V verteilt. (*Abbildung 41*). Die Stromdichten und somit auch die Korrosionsgeschwindigkeiten werden von Scan zu Scan im kathodischen Bereich kleiner.

In BME sind die Igl-E-Kurven durch das Rauschverhalten charakterisiert. Während der Messungen in Ringerlösung pH 7,4 und BME fließt wenig Strom.

Die Korrosionsgeschwindigkeiten in Ringerlösung pH 1 ähneln denen in Ringerlösung pH 7,4 und verändern sich während der Scans nur minimal.

Im Vergleich zu den Eisen- und Zinkproben fließt weniger Strom, was darauf schließen lässt, dass die Probenoberfläche durch die elektrochemische Belastung des CV 1 kaum beeinflusst werden.

## Ergebnisse

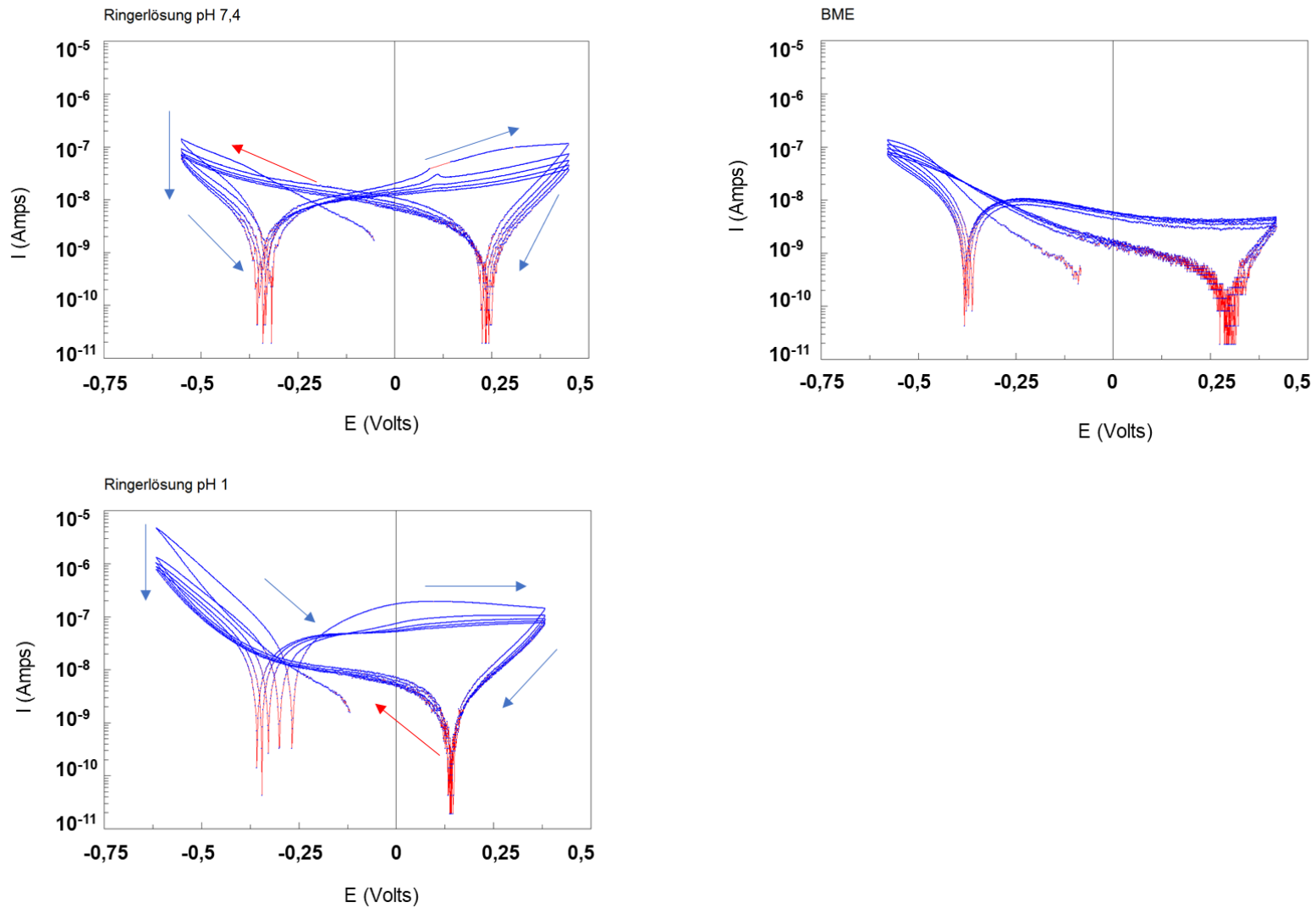


Abbildung 41 Kurzer Zyklus (CV 1): Strom-Spannungskurven ( $I$ - $E$ -Kurven) des mit Sauerstoff plasmiierten 316 SS PO; oben links: in Ringerlösung pH 7,4 (korrigiert); oben rechts: in BME und unten links: in Ringerlösung pH 1. In Ringerlösung pH 7,4 und BME waren die gemessenen Stromdichten sehr klein

### 5.7.2.2 Langer Zyklus – CV 2

Die Nullstrompotentiale in Ringerlösung pH 7,4 liegen zwischen -0,5 V und +0,5 V. In Ringerlösung pH 1 und BME sind die Nullstrompotentiale in anodische Richtung bis +0,75 V verteilt (*Abbildung 42*). Die Igl-E-Kurven sind charakterisiert durch positive und negative Peaks in kathodischer und anodischer Richtung, vor allem bei circa 0 V.

In BME steigen die Korrosionsgeschwindigkeiten leicht an, sind aber kleiner als in Ringerlösung pH 7,4.

In Ringerlösung pH 1 sind die Korrosionsgeschwindigkeiten höher als in den anderen Elektrolyten und steigen minimal an.

Die Ladungsmengen zeigen wie bei der Probe EP kein charakteristisches Verhalten.

## Ergebnisse

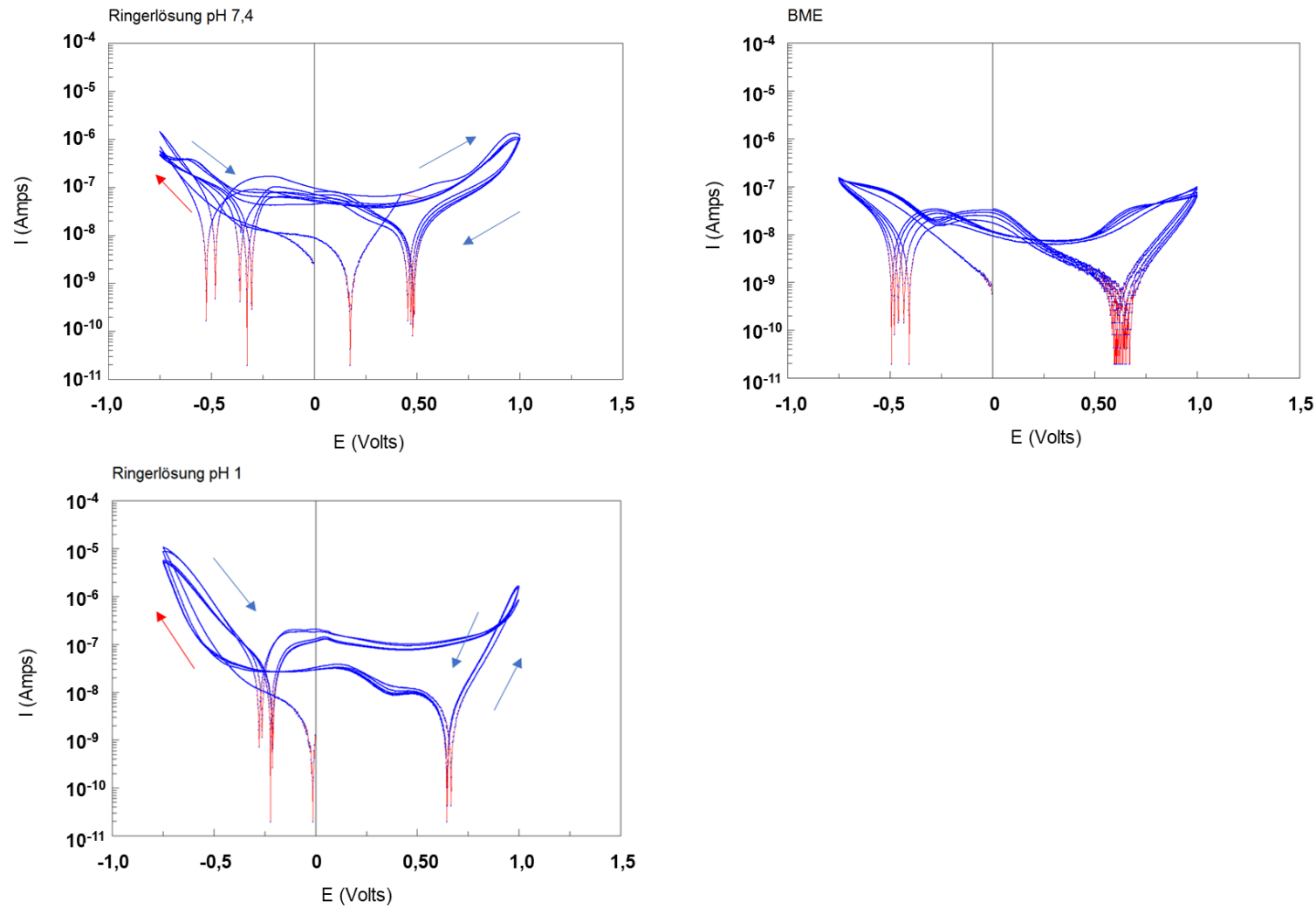


Abbildung 42 Langer Zyklus (CV 2): Strom-Spannungskurven (Igl-E-Kurven) des mit Sauerstoff plasmiierten 316 SS PO; oben links: in Ringerlösung pH 7,4 (korrigiert); oben rechts: in BME und unten links: in Ringerlösung pH 1. Die Igl-E-Kurvenverläufe sind in den drei Elektrolyten durch positive und negative Peaks während der Belastung in anodische und kathodische Richtung charakterisiert



### 5.7.3 Optische Messung und Volumenbestimmung: Alicona IF/VHX-5000

Für die Probe PO konnten keine adäquaten Messflächen analysiert und optisch festgehalten werden, da sich die Oberfläche während der elektrochemischen Messung nicht veränderte. Als Messfläche wurde wie bei EP der Normwert der Pipettenspitze von  $0,005 \text{ cm}^2$  zur Berechnung der Korrosionsgeschwindigkeit eingesetzt. Es konnte kein Volumen mit Hilfe des Alicona IF bestimmt werden, womit auch die Ladungsmenge  $Q^{\text{Alicona}}$  nicht bestimmt werden konnte.

### 5.7.4 EDX-Analyse und Rasterelektronenmikroskopie

Die Bestandteile der Probe ohne Messung sind *Tabelle 6* zu entnehmen. Da es sich hierbei auch um einen 316 SS handelt, ähneln sich die Bestandteile der Proben EP und PO. In Ringerlösung pH 1 befinden sich auf der Messfläche Ablagerungen bestehend aus Kupfer (Cu), Natrium (Na), Kalium (K), Calcium (Ca) und Stickstoff (N) (*Tabelle 26*). Diese können aus dem Elektrolyten stammen oder Verunreinigungen der Oberfläche sein. In Ringerlösung pH 7,4 konnten geringe Menge Zirkon (Zr) detektiert werden. In BME wurden zusätzlich Magnesium (Mg) und Schwefel (S) detektiert, sowie Phosphor (P), die auch Elektrolytbestandteile sein können.

Ergebnisse

Tabelle 26 EDX-Analyse des mit Sauerstoff plasmiierten 316 SS PO nach elektrochemischer Messung in Ringerlösung pH 1, pH 7,4 und BME; in Mas%

Spektrum PO	Cl	Cr	Fe	K	Ca	C	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	O	S	Si	N	Zr	Cu
Ringer pH 1																		
Mittelwert	2,98	17,50	58,85	0,10	0,32	3,67		1,43	2,14	0,47	9,34		2,77		0,50	1,25		0,35
Standardabw.	3,83	0,67	9,35			3,11		0,17	0,18		1,44		3,31		0,03			
Ringer pH 7,4																		
Mittelwert	3,92	14,25	54,66	0,28		8,19		1,19	1,71	10,26	4,14		4,77		0,30	5,81	0,55	
Standardabw.	5,75	4,02	13,33			10,04		0,35	0,71	8,77	3,64				0,10			
BME																		
Mittelwert	8,65	12,25	40,79	1,44	4,78	6,90	1,09	0,89	1,67	13,58	5,68	2,45	9,88	0,87	0,39			
Standardabw.	11,10	5,77	19,82	1,50	1,74	3,95	0,36	0,45	0,57	13,02	2,70	0,95	2,59	1,13	0,21			

### 5.7.5 Elektrolytanalyse mit der ICP-MS

Mit der ICP-MS wurden folgende Elektrolytbestandteile analysiert:

- Chrom 2 µg/l
- Eisen 26,8 µg/l
- Mangan 20,6 µg/l
- Molybdän 0,3 µg/l
- Nickel 138 µg/l.

Das Probenvolumen betrug 5,189 ml. Der Wert von Nickel ist wie bei der Bestimmung von EP deutlich zu hoch. Es kann davon ausgegangen werden, dass der zu hohe Nickelgehalt in Verbindung mit dem Elektrolyten steht, da derselbe Ansatz der Ringerlösung wie für alle anderen Messungen verwendet wurde. Zur Berechnung wurden unterschiedliche Möglichkeiten verwendet: zum einen wurde Nickel komplett aus der Berechnung ausgeklammert, was einen Masseverlust von  $\Delta m^{\text{ICP-MS}}=0,026 \mu\text{g}$  ergab. Zum anderen wurde bei der Berechnung mit dem gesamten Nickelgehalt ein Masseverlust von  $\Delta m^{\text{ICP-MS}}=0,97 \mu\text{g}$  ermittelt. Eine weitere Möglichkeit ist es, den Gehalt an Eisen durch neun zu dividieren, um so den theoretischen Anteil von Nickel in einem 18/8 Stahl zu erhalten. Es ergeben sich ein Nickelgehalt von 2,97µg/l und ein Masseverlust von  $\Delta m^{\text{ICP-MS}}=0,027 \mu\text{g}$ . Über den Masseverlust kann auch die Ladungsmenge berechnet werden, die mit der elektrochemisch bestimmten Ladungsmenge  $Q^{\text{EC MCS}}$  verglichen werden kann.

### 5.7.6 Vergleiche der Elektrochemie, der Volumenbestimmung und der ICP-MS anhand der Masseverlustberechnungen und Ladungsmengen

Die Ladungsmengen aus der Elektrochemie sind für die Probe PO nicht abhängig vom pH-Wert (*Tabelle 27*). Die Ladungsmengen  $Q^{\text{ICP-MS}}$  sind deutlich kleiner als die Ladungsmengen  $Q^{\text{EC MCS}}$  (*Tabelle 46*). In Ringerlösung pH 7,4 ist die Ladungsmenge  $Q^{\text{ICP-MS}}$  mit dem gesamten Nickelgehalt ungefähr um die Hälfte kleiner als die Ladungsmenge aus der elektrochemischen Messung. Der Masseverlust der ICP-MS mit gesamtem Nickelgehalt lässt sich mit den Masseverlusten aus den Ladungsmengen

Ergebnisse

( $\Delta m^{EC\ MCS}$ ) aus dem CV 2 und der Summe des CV 1 und CV 2 vergleichen, ist aber tendenziell kleiner als diese (Tabelle 28). Die Werte der ICP-MS sind ungefähr um die Hälfte kleiner als die Werte der Elektrochemie, liegen aber im selben Potenzbereich.

Tabelle 27 Vergleich der Ladungsmengen des mit Sauerstoff plasmieren 316 SS PO

PO Ladungsmengen Q [As]	$Q^{EC\ MCS}$	$Q^{ICP-MS}$
pH 1	-0,1071773	
pH 7,4	0,00815676	Ni gesamt: 0,003896741 Ni ohne: 0,000104449 Ni 18/8: 0,000108466
BME	-0,744329	

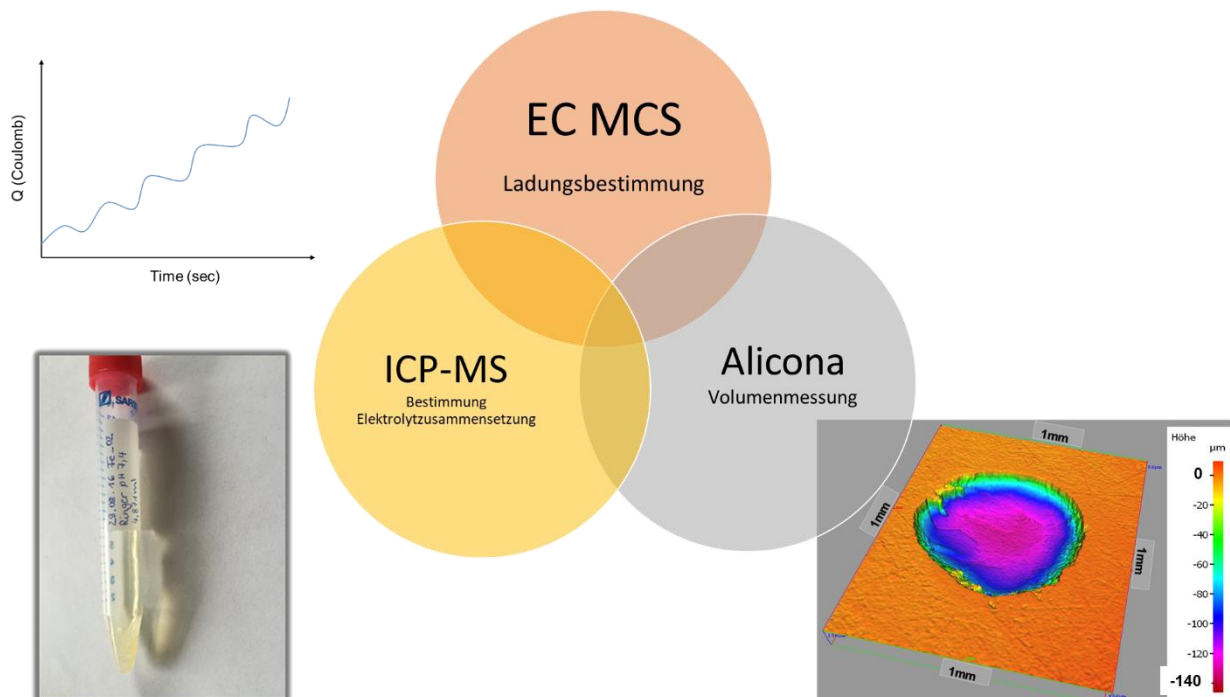
Tabelle 28 Vergleich der Masseverluste des mit Sauerstoff plasmieren 316 SS PO

Ergebnisdarstellung PO Masseverlust m in [g]						
	$\Delta m^{EC\ MCS}$	$\Delta m^{EC\ MCS}$	$\Delta m^{EC\ MCS}$	$\Delta m^{ICP-MS}$	$\Delta m^{ICP-MS}$	$\Delta m^{ICP-MS}$
	aus Q (CV1)	aus Q (CV2)	aus Q ( $\Sigma CV1+CV2$ )	ICP-MS (Nickel gesamt)	ICP-MS (ohne Nickel)	ICP-MS (Nickel: 18/8)
pH 1	-2,79544E-05	-2,66792E-05	-2,66792E-05			
pH 7,4	1,5761E-07	2,03043E-06	2,03043E-06	9,7E-07	2,6E-08	Ni (2,97) 2,7E-08
BME	-0,000186806	-0,000185283	-0,000185283			

## 6. Diskussion

Anliegen dieser Arbeit war die Erstellung eines Protokolls, anhand dessen die Degradation metallischer Biomaterialien *in vitro* mit Hilfe des Mini-Cell-Systems bewertet werden kann. Obwohl aus der elektrochemischen Messung über die Austauschstromdichte  $i_0$  unter Zuhilfenahme des Faraday-Gesetzes eine Degradationsgeschwindigkeit bestimmt werden kann, bleibt die Frage offen, ob diese für eine verlässliche Vorhersage der Degradation von metallischen Biomaterialien geeignet ist.

Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit der Versuch unternommen mit Hilfe zweier unabhängiger Messmethoden die elektrochemischen Messergebnisse zu qualifizieren. In *Abbildung 43* ist schematisch dargestellt, dass es sich hierbei um die Bestimmung der in Lösung gegangenen Metallionen mit der ICP-MS und die Analyse der Volumenveränderungen mit Hilfe des Alicona IF handelt.



*Abbildung 43* Schema zum Vergleich der Ergebnisse aus EC MCS, ICP-MS und Alicona IF

Um die Ergebnisse dieser drei Methoden auswerten und vergleichen zu können, bedarf es Parametern, die im Falle der elektrochemischen Messung über die Austauschstromdichte  $i_0$  oder die Ladungsmenge  $Q$ , im Falle der ICP-MS über die

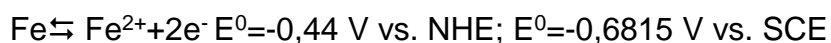
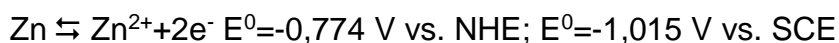
Metallionenkonzentration  $c$  sowie über die Volumenanalyse  $V$  im Alicona IF ermittelt werden können. Diese werden, wie in Material und Methode (Kapitel 4.4 bis Kapitel 4.6) ausführlich beschrieben, als Vergleichsparameter in die Ladungsmenge  $Q$  beziehungsweise in den Masseverlust  $\Delta m$  überführt.

## 6.1 Bewertung des elektrochemischen Messprotokolls anhand der elektrochemischen Messergebnisse von Zink und Eisen

Im Mittelpunkt der elektrochemischen Messungen stand die Erstellung verschiedener Belastungsprotokolle, anhand derer für die Legierungen in unterschiedlichen Elektrolyten die Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung bestimmt und im Anschluss daran die Alterung der metallischen Proben mit Hilfe der zykl voltametrischen Messungen simuliert wurde.

Hierbei war zunächst wichtig, wann und wie die Einstellung des Gleichgewichtspotentials, ohne äußere Belastung, erfolgt.

Anhand der Position von Redoxpaaren in der elektrochemischen Spannungsreihe können die Reduktions-/ und Oxidationskräfte verschiedener Elemente definiert werden. Unedle Metalle haben ein negatives Standardpotential. Je kathodischer dieses Standardpotential ist, desto höher ist ihre Reduktionskraft. [49]



[22, 57, 59].

Im Vergleich zu Eisen besitzt Zink eine höhere Reduktionskraft. Das bedeutet, dass die Einstellung des Gleichgewichtspotentials bei Zink theoretisch schneller erfolgen sollte als bei Eisen. [48]

Weiterhin finden bei Eisen, neben der oben dargestellten Entstehung von  $\text{Fe}^{2+}$ , auch Folgereaktionen statt, bei denen  $\text{Fe}^{3+}$  entsteht. Die Folge-/Nebenreaktionen, die auch von Bestandteilen des Elektrolyten abhängig sein können, verzögern und verschieben das sich bildende Gleichgewichtspotential zudem. [57]

Diese Annahme konnte in der vorliegenden Arbeit bestätigt werden. In *Abbildung 44* sind die  $E_{OCP}$ -t-Kurven der Proben Zink pur und Eisen vergleichend dargestellt. Die Einstellung des Gleichgewichtspotentials in Ringerlösung pH 7,4 der Zinkprobe erfolgt in kürzerer Zeit im Vergleich zur Eisenprobe. Aus diesem Grund wurden in folgenden Versuchen für Zink die Ruhepotentiale nach Einstellung des Gleichgewichtspotentials gekürzt. Es zeigte sich weiterhin, dass sich das Ruhepotential im sauren pH-Wert in noch kürzerer Zeit einstellte als in den neutralen pH-Werten.

Die anodische Verschiebung des Ruhepotentials von Eisen bei pH 1 deutet auf eine stark begünstigte Wasserstoffbildung an der Oberfläche durch die Wasserstoffüberspannung von Eisen hin. [57]

Das Gleichgewichtspotential ist für Zink nicht pH-abhängig, das heißt, dass es sich immer dem Standardpotential annähert, unabhängig vom Elektrolyten [59]. Die Wasserstoffüberspannung spielt bei Zink keine bedeutende Rolle und lässt Zink in sauren Lösungen stabiler als Eisen erscheinen [59]. Im Gegensatz dazu sind die Gleichgewichtspotentiale der Eisen- und Stahlproben pH-abhängig. [57]

Die in *Abbildung 44* rot dargestellte  $E_{OCP}$ -t-Kurve der Messung in BME beschreibt eine anfänglich hohe Zinkionenkonzentration (1 mol/l). Nach 2000 sec kommt es zu einer kathodischen Verschiebung, die auf eine Verringerung der freien  $Zn^{2+}$ -Ionenkonzentration auf der Oberfläche hinweist (circa  $10^{-4}$  mol/l), die von verschiedenen Prozessen verursacht werden kann, zum Beispiel der Bildung von Zinkphosphat oder der Bildung von Komplexen. [22]

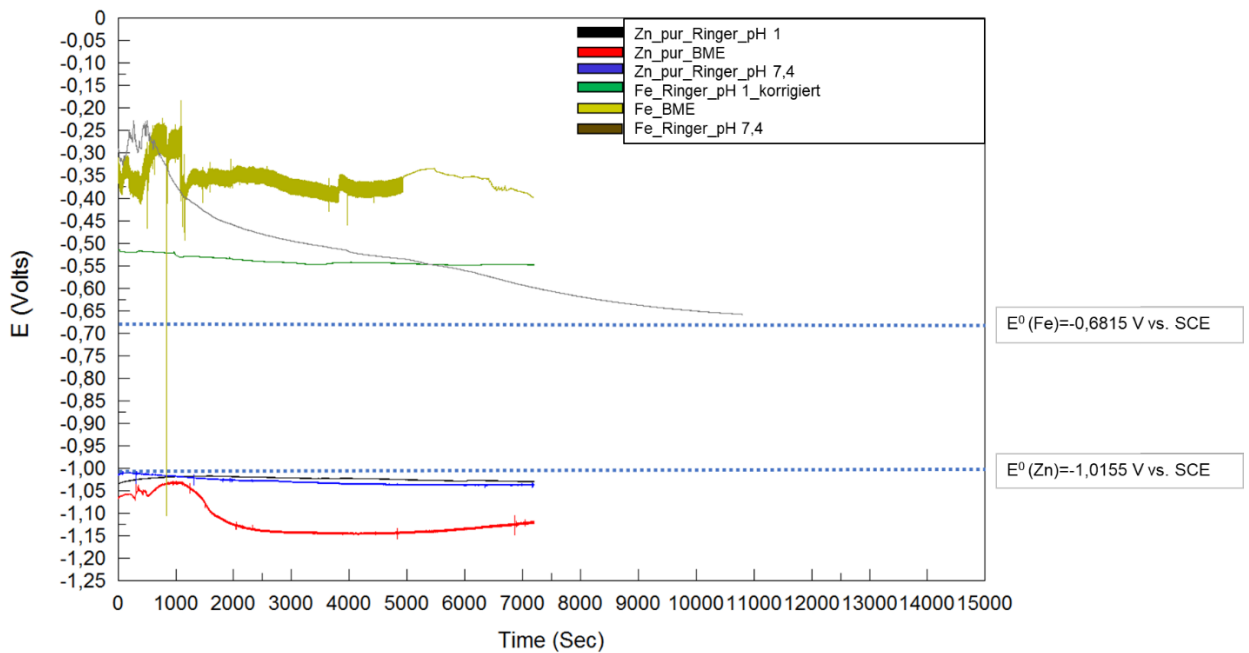


Abbildung 44  $E_{OCp}$ - $T$ -Kurven [V] von Zink pur und Eisen in Ringerlösung pH 1, pH 7,4 sowie BME. Zink pur in BME (roter Graph): nur initial elektrochemisch aktive Menge von 1 mol/l, dann Verschiebung der  $E_{OCp}$ - $T$ -Kurve in kathodische Richtung - freie Menge von Metallionen an Oberfläche durch Wechselwirkung mit Peptiden verringert [22]

Um eine verlässliche Aussage über das in vitro Degradationsverhalten der metallischen Proben geben zu können, wurde anschließend das Gleichgewicht gestört. Hierfür wurde der Gleichgewichtszustand durch Polarisierung in anodische und kathodische Richtung belastet.

Bei pH 1 wurde erwartet, dass die Reaktion schnell und ungebremst abläuft, da hier im Elektrolyten ein Protonenüberschuss herrscht. Die auf der Oberfläche vorhandenen Elektronen wurden zur Bildung von Wasserstoff verwendet [22]. Die Probenoberfläche löste sich auf und vergrößerte sich dadurch. Diese Erwartungen konnten für alle Zinkproben und die reine Eisen- sowie Eisenlegierung bestätigt werden. Die Wasserstoffentwicklung bei pH 1 war so stark, dass die Probenoberfläche nach fast jeder kathodischen Belastung vollständig mit Gasbläschen bedeckt war.

Bei pH 7,4 (Ringerlösung und BME) hingegen wurde davon ausgegangen, dass während der zyklischen Belastung Nebenreaktionen auf der Messoberfläche stattfinden, die den Prozess beeinflussen und verlangsamen können. Hierzu zählt vor allem die Bildung von



Metallhydroxiden. Die auf der Oberfläche stattfindenden Prozesse sind von den Bestandteilen der Elektrolyte abhängig, wurden in dieser Arbeit aber nicht näher untersucht. *Törne et al.* [44] verglichen die Korrosion von Zink in Salzlösungen und Blut/Plasma und fanden heraus, dass in Blut/Plasma die Korrosionsgeschwindigkeit niedriger als in den Salzlösungen ist, da sich hier vor allem adsorbierende Moleküle auf der Messfläche ablagerten und die Degradation verlangsamt. Es war zu erwarten, dass die Auflösung der metallischen Biomaterialien in Ringerlösung pH 7,4 schwächer als in pH 1 ist. In BME sollte die Auflösung deutlich verlangsamt sein.

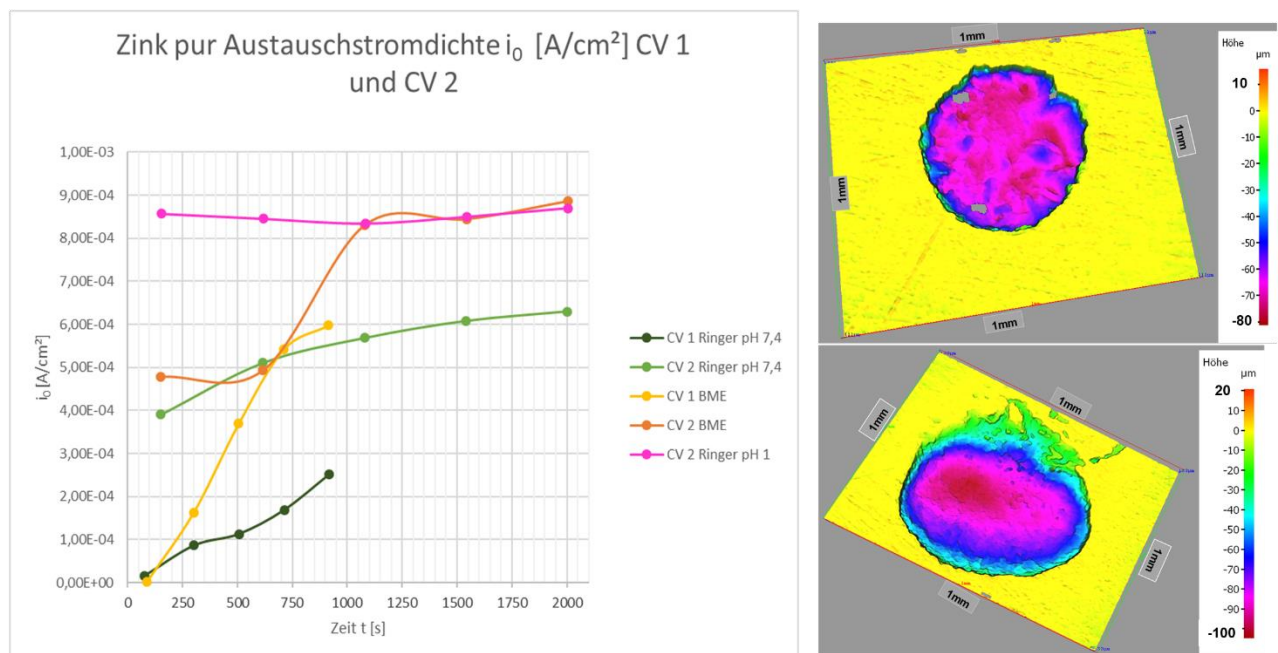


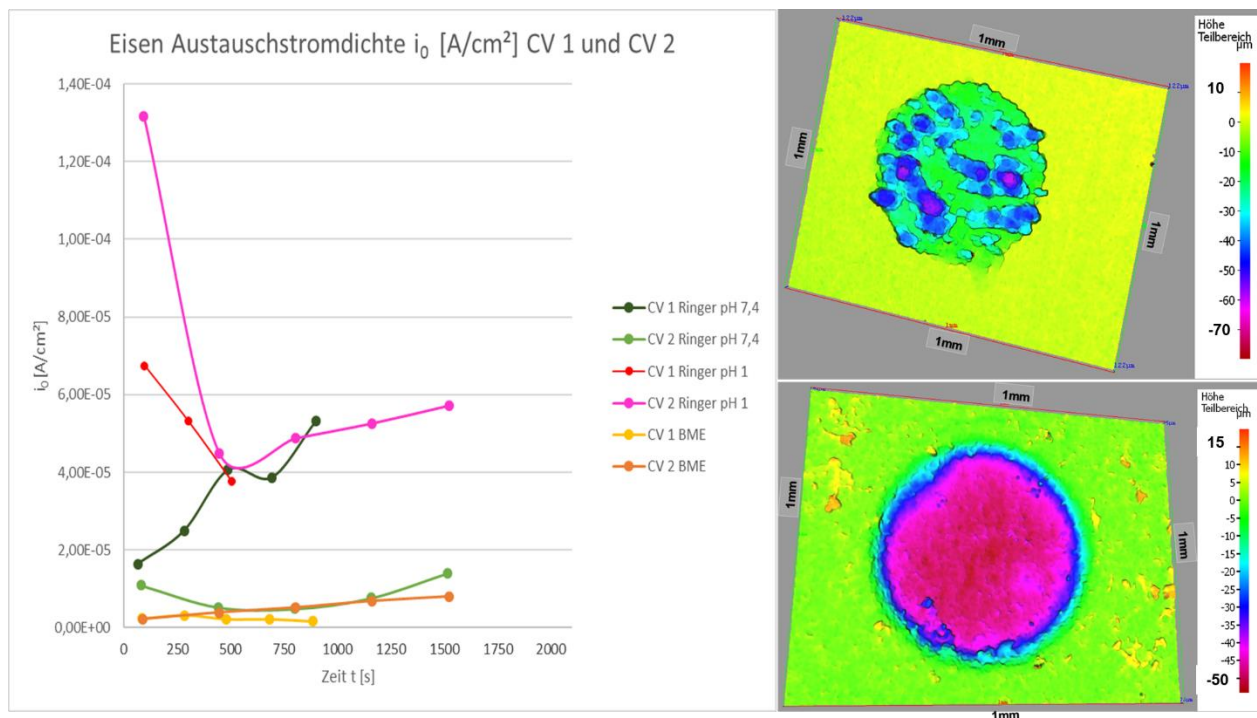
Abbildung 45 Links: Austauschstromdichten  $i_0$  [A/cm<sup>2</sup>] in Abhängigkeit der Zeit  $t$  [s] von Zink pur in Ringerlösung pH 1, pH 7,4 sowie BME. Aufgrund der starken Gasblasenentstehung keine Messwerte für CV 1 in Ringerlösung pH 1. Ein Punkt des Graphen entspricht einem Scan; rechts: farbliche Darstellung der Messfläche von Zink pur. Oben in Ringerlösung pH 7,4 gleichmäßige Degradation mit geringfügiger Lochfraßentstehung. Unten in Ringerlösung pH 1 gleichmäßige Degradation der Messfläche

Anhand der in *Abbildung 45* dargestellten Austauschstromdichten  $i_0$  in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  für Zink pur ist erkennbar, dass die Werte der CV 1 zwar kleiner sind als die der CV 2, jedoch steigen sie mit der Zeit fast linear an. Dieser Anstieg  $f(t)$  in Abhängigkeit der Zeit ist ein Parameter für die Alterung der untersuchten Legierung [22].

Es können drei Varianten der Alterung von Zink festgestellt werden:

1. Konstante, sehr hohe Degradationsgeschwindigkeit wie bei pH 1
2. stetig steigende Korrosionsgeschwindigkeit mit der Zeit, das heißt lineare Beschleunigung  $\alpha$  zwischen  $0,5$  und  $1,5 \cdot 10^{-6} \frac{A}{cm^2 \cdot s}$
3. „Schalteffekt“ wie bei CV 2 (BME): die Anfangsgeschwindigkeit ist initial gering und konstant, dann erfolgt der Übergang auf höhere konstante Degradationsgeschwindigkeit.

Entgegen der Annahme, dass in BME die Korrosion durch Nebenprozesse, wie der Bildung von Komplexen, verlangsamt wird, ist in *Abbildung 45* zu sehen, dass die Korrosionsgeschwindigkeit durch diese Prozesse energetisch begünstigt wird. Die Austauschstromdichte bei BME ist um das drei- beziehungsweise zweifache (jeweils für CV 1 und CV 2) größer als in Ringerlösung pH 7,4. Im CV 2 nähern sich die Austauschstromdichten sogar den Werten bei pH 1 an. Die anfänglich reduzierte Zinkionenmenge nach der Ruhepotentialmessung wird bei der zyklischen Belastung aufgelöst.



*Abbildung 46* Austauschstromdichten  $i_0$  [A/cm<sup>2</sup>] in Abhängigkeit der Zeit  $t$  [s] von Eisen in Ringerlösung pH 1, pH 7,4 sowie BME. Für CV 1 in Ringerlösung pH 1 keine Zeit definierbar, da starke Gasblasenentstehung die Kurvenverläufe beeinflusst hat; rechts: farbliche Darstellung der Messfläche von Eisen. Oben in Ringerlösung pH 7,4 Lochfraß. Unten in Ringerlösung pH 1 gleichmäßige Degradation

Im Vergleich zu Zink pur ist bei Eisen der  $i_0$  versus  $t$ - Verlauf aus den CV 1 Belastungen deutlich verändert (*Abbildung 46*). In BME sind die Austauschstromdichten niedriger als in Ringerlösung, was die initial erfolgte Annahme der Verringerung der freien Metallionenkonzentration durch die Bildung von Komplexen mit Elektrolytbestandteilen, und die dadurch verlangsamte Korrosion im Gegensatz zu den Untersuchungen von Zink bestätigt. Der Verlauf der Zyklen (CV 1 und CV 2) weist keine Unterschiede auf, was dafürspricht, dass dieselben Prozesse stattfinden.

Es entsteht in neutraler Umgebung (pH 7,4) auf der Oberfläche durch Oxidation nicht nur FeO, sondern auch Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [57]. Die sich als Folge daraus bildende Deckschicht, reduziert die Austauschstromdichte. Allerdings ist im CV 1 eine Beschleunigung der Korrosion festzustellen. *Mouzou et al.* [42] verglichen in ihrer Studie verschiedene Salzlösungen zur Untersuchung des Degradationsverhaltens von Fe-20Mn-1.2C und fanden heraus, dass die Chloridionen der Lösungen eine Steigerung der Korrosionsrate auslösen. Es ist anzunehmen, dass durch die Chloridionen der Ringerlösung die Ausbildung von stabilen Oxiden behindert wird. Im CV 2 hingegen können sich im Zuge der starken anodischen Polarisation trotz der Chloridionen FeO und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bilden (*Abbildung 46* grüne Kurve) [57].

Bei pH 1 kommt es nach initialem Abfall der Korrosionsgeschwindigkeit durch Bildung von Fe(OH)<sub>2</sub> ab dem dritten Scan zu einer Beschleunigung der Korrosion [57]. Der in *Abbildung 46* dargestellte Lochfraß spiegelt sich in diesen Schwankungen wider.

Unter Zuhilfenahme der Austauschstromdichten konnten die Korrosionsgeschwindigkeiten der Legierungen bestimmt werden (*Tabelle 29*). Für Zink pur ergab sich eine gesamte Korrosionsgeschwindigkeit von 20,1 µm/Jahr/cm<sup>2</sup> in Ringerlösung pH 7,4 und für Eisen 1,07 µm/Jahr/cm<sup>2</sup>. Die Korrosionsgeschwindigkeiten steigen bei pH 1 an (*Tabelle 29*). In BME findet im Vergleich zur Ringerlösung bei pH 7,4 ein Anstieg der Zinkauflösung statt, die Eisenauflösung wird reduziert. Die Systeme verhalten sich entgegengesetzt. Entgegen der Annahme, dass die Bestandteile von BME die Korrosion von Zink verlangsamen, konnte ein katalytischer Effekt der Kompartimente aus BME auf die Korrosion von Zink festgestellt werden.

Im Vergleich zu den in dieser Arbeit ermittelten Korrosionsgeschwindigkeiten unterscheiden sich die von Jones [48] angegebenen Werte für reines Zink und für reines Eisen untereinander nur gering (*Tabelle 29*). Diese Größen sind theoretische

Referenzwerte, deren Ansatz auf einer festen Austauschstromdichte ( $1 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ) basiert [48]. Im Gegensatz dazu sind die in dieser Arbeit bestimmten Austauschstromdichten und daraus folgenden Korrosionsgeschwindigkeiten größer.

*Tabelle 29 Korrosionsgeschwindigkeiten CR [ $\mu\text{m}/\text{Jahr}/\text{cm}^2$ ] von Zink pur und Eisen in Ringerlösung pH 7,4, BME und Ringerlösung pH 1 im Vergleich zu den Korrosionsgeschwindigkeiten von Jones [48]. Die Verhältnisse der CR von Zink zu Eisen sind abhängig vom verwendeten Elektrolyten und von der Austauschstromdichte. Bei Jones ist, wie beschrieben, die Austauschstromdichte festgelegt bei  $1 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ , wohingegen die Austauschstromdichte in den Messungen dieser Arbeit nicht konstant war, sondern durch die zykelvoltametrische Belastung beeinflusst wurde. Theoretisch ist zu erwarten, dass sich die CR von Zink und Eisen nur marginal unterscheiden, praktisch konnte allerdings festgestellt werden, dass sich Zink deutlich schneller auflöst als Eisen, unabhängig vom pH-Wert*

Korrosionsgeschwindigkeit CR in [ $\mu\text{m}/\text{Jahr}/\text{cm}^2$ ]	Ringerlösung pH 7,4	BME	Ringerlösung pH 1	Literatur
Zink pur	20,06	31,25	63,9	14,96
Eisen	1,07	0,23	12,9	11,6
Verhältnis Zink/Eisen	18,75	135,87	4,95	1,29

## 6.2 Bewertung des elektrochemischen Messprotokolls von Zink und Eisen anhand der Oberflächenanalyse mit dem Alicona IF und der Elektrolytanalyse mit der ICP-MS

Wie bereits beschrieben, simuliert die Polarisierung während der elektrochemischen Messung die Alterung und Belastung der vorliegenden Proben in unterschiedlichen Umgebungen.

Es sollte hieraus möglich sein, so die Annahme, mit Hilfe der optischen Volumenbestimmung sowie der Analyse der freigesetzten Metallionen den elektrochemisch errechneten Masseverlust  $\Delta m$  mit unabhängigen Messmethoden zu bestätigen. Es war zu erwarten, dass die Ergebnisse aus den verschiedenen Methoden durch unterschiedliche Parameter beeinflusst werden. In *Abbildung 47* sind diese Faktoren dargestellt.

In *Tabelle 30* sind die Masseverluste  $\Delta m$  für Zink pur und Eisen als Ausschnitt aus den Ergebnissen dargestellt. Hierbei wurden verschiedene Ansätze zur elektrochemischen Bestimmung berücksichtigt. Bei der Berechnung des Masseverlusts  $\Delta m$  aus den elektrochemisch ermittelten Ladungsmengen  $Q$  wurden die Berechnungen mit  $Q$  aus dem CV 2 und mit  $Q$  aus der Summe des CV 1 und des CV 2 gewählt. Dabei konnte festgestellt werden, dass der Effekt von  $Q$  aus dem CV 1 auf die Ergebnisse nicht relevant ist und für zukünftige Analysen nicht berücksichtigt werden muss.

Bei der Berechnung des Masseverlusts  $\Delta m$  aus den im Alicona IF bestimmten Volumina wurden für Zink und Eisen verschiedene Verhalten festgestellt. Die Masseverluste von Zink sind aus der EC MCS und dem Volumen annähernd gleich, für Eisen zeigt sich eine fast 50%ige Diskrepanz (siehe *Tabelle 30*). Die Unterschiede ergeben sich aus der Abhängigkeit der Volumenbestimmung von der Oberflächenbeschaffenheit der Messflächen. Eine gleichmäßige Oberfläche kann im Alicona IF exakter analysiert werden, als eine ungleichmäßige Oberfläche mit unter sich gehenden Bereichen oder auch Auflagerungen, wie zum Beispiel bei der Lochfraßkorrosion von Eisen.

Auch mit Hilfe der ICP-MS ließ sich der Masseverlust  $\Delta m$  bestimmen. Im Vergleich zu den bereits beschriebenen Methoden sind hierbei die meisten Einflüsse auf das Ergebnis festzustellen (*Abbildung 47*). Wie *Tabelle 30* entnommen werden kann, weichen die mit

der ICP-MS ermittelten Ergebnisse stark von den Ergebnissen der EC MCS und des Alicona IF ab. Es bedarf weiterer Untersuchungen, um ein besseres Verständnis dieses Verfahrens zu erlangen, um so die Abweichungen von den anderen Messmethoden zu minimieren.

### Einflussparameter auf die Auswertung des Masseverlusts $\Delta m$

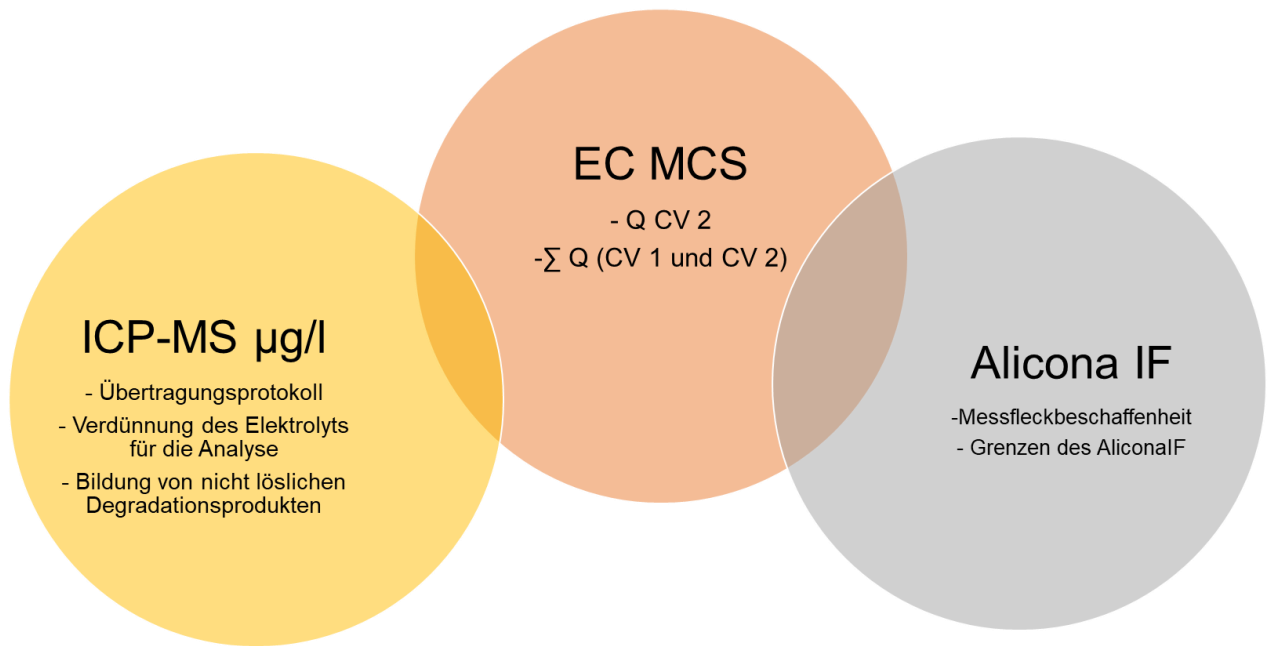


Abbildung 47 Einflussparameter auf die Auswertung des Masseverlusts  $\Delta m$  für die drei verschiedenen Messmethoden (Elektrochemie, Volumenbestimmung mit dem Alicona IF und der Elektrolytanalyse mit der ICP-MS)

Tabelle 30 Ausschnitt aus den Ergebnissen: links Masseverlust  $\Delta m$  [g] von Zink pur und Eisen in Ringerlösung pH 7,4; rechts: Verhältnis von  $\Delta m$  aus dem Volumen und der ICP-MS im Verhältnis zu  $\Delta m$  aus Q (CV 2). Es ist zu erkennen, dass mit der ICP-MS deutlich weniger Masseverlust bestimmt werden kann, als über das Volumen oder die Elektrochemie

Masseverlust $\Delta m$ in [g] für Zink pur und Eisen		$\Delta m^{\text{EC MCS}}$		$\Delta m^{\text{Alicona}}$	$\Delta m^{\text{ICP-MS}}$
		aus Q (CV2)	aus Q ( $\sum \text{CV1} + \text{CV2}$ )	aus Volumen (Alicona)	aus ICP-MS
Zink pur	pH 7,4	1,82E-04	1,86E-04	1,22E-04	3,43E-05
Fe	pH 7,4	1,01E-04	1,02E-04	5,76E-05	9,38E-06

Verhältnis von	Zink pur	Eisen
$\Delta m$ aus Volumen zu $\Delta m$ aus Q (CV 2)	0,67	0,57
$\Delta m$ aus ICP-MS zu $\Delta m$ aus Q (CV 2)	0,188	0,09

In *Tabelle 31* sind die Ladungsmengen der einzelnen Zinkproben und der zu vergleichenden Methoden dargestellt. Die Zinkproben unterscheiden sich nur marginal. Diese Unterschiede können durch verschiedene Gefügestrukturen der Proben zustande kommen, die allerdings nicht vorher analysiert wurden.

Vergleicht man die Ladungen  $Q^{EC\ MCS}$  und  $Q^{Alicona}$ , so kann festgestellt werden, dass sich die Ladungsmengen kaum unterscheiden. Sie bestärken somit wie die Masseverluste die Hypothese, dass die Degradation von Zink gleichmäßig ist und mit Hilfe der Volumenanalyse die elektrochemischen Messergebnisse bestätigt werden können.

Für Eisen, die Eisenlegierung und die beiden Stähle EP und PO sind die Ladungsmengen in *Tabelle 32* dargestellt. Für Eisen lässt sich dasselbe Verhalten wie für Zink feststellen. Auch hier sind die mit Hilfe des Alicona IF ermittelten Ladungsmengen ähnlich den Ladungsmengen  $Q^{EC\ MCS}$ .

*Tabelle 31 Ausschnitt aus den Ergebnissen: Ladungsmengen Q [As] von Zink pur, Zink alloy und Zink Folie in Ringerlösung pH 7,4. Die Ladungsmengen  $Q^{EC\ MCS}$  wurden für die gesamte zykvoltametrische Messung (also CV 1 und CV 2) summiert*

Zinkproben Ladungsmengen Q [As]	$Q^{EC\ MCS}$	$Q^{Alicona}$	$Q^{ICP-MS}$
Zink pur pH 7,4	0,54974	0,360030933	0,10122181
Zink alloy pH 7,4	0,59065	0,354128787	0,25444153
Zink Folie pH 7,4	0,404297031	0,547364	0,07492775

*Tabelle 32 Ausschnitt aus den Ergebnissen: Ladungsmengen Q [As] von Eisen, der Eisenlegierung TFe und der Stähle EP und PO in Ringerlösung pH 7,4. Die Ladungsmengen  $Q^{EC\ MCS}$  wurden für die gesamte zykvoltametrische Messung (also CV 1 und CV 2) summiert. Für EP und PO wurde die Ladungsmenge mit dem Original-Nickel-Gehalt dargestellt*

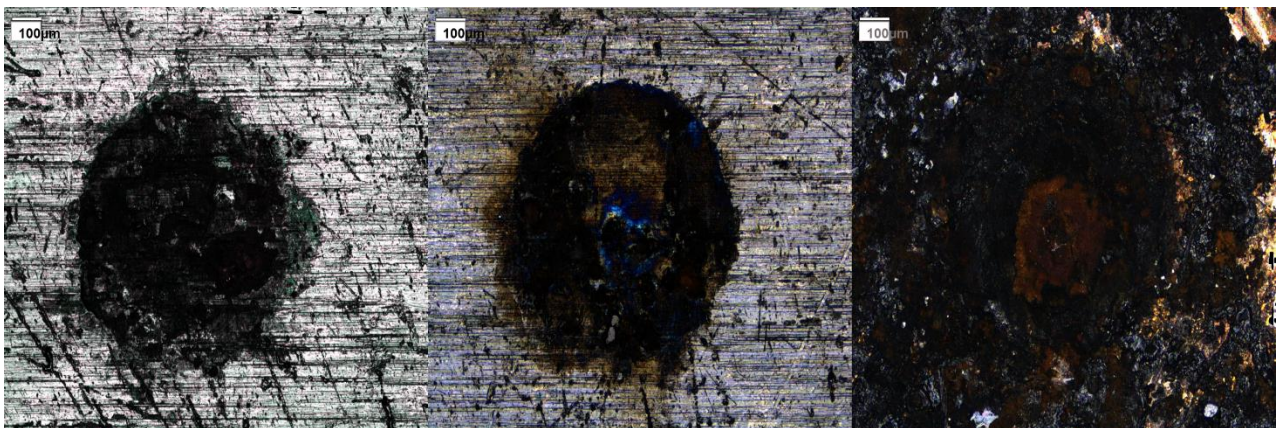
Eisen, TFe, EP und PO Ladungsmengen Q [As]	$Q^{EC\ MCS}$	$Q^{Alicona}$	$Q^{ICP-MS}$
Eisen pH 7,4	0,3518711	0,199013417	0,03240878
TFe pH 7,4	0,243584	0,010859034	0,01501931
EP pH 7,4	0,0937698		0,004444112
PO pH 7,4	0,00815676		0,003896741

### 6.3 Bewertung der Vergleichsproben TFe, EP und PO

In dieser Arbeit wurde, wie in Kapitel 6.1 beschrieben, ein Arbeitsprotokoll erstellt, anhand dessen man das Degradationsverhalten von Zink und Eisen qualifizieren und auswerten kann. Gleichzeitig wurden neben den Zink- und Eisenproben auch noch eine Eisenlegierung (TFe), sowie ein elektropolierter Stahl (EP) und ein Stahl mit Plasmabeschichtung (PO) untersucht.

Die Oberflächen beider Stähle wurden durch die elektrochemische Belastung nicht signifikant verändert. Infolgedessen konnten auch keine Messflecken mit dem Keyence oder dem Alicona IF optisch dargestellt werden. Im Vergleich zu Zink und Eisen lassen sich mit diesem Arbeitsprotokoll keine Korrosionsprozesse feststellen (*Tabelle 33*). EP und PO können somit als inert bezeichnet werden.

Im Gegensatz dazu neigte die Eisenlegierung TFe zu Lochfraßkorrosion. Durch die Legierung mit Mangan lag das Ruhepotential im Vergleich zu Eisen bei pH 7,4 anodischer [57, 58]. Bei pH 1 näherten sie sich an. Die Korrosionsgeschwindigkeiten von TFe sind gering größer als von Eisen (*Tabelle 33*). Die bildgebende Diagnostik wurde erschwert, da neben zahlreichen Korrosionsflächen auch Passivationsflächen auftraten, die die Oberfläche ungleichmäßig veränderten (*Abbildung 48*).



*Abbildung 48* Aufnahmen der Messflächen von TFe mit Alicona IF; links: in Ringerlösung pH 7,4; Mitte: in BME und rechts: in Ringerlösung pH 1

Wie bereits in Kapitel 4.4.2 und 6.2 erklärt, ist für die korrekte Volumenanalyse eine gleichmäßige Oberfläche von Bedeutung. Das Degradationsverhalten von TFe lässt sich schwerer vorhersagen als von Zink oder Eisen. Für TFe wird mit der Volumenbestimmung



eine deutlich kleinere Ladungsmenge ermittelt als mit der elektrochemischen Messung. Dieses Ergebnis kann damit zusammenhängen, dass bei TFe auf der Oberfläche sowohl eine Passivierung als auch vereinzelt Lochfraßkorrosion stattgefunden hat, die schwerer mit Hilfe des Alicona IF bestimmt werden kann als eine gleichmäßige Oberflächenauflösung (*Tabelle 32*).

*Tabelle 33 Ausschnitt aus den Korrosionsgeschwindigkeiten: CR [ $\mu\text{m}/\text{Jahr}/\text{cm}^2$ ] von TFe, PO und EP in Ringerlösung pH 7,4, BME und Ringerlösung pH 1*

Korrosionsgeschwindigkeit CR in [ $\mu\text{m}/\text{Jahr}/\text{cm}^2$ ]	Ringerlösung pH 7,4	BME	Ringerlösung pH 1
TFe	1,75	0,28	10,09
PO	0,06	0,02	0,12
EP	0,01	0,015	0,33

## 6.4 Kritik der Methodik

Im Anschluss soll auf die kritische Bewertung des in dieser Arbeit verwendeten Messprotokolls näher eingegangen werden.

Für Eisen und die Eisenlegierung ist der Vergleich der elektrochemischen Messergebnisse mit der Volumenanalyse anhand des Masseverlusts  $\Delta m$  durch die ungleichmäßige Oberflächenbeschaffenheit nach der elektrochemischen Belastung erschwert. Das Alicona IF nimmt Bereiche mit Unterschnitten nicht auf und kann diese somit nicht analysieren. Es ergeben sich kleinere Volumina als eigentlich vorhanden. Weiterhin können Auflagerungen auf der Messoberfläche das Ergebnis verfälschen. Aus diesem Grund sollte sich in weiteren Versuchen mit den Auswerteroutinen der optischen Daten noch genauer beschäftigt werden.

Als weitere Vergleichsmethode wurde in dieser Arbeit die Bestimmung der Metallionenkonzentration im Elektrolyten mit der ICP-MS gewählt. Allerdings zeigten sich hierbei größere Diskrepanzen der Ergebnisse als erwartet (siehe *Tabelle 30*). Wie in *Abbildung 47* bereits dargestellt, beeinflussen bei der ICP-MS mehrere Faktoren das Ergebnis. Zur Reduzierung der Differenzen zwischen den Messmethoden ist es für zukünftige Messungen relevant das verwendete Übertragungsprotokoll zu überprüfen und zu verbessern. Um den Faktor der nicht in Lösung gegangenen Degradationsprodukte genauer analysieren zu können, sollten Messungen bei pH 1 mit der ICP-MS gemacht werden, da bei pH 1 die Auflösung so stark ist, dass davon ausgegangen werden kann, dass auf der Messoberfläche keine Deckschichten mit Metalloxiden verbleiben.

Zum besseren Verständnis der Oberflächenveränderung bei elektrochemischer Belastung sollte in späteren Versuchen die Analyse nach jedem einzelnen Schritt des elektrochemischen Messprotokolls erfolgen.

## 7. Schlussfolgerung

Die anhand des erstellten Protokolls durchgeführten Messungen geben einen Aufschluss über das in vitro Degradationsverhalten von Zink und Eisen. Es wurde ein Messprotokoll entwickelt, das es erlaubt, das Degradationsverhalten von biodegradierbaren Metallen und Legierungen zu analysieren. Die Verknüpfung von drei unabhängigen Messmethoden bietet die Möglichkeit die elektrochemischen Messdaten zu validieren und somit in ihrer Aussage sicherer zu machen. Einschränkend muss an dieser Stelle vermerkt werden, dass die ICP-MS Analyse des Elektrolyten noch weiter qualifiziert werden muss.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass sich die verschiedenen Metalle und Legierungen in ihrem Verhalten sowohl untereinander als auch abhängig vom verwendeten Elektrolyten unterscheiden. Hervorzuheben ist hierbei das Verhalten von Zink und Eisen in BME. Hierbei wird die Korrosion von Zink beschleunigt, wohingegen die Korrosion von Eisen eher verlangsamt wird. In zukünftigen Untersuchungen sollten weitere Messungen in Blut oder Plasma erfolgen, um das Korrosionsverhalten von Zink und Eisen in in vivo ähnlichen Bedingungen zu simulieren.

Im Falle von Zink lässt sich anhand des Messprotokolls die Degradation auch optisch nachweisen. Es konnte gezeigt werden, dass die elektrochemischen Messergebnisse in ihrer Aussage mit einer unabhängigen Messmethode übereinstimmen und deren Ergebnisse somit auch bestätigt wurden.

Für Eisen und die Eisenlegierung traten bei dem optischen Nachweis der Degradation noch Probleme auf, die sich auf die ungleichmäßige Oberflächenauflösung zurückführen lassen. Zur Optimierung der Qualität der Bildauswertung sollten die Messungen in Zukunft in situ erfolgen. Für die beiden Stähle EP und PO ist die optische Volumenanalyse kein geeignetes Verfahren, da bei beiden Legierungen keine Löcher auf der Messoberfläche durch elektrochemische Belastung produziert wurden. Sie verhalten sich demnach inert.

Vor ihrem Einsatz als degradierbare Biomaterialien müssen weitere Untersuchungen des Korrosionsverhaltens von Zink und Eisen erfolgen, um eine möglichst genaue

Schlussfolgerung

Vorhersage des Einflusses dieser Metalle auf den menschlichen Organismus treffen zu können.

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] E. Zhang, H. Chen und F. Shen, „Biocorrosion properties and blood and cell compatibility of pure iron as biodegradable biomaterial,“ *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Nr. 21(7), pp. 2151-63, July 2010.
- [2] J. Cheng, B. Liu, Y. H. Wu und Y. F. Zheng, „Comparative in vitro Study on Pure Metals (Fe, Mn, Mg, Zn and W),“ *Journal of Materials Science & Technology*, Nr. 29(7), pp. 619-27, July 2013.
- [3] J. Park und R. S. Lakes, *Biomaterials; An Introduction*, 3. Hrsg., J. Park und R. S. Lakes, Hrsg., New York: Springer Science & Business Media, 2007, pp. 1-16.
- [4] J. Black, *Biological Performance of Materials; Fundamentals of Biocompatibility*, 4. Hrsg., J. Black, Hrsg., Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2006, pp. 3-15.
- [5] J. R. Davis, „Chapter One: Overview of Biomaterials And Their Use In Medical Devices,“ in *Handbook of Materials for medical devices*, ASM International, 2003, pp. 1-11.
- [6] H. F. Kappert, „Metalle in der Zahnmedizin und ihre Verarbeitung aus klinischer Sicht,“ in *Curriculum Prothetik Band 2*, 3. Hrsg., Bd. II, J. R. Strub, J. C. Türp, S. Wittkowski, M. B. Hürzeler und M. Kern, Hrsg., Berlin, Quintessenz Verlag, 2005, pp. 586-90.
- [7] M. Özcan und C. Hämmerle, „Titanium as a Reconstruction and Implant Material in Dentistry: Advantages and Pitfalls,“ *Materials (Basel)*, Nr. 5(9), pp. 1528-45, September 2012.
- [8] M. Saini, Y. Singh, P. Arora, V. Arora und K. Jain, „Implant biomaterials: A comprehensive review,“ *World Journal of Clinical Cases*, Nr. 3(1), pp. 52-57, 16 January 2015.

- [9] A. Neff, C. Pautke und H.-H. Horch, „Traumatologie des Gesichtsschädels,“ in *Mund-Kiefer-Gesichtschirurgie*, 4. Hrsg., H. Horch, Hrsg., München, Elsevier GmbH; Urban & Fischer Verlag, 2007, pp. 92-94.
- [10] P. A. Grützner und F. Holz, „Entfernung von Osteosynthesematerial,“ in *Standardverfahren in der operativen Orthopädie und Unfallchirurgie*, 4. Hrsg., V. Ewerbeck, A. Wentzensen, P. A. Grützner, F. Holz, K. Krämer, J. Pfeil und D. Sabo, Hrsg., Stuttgart, Georg Thieme Verlag KG, 2014, pp. 55-57.
- [11] P. K. Bowen, J. Drelich und J. Goldmann, „Zinc Exhibits Ideal Physiological Corrosion Behavior for Bioabsorbable Stents,“ *Advanced Materials*, Nr. 25(18), pp. 2577-82, 14 May 2013.
- [12] H. Hermawan und D. Mantovani, „Process of prototyping coronary stents from biodegradable Fe-Mn alloys,“ *Acta Biomaterialia*, Nr. 9(10), pp. 8585-92, November 2013.
- [13] M. Moravej, A. Purnama, M. Fiset, J. Couet und D. Mantovani, „Electroformed pure iron as a new biomaterial for degradable stents: In vitro degradation and preliminary cell viability studies,“ *Acta Biomaterialia*, Nr. 6(5), pp. 1843-51, May 2010.
- [14] M. Moravej, F. Prima, M. Fiset und D. Mantovani, „Electroformed iron as new biomaterial for degradable stents: Development process and structure-properties relationship,“ *Acta Biomaterialia*, Nr. 6(5), pp. 1726-35, May 2010.
- [15] H. Hermawan, D. Dube und D. Mantovani, „Degradable metallic biomaterials: Design and development of Fe-Mn alloys for stents,“ *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, Nr. 93(1), pp. 1-11, April 2010.
- [16] D. Vojtech, J. Kubasek, J. Serak und P. Novak, „Mechanical and corrosion properties of newly developed biodegradable Zn-based alloys for bone fixation,“ *Acta Biomaterialia*, Nr. 7(9), pp. 3515-22, September 2011.
- [17] E. Mostaed, M. Sikora-Jarinska, A. Mostaed, S. Loffredo, A. G. Demir, B. Previtali, D. Mantovani, R. Beanland und M. Vedani, „Novel Zn-based alloys for biodegradable stent applications: Design, development and in vitro degradation,“

*Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, Nr. 60, pp. 581-602, 24 March 2016.

- [18] M. S. Dambatta, N. S. Murni, S. Izman, G. R. A. Froemming und H. Hermawan, „In vitro degradation and cell viability assessment of Zn-3Mg alloy for biodegradable bone implants,“ *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part H, Journal of engineering in medicine Institution of Mechanical Engineers*, Nr. 229(5), pp. 335-42, May 2015.
- [19] M. Niinomi, M. Nakai und J. Hieda, „Development of new metallic alloys for biomedical applications,“ *Acta Biomaterialia*, Nr. 8(11), pp. 3888-3903, November 2012.
- [20] K. Hauser, „Spurenelemente,“ in *Biochemie Duale Reihe*, 2. Hrsg., J. Rassow, K. Hauser, R. Netzker und R. Deutzmann, Hrsg., Stuttgart, Georg Thieme Verlag KG, 2008, pp. 306-14.
- [21] M. Gekle, „Funktionen des Magen-Darm-Trakts, Energiehaushalt und Ernährung,“ in *Physiologie*, 6. Hrsg., R. Klinke, H. Pape, A. Kurtz und S. Silbernagl, Hrsg., Stuttgart, Georg Thieme Verlag KG, 2010, pp. 480-81.
- [22] W.-D. Müller, Habilitationsschrift: Elektrochemische Charakterisierung metallischer Biomaterialien mit Hilfe des Mini-Cell-Systems, 2008, pp. 5-34.
- [23] D. Wrighting und N. Andrews, „Iron Homeostasis and Erythropoiesis,“ *Current Topics in Developmental Biology*, Nr. 82, pp. 141-67, 2008.
- [24] K. Schümann, T. Ettle, B. Szegner, B. Elsenhans und N. W. Solomons, „Risiken und Nutzen der Eisensupplementation: Empfehlungen zur Eisenaufnahme kritisch betrachtet,“ *Perspectives in Medicine*, Nr. 2(1-4), pp. 19-39, March 2014.
- [25] W. Maret und H. H. Sandstead, „Zinkbedarf und Risiko und Nutzen einer Zinksupplementierung,“ *Perspectives in Medicine*, Nr. 2(1-4), pp. 3-18, March 2014.
- [26] A. Hahn und J. P. Schuchardt, „Physiologische und klinische Bedeutung von Zink,“ *Schweizer Zeitschrift für Ernährungsmedizin - Mineralstoffe und Spurenelemente*, Nr. 1/10, pp. 35-41, Januar 2010.

- [27] S. Jansen, Dissertation: Untersuchungen zur Zink-modulierten Signaltransduktion in Säugerzellen: Die Auswirkungen von Signalwegen auf die Zinkhomöostase, Center for Biomolecular Interactions Bremen, 2004, pp. 3-39.
- [28] J. P. Kehrer, „The Haber-Weiss reaction and mechanisms of toxicity,“ *Toxicology*, Nr. 149(1), pp. 43-50, 14 August 2000.
- [29] H. Renz-Polster und H. J. Frecks, „Stoffwechsel,“ in *Basislehrbuch Innere Medizin*, 5. Auflage Hrsg., H. Renz-Polster und S. Krautzig, Hrsg., München, Elsevier GmbH; Urban&Fischer Verlag, 2013, pp. 794-96.
- [30] B. Böll, R. Dickerhoff, M. Herling und F. Klein, „Blut und blutbildende Organe,“ in *Basislehrbuch Innere Medizin*, 5. Hrsg., H. Renz-Polster und S. Krautzig, Hrsg., München, Elsevier GmbH; Urban&Fischer Verlag, 2013, pp. 263-66.
- [31] A. S. Prasad, „Discovery of Human Zinc Deficiency: Its Impact on Human Health and Disease,“ *Advances in Nutrition*, Nr. 4(2), pp. 176-90, March 2013.
- [32] M. Murakami und T. Hirano, „Intracellular zinc homeostasis and zinc signaling,“ *Cancer Science*, Nr. 99(8), pp. 1515-22, August 2008.
- [33] B. Sampson, M. K. Fagerhol, C. Sunderkötter, B. E. Golden, P. Richmond, N. Klein, I. Z. Kovar, J. H. Beattie, B. Wolska-Kusnierz, Y. Saito und J. Roth, „Hyperzinkaemia and Hypercalprotectinaemia: A New Disorder of Zinc Metabolism,“ *Lancet*, Nr. 360(9347), pp. 1742-45, 30 November 2002.
- [34] T. Sugiura, K. Goto, K. Ito, K. Ban, S. Okada, A. Moriyami und H. Togari, „Effects of cycosporine A in hyperzinkaemia and hypercalprotectinaemia,“ *Acta Paediatrica*, Nr. 95(7), pp. 857-60, July 2006.
- [35] E. Tapazoglou, A. S. Prasad, G. Hill, G. J. Brewer und J. Kaplan, „Decreased natural killer cell activity in patients with zinc deficiency with sickle cell disease,“ *The Journal of Laboratory and Clinical Medicine*, Nr. 105(1), pp. 19-22, January 1985.
- [36] M. Foster und S. Samman, „Zinc and Regulation of Inflammatory Cytokines: Implications for Cardiometabolic Disease,“ *Nutrients*, Nr. 4(7), pp. 676-94, July 2012.



- [37] N. Boukaiba, C. Flament , S. Acher, P. Chappuis, A. Piau, M. Fusselier, M. Dardenne und D. Lemonnier, „A physiological amount of zinc supplementation: effects on nutritional, lipid, and thymic status in an elderly population,“ *The American Journal of Clinical Nutrition*, Nr. 57(4), pp. 566-72, April 1993.
- [38] G. J. Fosmire, „Zinc toxicity,“ *The American Journal of Clinicial Nutrition*, Nr. 51(2), pp. 225-7, February 1990.
- [39] H. N. Hoffmann, R. L. Phyliky und C. R. Fleming, „Zinc-induced copper deficiency,“ *Gastroenterology*, Nr. 94(2), pp. 508-12, February 1988.
- [40] C. S. Obayi, R. Tolouei, A. Mostavan, C. Paternoster, S. Turgeon, B. A. Okorie, D. O. Obikwelu und D. Mantovani, „Effect of Grain Size on Mechanical Properties and Biodegradation Behavior of Pure Iron for Cardiovascular Stent Application,“ *Biomatter*, Nr. 6(1), pp. e959874-1 bis e959874-9, 2016.
- [41] M. Peuster, P. Wohlsein, M. Brüggmann, M. Ehlerding, K. Seidler , C. Fink, H. Brauer, A. Fischer und G. Hausdorf, „A novel approach to temporary stenting: Degradable cardiovascular stents produced from corrodible metal-results 6-18 months after implantation into New Zealand white rabbits,“ *Heart*, Nr. 86(5), pp. 563-69, November 2001.
- [42] E. Mouzou, C. Paternoster, R. Toulouei, A. Purnama, P. Chevallier, D. Dube, F. Prima und D. Mantovani, „In vitro degradation behavior of Fe-20Mn-1.2C alloy in three different pseudo-physiological solutions,“ *Materials Science & Engineering. C, Materials for Biological Applications*, Nr. 61, pp. 564-73, 1 April 2016.
- [43] B. Hennig, M. Toborek und C. J. McClain, „Antiatherogenic properties of zinc: implications in endothelial cell metabolism,“ *Nutrition*, Nr. 12(10), pp. 711-7, October 1996.
- [44] K. Törne, M. Larsson, A. Norlin und J. Weissenrieder, „Degradation of zinc in saline solutions, plasma, and whole blood,“ *Journal of Biomedical Materials Research. Part B, Applied Biomaterials*, Nr. 104(6), pp. 1141-51, August 2016.

- [45] S. Zhang, X. Zhang, C. Zhao, J. Li, Y. Song, C. Xie, H. Tao, Y. Zhang, Y. He, Y. Jiang und Y. Bian, „Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial,“ *Acta Biomaterialia*, Nr. 6(2), pp. 626-40, February 2010.
- [46] F. Rosalbino, S. De Negri, A. Saccone, E. Angelini und S. Delfino, „Bio-corrosion characterization of Mg-Zn-X (X=Ca, Mn, Si) alloys for biomedical applications,“ *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Nr. 21(4), pp. 1091-98, April 2010.
- [47] H. F. Li, X. H. Xie, Y. F. Zheng, Y. Cong, F. Y. Zhou, K. J. Qiu, X. Wang, S. H. Cheng, L. Huang, L. Tian und L. Qin, „Development of biodegradable Zn-1X binary alloys with nutrient alloying elements Mg, Ca and Sr,“ *Scientific Reports*, Nr. 5:10719, pp. 1-13, 29 May 2015.
- [48] D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, D. Johnstone, Hrsg., New York: Macmillan Publishing Company, 1992, pp. 74-114.
- [49] A. Zeeck, S. Grond, I. Papastavrou und S. C. Zeeck, "Oxidation und Reduktion" in *Chemie für Mediziner*, München, Urban&Fischer Verlag, 2005, pp. 133-136.
- [50] *Benutzerhandbuch Digitales Mikroskop VHX-5000*, Keyence Corporation, 2014.
- [51] „Keyence Deutschland,“ Keyence Deutschland GmbH, [Online]. Available: [https://www.keyence.de/landing/microscope/vhx5000\\_overview.jsp](https://www.keyence.de/landing/microscope/vhx5000_overview.jsp). [Zugriff am 05 04 2017].
- [52] Alicona Imaging GmbH, *Alicona InfiniteFocus IFM Manual InfiniteFocus 3.5.1.5 DE 27. April 2011*, Grambach, Österreich: Alicona Imaging GmbH, 2011.
- [53] W. Golm, K.-H. Martin und K. Sommer, Wissensspeicher Formeln Werte, 3. Hrsg., Berlin: Volk und Wissen Volkseigener Verlag Berlin 1982, 1984, p. 128.
- [54] H. Reingruber, 2010. [Online]. Available: <http://www.uni-ulm.de/physchempraktikum/media/literatur/Rasterelektronenmikroskop.pdf>. [Zugriff am 5 December 2018].

- [55] J. R. Geigy, Documenta Geigy. Wissenschaftliche Tabellen, 6. Hrsg., P. A. J. R. Geigy A.G., Hrsg., Basel, 1960, pp. 209-24.
- [56] K. H. Schmidt und A. Gebel, „<http://www.icp-ms.de/index.html>,“ Institut für Minerologie und mineralische Rohstoffe, TU Clausthal, Januar 2001. [Online]. [Zugriff am 5 December 2018].
- [57] M. Pourbaix und N. de Zoubov, „FER,“ in *Atlas D'Equilibres Electrochimiques*, M. Pourbaix, Hrsg., Paris, gv: Gauthier-Villars & Cie, Editeur-Imprimeur-Libraire, 1963, pp. 307-21.
- [58] A. Moussard, J. Brenet, F. Jolas, M. Pourbaix und J. Van Muylder, „Manganese,“ in *Atlas D'Equilibres Electrochimiques*, M. Pourbaix, Hrsg., Paris, gv: Gauthier-Villars & Cie, Editeur-Imprimeur-Libraire, 1963, pp. 286-93.
- [59] N. de Zoubov und M. Pourbaix, „Zinc,“ in *Atlas D'Equilibres Electrochimiques*, M. Pourbaix, Hrsg., Paris, gv: Gauthier-Villars & Cie, Editeur-Imprimeur-Libraire, 1963, pp. 406-13.

## 9. Anhang

Tabelle 34 Oberflächenrauigkeiten Sa-Wert [ $\mu\text{m}$ ] von Zink pur, Zink alloy, Zink Folie, Fe und TFe (reine Oberfläche ohne Messung, nach Messung in Ringerlösung pH 1, pH 7,4 und BME)

Sa-Wert	Reine Oberfläche	Ringerlösung		
		pH1	Ringerlösung pH 7,4	BME
Zink pur	7,575 $\mu\text{m}$	31,255 $\mu\text{m}$	22,522 $\mu\text{m}$	25,991 $\mu\text{m}$
Zink alloy	15,656 $\mu\text{m}$	50,165 $\mu\text{m}$	29,155 $\mu\text{m}$	25,336 $\mu\text{m}$
Zink Folie	2,4243 $\mu\text{m}$	39,088 $\mu\text{m}$	18,169 $\mu\text{m}$	22,393 $\mu\text{m}$
Fe	616,18 nm	18,019 $\mu\text{m}$	18,02 $\mu\text{m}$	7,996 $\mu\text{m}$
TFe	2,92 $\mu\text{m}$	12,831 $\mu\text{m}$	8,4784 $\mu\text{m}$	7,8215 $\mu\text{m}$

Tabelle 35 Gemessene Ruhepotentiale  $E_{\text{OCP}}$  [V] der Zinkproben (Zink pur, Zink alloy und Zink Folie)

$E_{\text{OCP}}$ in [V]	Ringerlösung pH 1	Ringerlösung pH 7,4	BME
Zink pur	-1,0291	-1,0372	-1,1179
Zink alloy	-1,0123	-1,0199	-1,0005
Zink Folie	-1,0361	-1,0296	-1,0045

Tabelle 36 Gemessene Ruhepotentiale  $E_{\text{OCP}}$  [V] der Proben: Eisen (Fe), Eisenlegierung (TFe) und der Stähle EP und PO

$E_{\text{OCP}}$ in [V]	Ringerlösung pH 1	Ringerlösung pH 7,4	BME
Fe	-0,5479	-0,53637	-0,39861
TFe	-0,51551	-0,25079	+0,080354
EP	-0,33433	0,36556	+0,082283
PO	-0,11737	-0,050534	-0,071738

Anhang

Tabelle 37 Korrosionsgeschwindigkeiten [mm/Jahr] und Messzeiten t [s] des kurzen und langen Zyklus (CV 1 und CV 2) in Ringerlösung pH 7,4 der Proben Zink pur, Zink alloy, Zink Folie, Eisen (Fe), Eisenlegierung (TFe) und der Stähle EP und PO

Korrosionsgeschwindigkeiten in [mm/Jahr] in Ringerlösung pH 7,4										
	Scan 1	Zeit t [s]	Scan 2	Zeit t [s]	Scan 3	Zeit t [s]	Scan 4	Zeit t [s]	Scan 5	Zeit t [s]
Zink pur										
CV1	0,23604	77,37	1,2956	302,22	1,6967	507,08	2,5348	712,67	3,7732	917,19
CV2	5,8619	150,91	7,6594	615,47	8,5269	1078,05	9,1207	1539,23	9,4511	2000,48
Zink alloy										
CV1	0,28568	75,03	3,6805	300,91	3,2029	506,79	3,2711	711,92	4,1604	916,95
CV2	6,446	150,73	8,2596	614,31	9,3524	1076,02	9,925	1537,34	10,389	1999,55
Zink Folie										
CV1	0,41954	76,01	2,3421	305,14	2,6769	510,55	3,336	715,37	4,1105	920,14
CV2	6,4614	150,8	8,0142	614,49	11,042	1077,19	11,817	1541,46	12,538	2004,56
Fe										
CV1	0,082389	65,46	0,13984	275,59	0,17812	478,84	0,20432	683,58	0,2749	888,75
CV2	0,091656	81,79	0,051865	444,77	0,045339	801,5	0,073544	1159,24	0,12633	1516,95
TFe										
CV1	0,022773	75,24	0,11313	268,39	0,066362	470,64	0,084759	672,18	0,11567	874,55
CV2	0,21422	82,28	1,1519	437,77	0,97531	797,3	0,82392	1157,91	0,80311	1517,29
EP										

Anhang

CV1	0,0015258	56,55	0,0015926	260,21	0,0015214	463,8	0,0013662	668,43	0,0014683	872,57
CV2	0,0037505	103,75	0,003197	461,37	0,0032895	820,54	0,0034382	1180,31	0,0037128	1539,78
PO										
CV1	0,0035938	73,59	0,0025488	279,44	0,0022451	481,81	0,0023499	684,89	0,0019031	888,79
CV2	0,019657	99,89	0,033316	463,47	0,018828	833,7	0,015277	1195,25	0,020183	1556,52

Tabelle 38 Korrosionsgeschwindigkeiten [mm/Jahr] und Messzeiten t [s] des kurzen und langen Zyklus (CV 1 und CV 2) in BME der Proben Zink pur, Zink alloy, Zink Folie, Eisen (Fe), Eisenlegierung (TFe) und der Stähle EP und PO

Korrosionsgeschwindigkeiten in [mm/Jahr] in BME										
	Scan 1	Zeit t [s]	Scan 2	Zeit t [s]	Scan 3	Zeit t [s]	Scan 4	Zeit t [s]	Scan 5	Zeit t [s]
Zink pur										
CV1	0,036448	87,49	2,4426	299,7	5,5424	504,75	8,1309	709,25	8,9686	913,77
CV2	7,184	151,92	7,4087	616,25	12,46	1080,1	12,663	1543,92	13,291	2005,48
Zink alloy										
CV1	0,086213	87,31	2,4389	301,73	4,8453	507,7	6,1427	712,89	6,4839	917,84
CV2	5,1797	150,66	7,1801	615,15	8,9814	1078,94	9,7816	1541,22	10,218	2004,32
Zink Folie										
CV1	0,049182	84,19	2,6043	298,24	5,6627	503,51	7,1004	709	6,2536	913,5
CV2	5,4226	150,64	6,9364	614,29	8,7903	1075,83	11,832	1539,39	12,401	2000,56
Fe										
CV1	0,028491	84,58	0,040961	285,35	0,026574	480,15	0,026652	682,16	0,019852	885,98

Anhang

CV2	0,026921	88,45	0,04812	447,08	0,063744	804,69	0,084452	1162,99	0,098726	1521,25
TFe										
CV1	0,0068437	63,7	0,0087617	267,21	0,0086642	470,95	0,010829	674,08	0,010863	878,1
CV2	0,024514	107,83	0,10011	446,71	0,088344	801,44	0,15433	1159,09	0,28914	1520,52
EP										
CV1	0,0015379	64,59	0,001642	267,86	0,001532	471,05	0,0014434	674,94	0,0013599	878,47
CV2	0,0021244	113,36	0,0036972	468,24	0,0047054	823,7	0,0055118	1178,42	0,0056478	1533,35
PO										
CV1	0,0040876	73,46	0,0042628	276,84	0,0040282	480,51	0,0039122	684,6	0,0038404	888,71
CV2	0,0040585	111,99	0,0052014	467,29	0,0058684	822,62	0,006529	1178,66	0,0069452	1535,28

Tabelle 39 Korrosionsgeschwindigkeiten [mm/Jahr] und Messzeiten t [s] des kurzen und langen Zyklus (CV 1 und CV 2) in Ringerlösung pH 1 der Proben Zink pur, Zink alloy, Zink Folie, Eisen (Fe), Eisenlegierung (TFe) und der Stähle EP und PO (n.m. - Auswertung der Korrosionsgeschwindigkeit aufgrund von Kontaktabbrüchen während der Messung nicht möglich)

Korrosionsgeschwindigkeiten in [mm/Jahr] in Ringerlösung pH 1										
	Scan 1	Zeit t [s]	Scan 2	Zeit t [s]	Scan 3	Zeit t [s]	Scan 4	Zeit t [s]	Scan 5	Zeit t [s]
Zink pur										
CV1	n.m.	100,71	n.m.	302,46	n.m.	506,87	n.m.	711,39	n.m.	935,58
CV2	12,851	153,56	12,68	619,65	12,519	1082,41	12,751	1544,56	13,05	2006,5
Zink alloy										
CV1	n.m.	98,8	10,197	301,64	n.m.	505,63	11,467	711,51	5,3963	914,09

Anhang

CV2	21,812	153,01	20,158	618,44	20,321	1081,3	20,545	1542,86	20,866	2004,2
Zink Folie										
CV1	1,606	99,13	10,945	301,77	13,834	506,18	n.m.	712,25	12,756	915,08
CV2	25,243	154,75	23,557	623,79	24,054	1087,6	24,812	1550,13	25,304	2011,79
Fe										
CV1	n.m.	98,64	0,83247	303,37	0,65623	506,98	0,46448	711,23	n.m.	914,44
CV2	1, 6292	93,2	0,55491	447,32	0,60349	805,25	0,65077	1162,99	0,70702	1521,26
TFe										
CV1	n.m.	103,11	n.m.	311	3,1422	499,27	n.m.	718,58	1,482	900,93
CV2	0,65805	87,09	1,6278	447,4	2,051	806,45	n.m.	1170	3,153	1519,55
EP										
CV1	0,033384	100,42	0,039698	307,86	0,056024	515,9	n.m.	722,28	0,15202	916,86
CV2	0,15526	119,61	0,053046	473,54	0,079556	827,54	0,089579	1183,27	0,082572	1542,16
PO										
CV1	0,02445	86,91	0,015394	287,85	0,014957	489,37	0,014219	692,01	0,013882	895,07
CV2	0,038742	125,11	0,093056	484,51	0,02861	846,8	0,027699	1205,86	0,028295	1564,25



Anhang

Tabelle 40 Austauschstromdichte  $i_0$  [Amps/cm<sup>2</sup>] des kurzen und langen Zyklus (CV 1 und CV 2) in Ringerlösung pH 7,4 der Proben Zink pur, Zink alloy, Zink Folie, Eisen (Fe), Eisenlegierung (TFe) und der Stähle EP und PO

Austauschstromdichte $i_0$ in [Amp/cm <sup>2</sup> ] in Ringerlösung pH 7,4					
	Scan 1	Scan 2	Scan 3	Scan 4	Scan 5
Zink pur					
CV1	1,57E-05	8,64E-05	0,00011308	0,00016894	0,00025148
CV2	0,00039069	0,00051049	0,00056831	0,00060789	0,00062991
Zink alloy					
CV1	1,90E-05	0,0002453	0,00021347	0,00021802	0,00027729
CV2	0,00042962	0,00055049	0,00062332	0,00066149	0,00069242
Zink Folie					
CV1	2,80E-05	0,0001561	0,00017841	0,00022234	0,00027396
CV2	0,00043065	0,00053414	0,00073592	0,00078758	0,00083561
Fe					
CV1	1,63E-05	2,49E-05	4,06E-05	3,87E-05	5,32E-05
CV2	1,09E-05	5,26E-06	4,87E-06	7,63E-06	1,40E-05
TFe					
CV1	1,96E-06	9,71E-06	5,70E-06	7,28E-06	9,93E-06
CV2	1,84E-05	9,89E-05	8,37E-05	7,07E-05	6,90E-05
EP					
CV1	1,55E-07	1,62E-07	1,55E-07	1,39E-07	1,49E-07
CV2	3,81E-07	3,25E-07	3,34E-07	3,49E-07	3,77E-07
PO					
CV1	3,63E-07	2,57E-07	2,27E-07	2,37E-07	1,92E-07
CV2	1,99E-06	3,37E-06	1,90E-06	1,54E-06	2,04E-06

Tabelle 41 Austauschstromdichte  $i_0$  [Amps/cm<sup>2</sup>] des kurzen und langen Zyklus (CV 1 und CV 2) in BME der Proben Zink pur, Zink alloy, Zink Folie, Eisen (Fe), Eisenlegierung (TFe) und der Stähle EP und PO

Austauschstromdichte $i_0$ in [Amp/cm <sup>2</sup> ] in BME					
	Scan 1	Scan 2	Scan 3	Scan 4	Scan 5
Zink pur					
CV1	2,43E-06	0,0001628	0,00036939	0,00054192	0,00059775

Anhang

CV2	0,00047881	0,00049378	0,00083044	0,00084396	0,0008858
Zink alloy					
CV1	5,75E-06	0,00016255	0,00032293	0,00040941	0,00043215
CV2	0,00034522	0,00047855	0,0005986	0,00065193	0,000681
Zink Folie					
CV1	3,28E-06	0,00017358	0,00037741	0,00047323	0,0004168
CV2	0,00036141	0,00046231	0,00058587	0,00078861	0,00082653
Fe					
CV1	2,30E-06	3,12E-06	2,15E-06	2,16E-06	1,61E-06
CV2	2,18E-06	3,89E-06	5,15E-06	6,83E-06	7,98E-06
TFe					
CV1	5,88E-07	7,52E-07	7,44E-07	9,30E-07	9,33E-07
CV2	2,10E-06	8,60E-06	7,59E-06	1,33E-05	2,48E-05
EP					
CV1	1,56E-07	1,67E-07	1,56E-07	1,47E-07	1,38E-07
CV2	2,16E-07	3,76E-07	4,78E-07	5,60E-07	5,74E-07
PO					
CV1	4,13E-07	4,31E-07	4,07E-07	3,95E-07	3,88E-07
CV2	4,10E-07	5,25E-07	5,93E-07	6,60E-07	7,02E-07

Tabelle 42 Austauschstromdichte  $i_0$  [Amps/cm<sup>2</sup>] des kurzen und langen Zyklus (CV 1 und CV 2) in Ringerlösung pH 1 der Proben Zink pur, Zink alloy, Zink Folie, Eisen (Fe), Eisenlegierung (TFe) und der Stähle EP und PO (n.m. - Auswertung der Austauschstromdichte aufgrund von Kontaktabbrüchen während der Messung nicht möglich)

Austauschstromdichte $i_0$ in [Amp/cm <sup>2</sup> ] in Ringerlösung pH 1					
	Scan 1	Scan 2	Scan 3	Scan 4	Scan 5
Zink pur					
CV1	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
CV2	0,0008565	0,00084512	0,00083438	0,00084984	0,00086974
Zink alloy					
CV1	n.m.	0,00067963	n.m.	0,00076429	0,00035966
CV2	0,0014538	0,0013435	0,0013544	0,0013693	0,0013907

Anhang

Zink Folie					
CV1	0,00010704	0,0007295	0,00092201	n.m.	0,00085014
CV2	0,0016824	0,00157	0,0016032	0,0016537	0,0016865
Fe					
CV1	n.m.	6,73E-05	5,31E-05	3,76E-05	n.m.
CV2	0.00013174	4,49E-05	4,88E-01	5,26E-01	5,72E-02
TFe					
CV1	n.m.	n.m.	0,00026979	n.m.	0,00012725
CV2	5,65E-05	0,00013977	0,0001761	n.m.	0,00027072
EP					
CV1	3,39E-06	4,03E-06	5,69E-06	n.m.	1,54E-05
CV2	1,58E-05	5,39E-06	8,08E-06	9,10E-06	8,39E-06
PO					
CV1	2,47E-06	1,56E-06	1,51E-06	1,44E-06	1,40E-06
CV2	3,91E-06	9,40E-06	2,89E-06	2,80E-06	2,86E-06

Tabelle 43 Ladungsmenge  $Q^{EC\ MCS}$  der Zinkproben (Zink Folie, Zink alloy und Zink pur) in Ringerlösung pH 1, pH 7,4 und BME (ermittelt mit CorrView)

	$Q^{CV1}$	$Q^{CV2}$	$Q, \Sigma^{CV1+CV2}$
Zink Folie			
pH1	0,03459	0,85989	0,89448
pH7,4	0,012084	0,53528	0,547364
BME	0,015043	0,50283	0,517873
Zink alloy			
pH1	0,046913	1,1048	1,151713
pH7,4	0,01632	0,57433	0,59065
BME	0,011849	0,48294	0,494789
Zink pur			
pH1	0,031229	0,92705	0,958279
pH7,4	0,01349	0,53625	0,54974
BME	0,01817	0,57278	0,59095

Anhang

Tabelle 44 Ladungsmengen  $Q^{EC\ MCS}$  der Eisen- und Stahlproben in Ringerlösung pH 1, pH 7,4 und BME (ermittelt mit CorrView)

	$Q^{CV1}$	$Q^{CV2}$	$Q, \Sigma^{CV1+CV2}$
<b>Fe</b>			
pH1	0,040179	0,54325	0,583429
pH7,4 (7200 sec)	-0,53416	0,0054473	-0,5287127
pH7,4 (10.000 sec)	0,0047911	0,34708	0,3518711
BME	0,0081081	0,22382	0,2319281
<b>Tfe</b>			
pH1	0,038015	0,45993	0,497945
pH7,4	-0,24539	0,0050369	-0,2403531
BME	1,73E-06	0,14283	0,14283173
<b>EP</b>			
pH1	-0,32727	0,0038426	-0,3234274
pH7,4	0,37182	0,0059311	0,3777511
BME	0,088182	0,0045837	0,0927657
<b>PO</b>			
pH1	-0,1123	0,0051227	-0,1071773
pH7,4	-0,046816	0,0031566	-0,0436594
BME	-0,75045	0,006121	-0,744329

Anhang

Tabelle 45 Ladungsmengen Q [As] und Verhältnisse der Ladungsmengen Q aus der elektrochemischen Messung (EC MCS), der Volumenbestimmung (Alicona IF) und der Elektrolytanalyse (ICP-MS) der Proben Zink pur, Zink alloy und Zink Folie

	Q <sup>EC MCS</sup>	Q <sup>Alicona</sup>	Q <sup>ICP-MS</sup>	Verhältnis Q <sup>Alicona</sup> / Q <sup>EC MCS</sup>	Verhältnis 1.Q <sup>ICP-MS</sup> / Q <sup>EC MCS</sup> 2.Q <sup>ICP-MS</sup> / Q <sup>Alicona</sup>
<b>Zink pur</b>					
pH 1	0,958279	0,75547475		0,78836617	
pH 7,4	0,54974	0,36003093	0,1012218	0,654911291	0,184126696 0,281148
BME	0,59095	0,36003093		0,609240939	
<b>Zink alloy</b>					
pH 1	1,151713	0,72301294		0,627771796	
pH 7,4	0,59065	0,35412879	0,2544415	0,599557753	0,43078224 0,7185
BME	0,494789	0,23608586		0,477144516	
<b>Zink Folie</b>					
pH 1	0,76137689	0,89448		1,17481895	
pH 7,4	0,40429703	0,547364	0,0749278	1,35386599	0,18532847 0,136888
BME	0,16378456	0,517873		3,161915796	

Anhang

Tabelle 46 Ladungsmengen Q [As] und Verhältnisse der Ladungsmengen Q aus der elektrochemischen Messung (EC MCS), der Volumenbestimmung (Alicona IF) und der Elektrolytanalyse (ICP-MS) der Proben Eisen (Fe), Eisenlegierung (TFe) sowie der Stähle (EP und PO). Für EP und PO wurden die Ladungsmengen  $Q^{ICP-MS}$  mit unterschiedlichen Nickelkonzentrationen ermittelt (1. gesamte bestimmte Nickelkonzentration, 2. ohne Nickel; 3. Nickelkonzentration auf 18/8 Stahl zurückgerechnet)

	$Q^{EC\ MCS}$	$Q^{Alicona}$	$Q^{ICP-MS}$	Verhältnis $Q^{Alicona} / Q^{EC\ MCS}$	Verhältnis 1. $Q^{ICP-MS} / Q^{EC\ MCS}$ 2. $Q^{ICP-MS} / Q^{Alicona}$
Eisen					
pH 1	0,583429	0,278826089		0,477909204	
pH 7,4	0,3518711	0,199013417	0,03240878	0,565586139	0,092104126 0,162847
BME	0,2319281	0,149951082		0,646541243	
TFe					
pH 1	0,497945	0,111058301		0,223033269	
pH 7,4	0,243584	0,010859034	0,01501931	0,044580243	0,061659674 1,383117
BME	0,14283173	0,060993924		0,427033433	
PO					
pH 1	-0,1071773				
pH 7,4	0,00815676		Ni gesamt: 0,003896741		Ni gesamt: 0,4778 Ni ohne: 0,0128

Anhang

			Ni ohne: 0,000104449 Ni 18/8: 0,000108466		Ni 18/8: 0,0133
BME	-0,744329				
EP					
pH 1	-0,3234274				
pH 7,4	0,0937698		Ni gesamt: 0,004444112 Ni ohne: 0,000157564 Ni 18/8: 0,000169684		Ni gesamt: 0,0434 Ni ohne: 0,00168 Ni 18/8: 0,00181
BME	0,0927657				

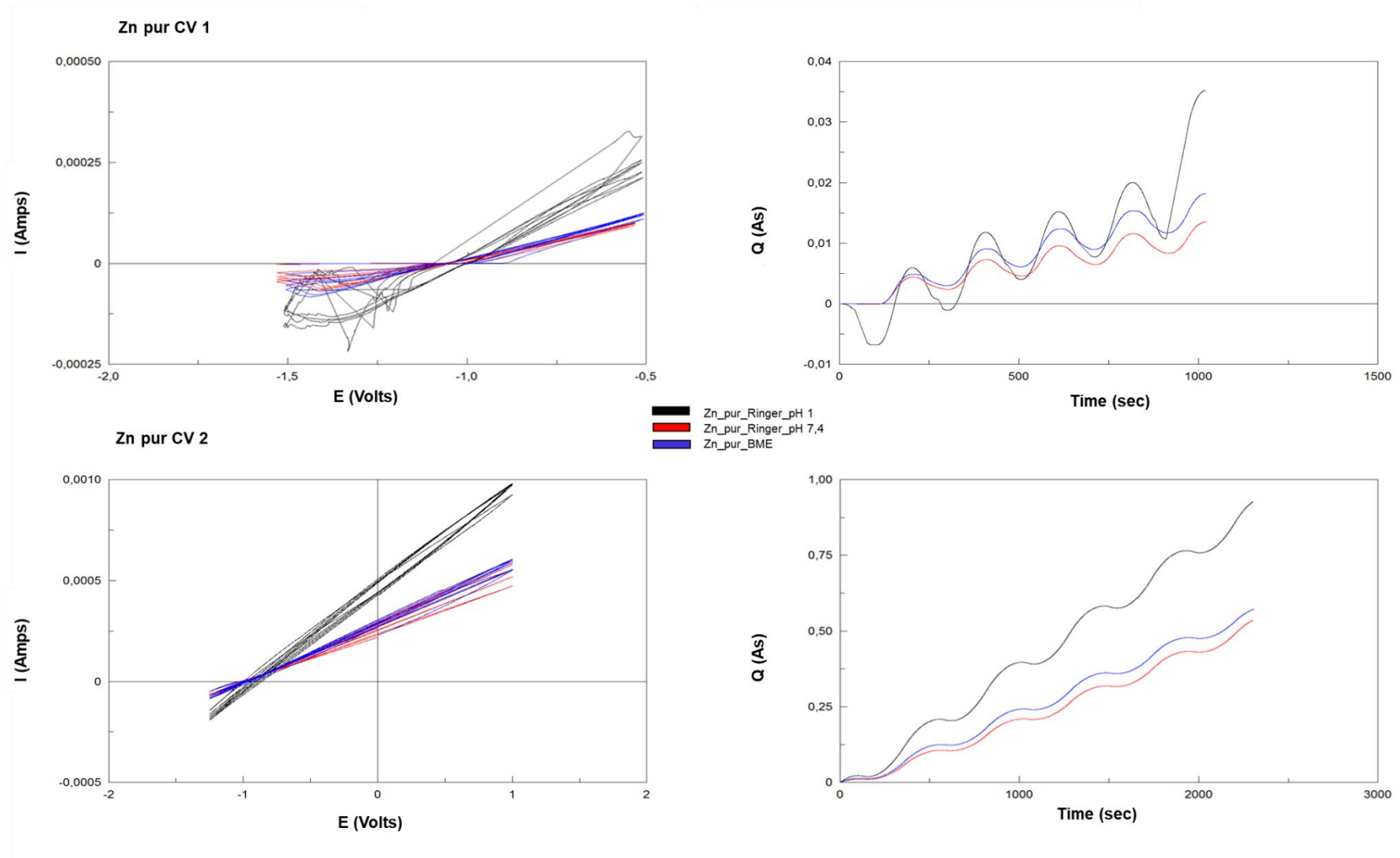


Abbildung 49 Exemplarische Darstellung der zykelvoltametrischen Messungen CV 1 und CV 2 von Zink pur (Zn pur); links: I-E-Kurven; rechts: Q-t-Kurven mit CorrView



Anhang

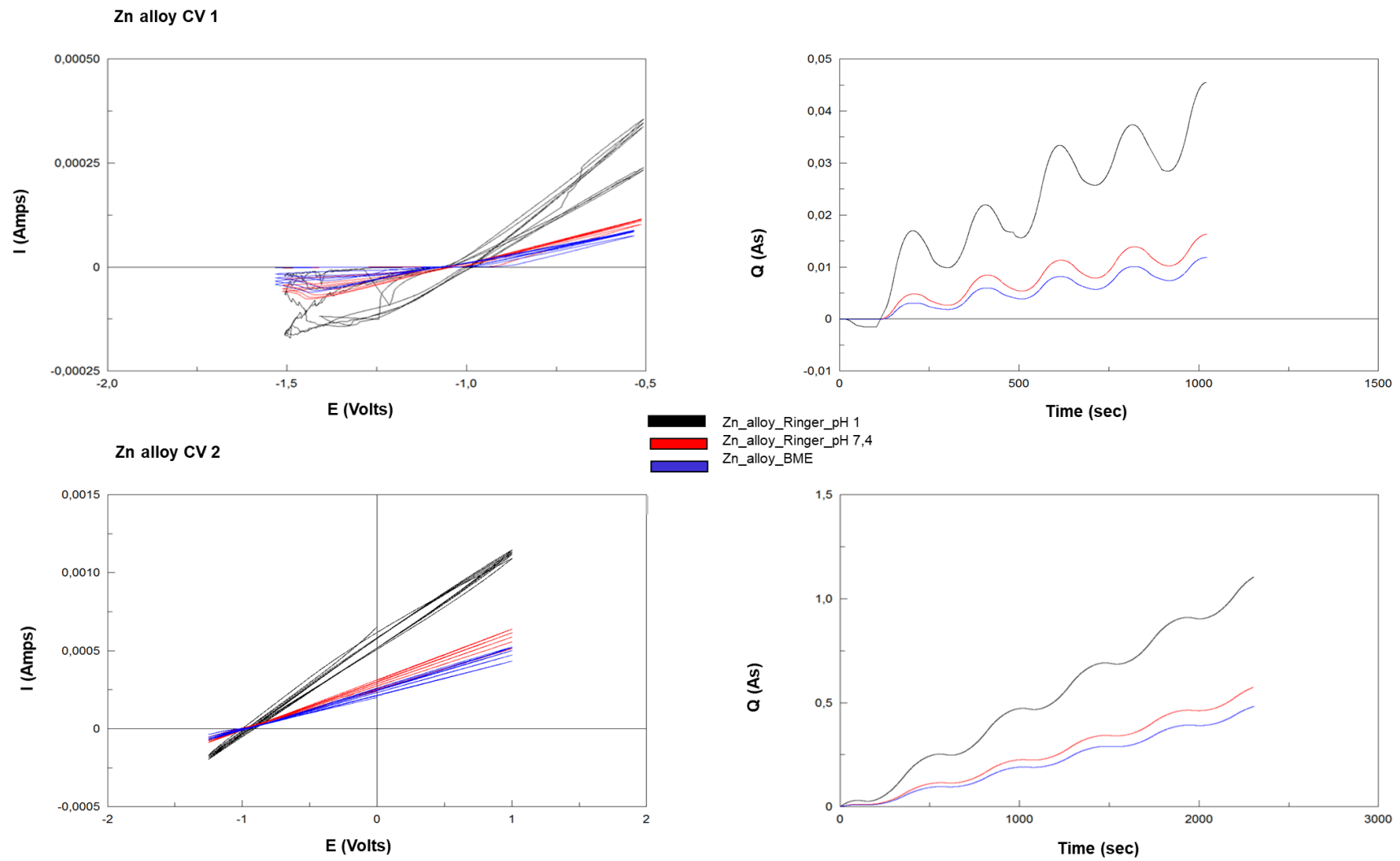


Abbildung 50 Exemplarische Darstellung der zykelvoltametrischen Messungen CV 1 und CV 2 von Zink alloy (Zn alloy); links: I-E-Kurven; rechts: Q-t-Kurven mit CorrView

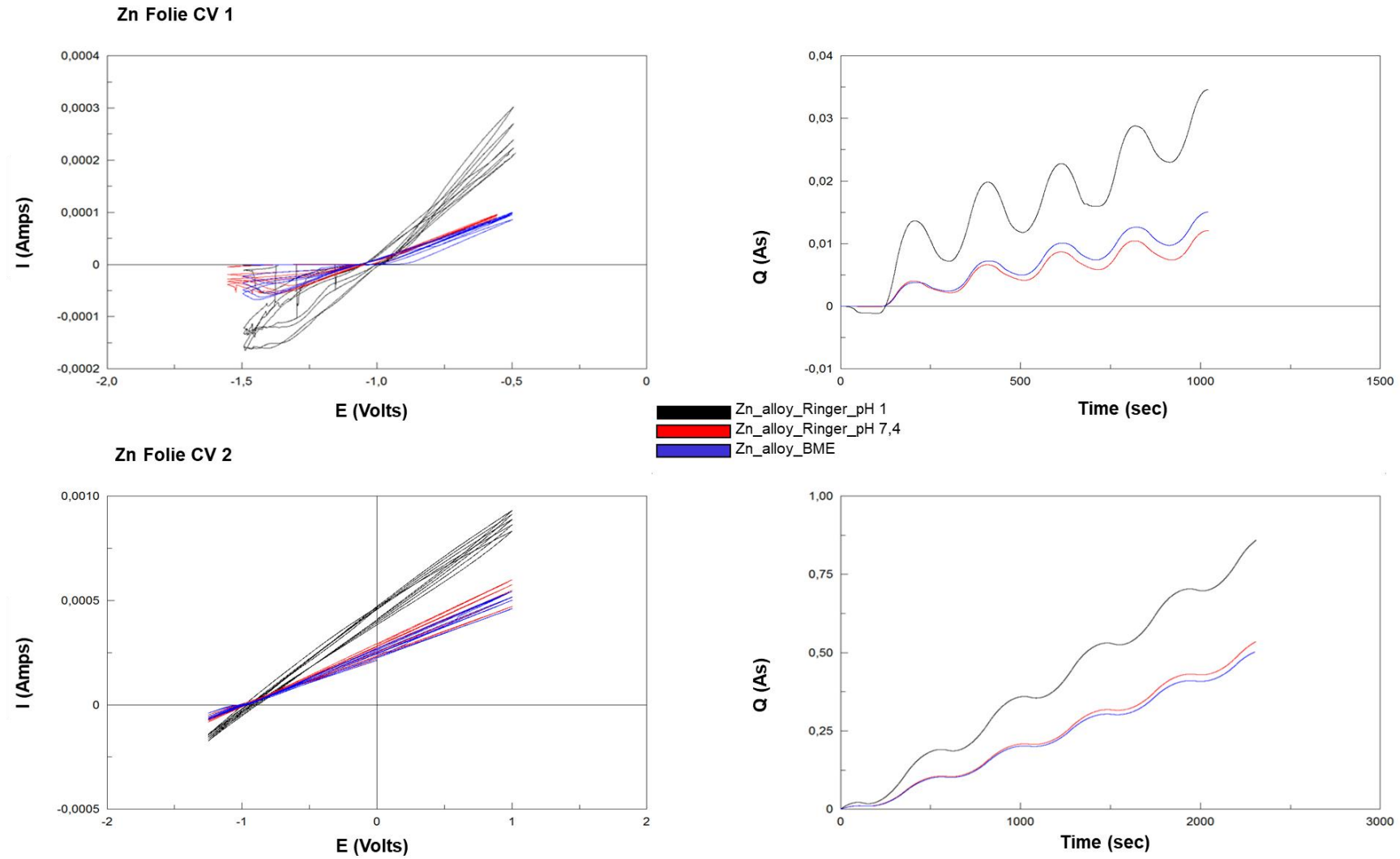


Abbildung 51 Exemplarische Darstellung der zykelvoltametrischen Messungen CV 1 und CV 2 von Zink Folie (Zn Folie); links: I-E-Kurven, rechts: Q-t-Kurven mit CorrView

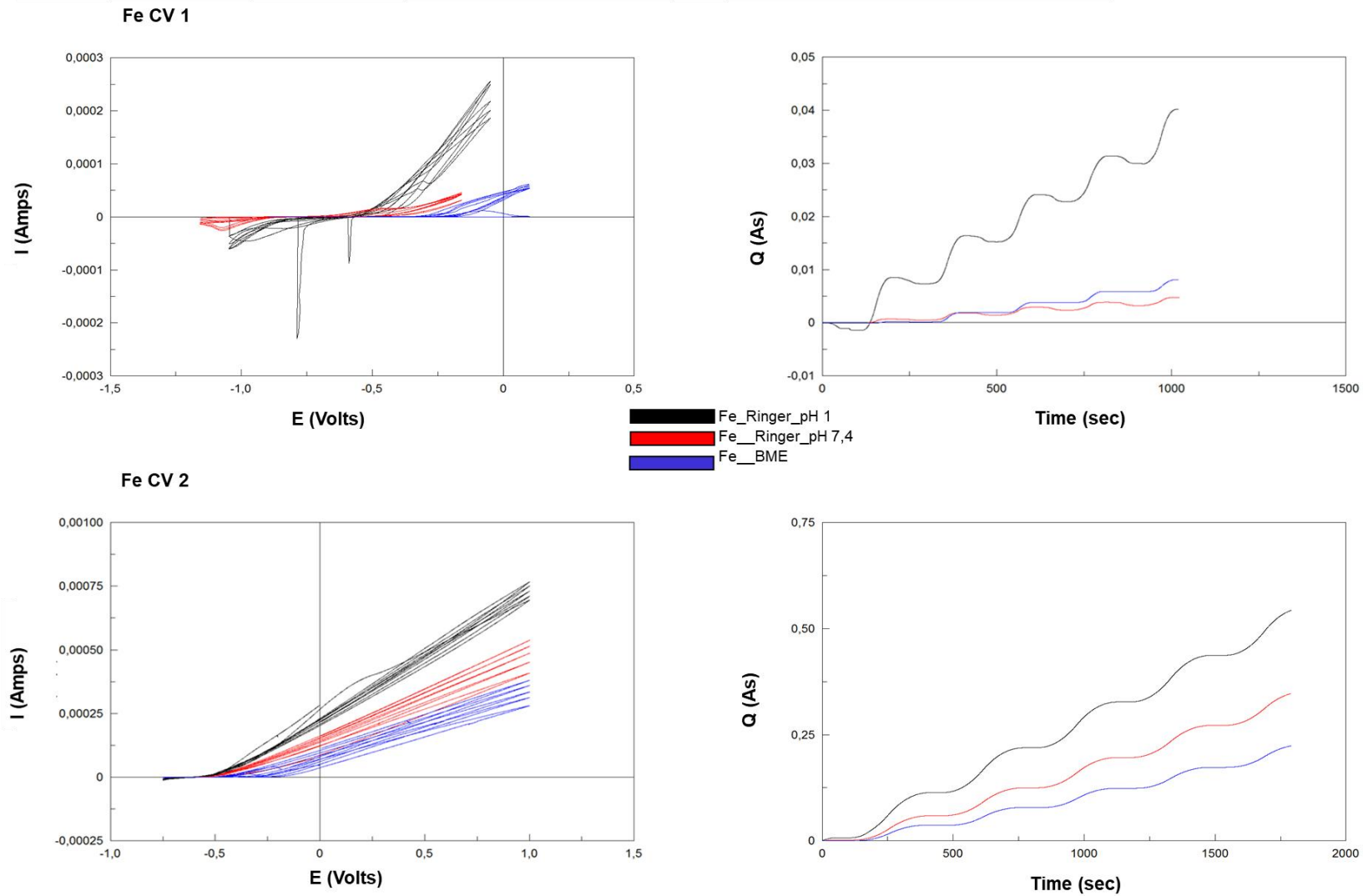


Abbildung 52 Exemplarische Darstellung der zykelvoltametrischen Messungen CV 1 und CV 2 von Eisen (Fe); links: I-E-Kurven; rechts: Q-t-Kurven mit CorrView

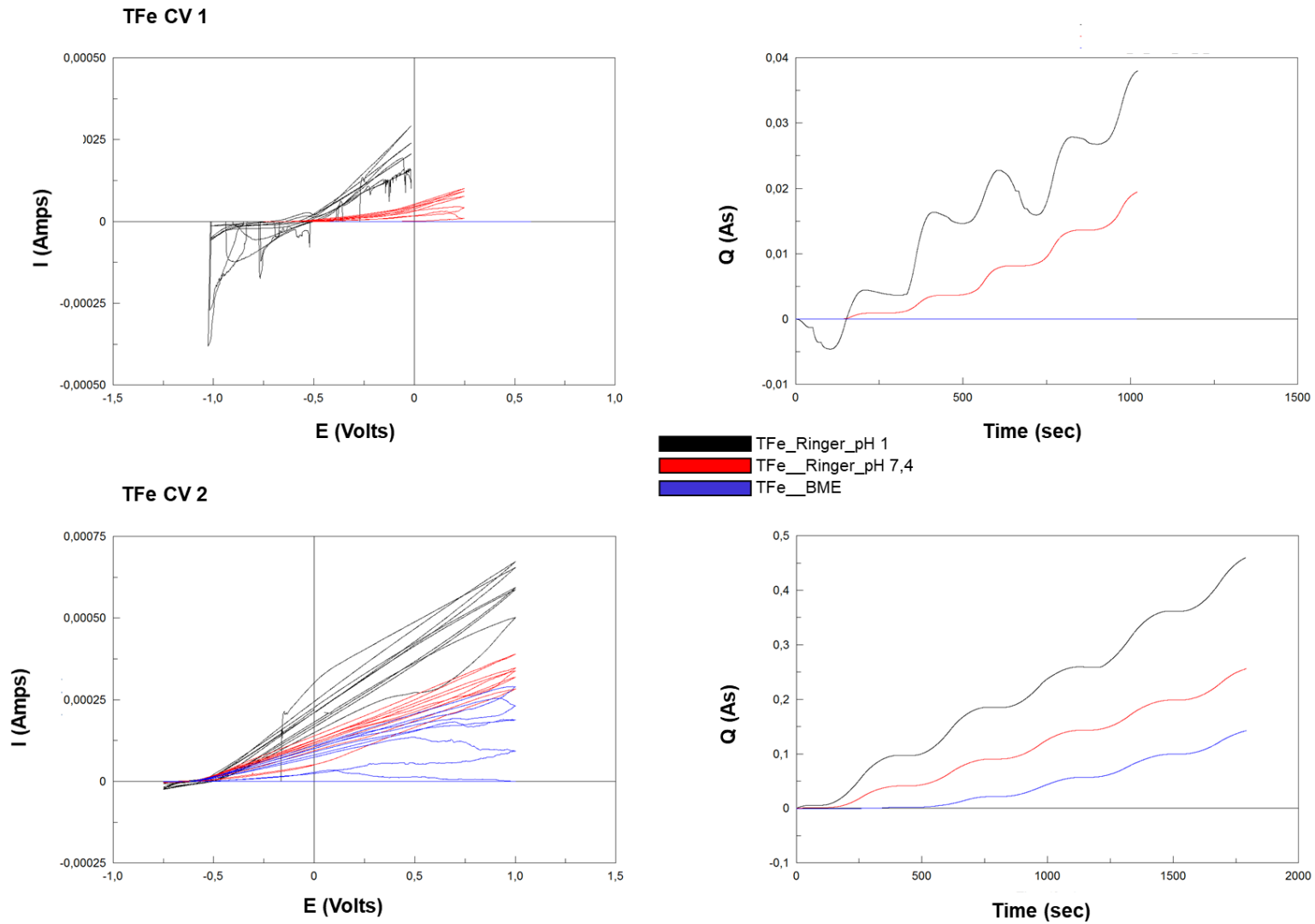


Abbildung 53 Exemplarische Darstellung der zykelvoltametrischen Messungen CV 1 und CV 2 der Eisenlegierung (TFe); links: I-E-Kurven; rechts: Q-t-Kurven mit CorrView

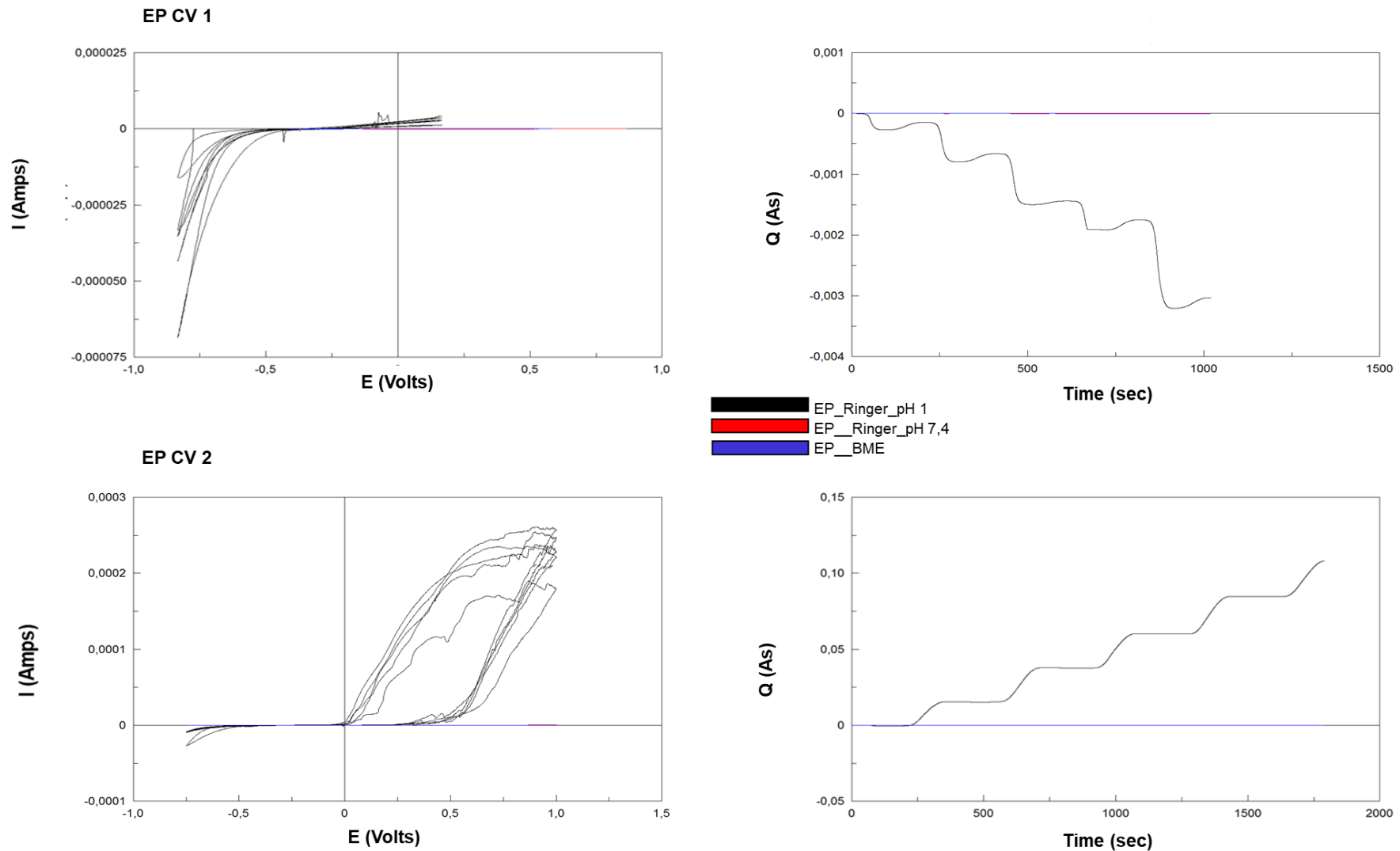


Abbildung 54 Exemplarische Darstellung der zykelvoltametrischen Messungen CV 1 und CV 2 des elektropolierten 316 SS EP; links: I-E-Kurven; rechts: Q-t-Kurven mit CorrView

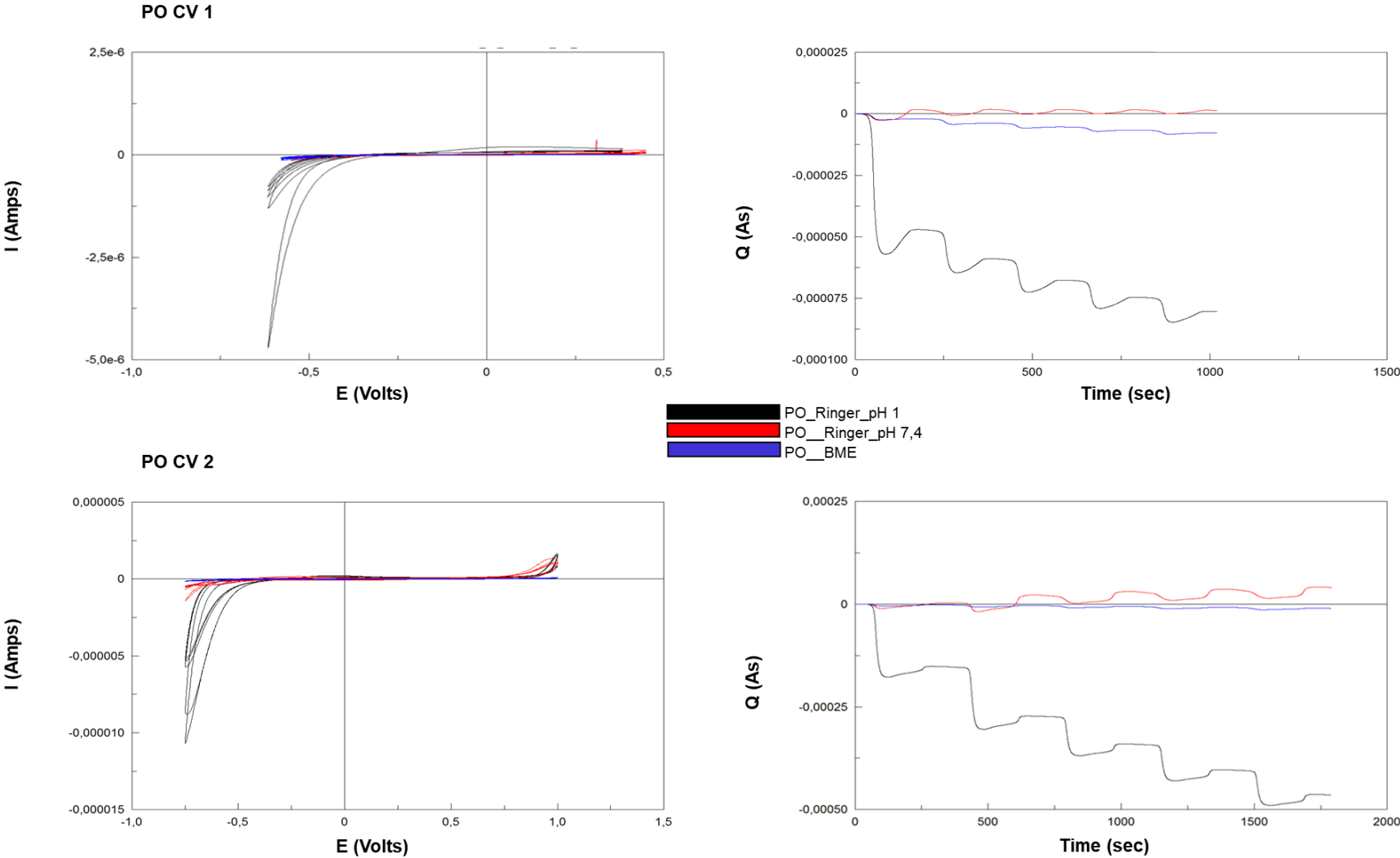


Abbildung 55 Exemplarische Darstellung der zykl voltametrischen Messungen CV 1 und CV 2 des mit Sauerstoff plasmierten 316 SS PO; links: I-E-Kurven; rechts: Q-t-Kurven mit CorrView

## Eidesstattliche Versicherung

„Ich, Patricia Kunert, versichere an Eides statt durch meine eigenhändige Unterschrift, dass ich die vorgelegte Dissertation mit dem Thema: „Entwicklung eines Arbeitsprotokolls zur in vitro Charakterisierung des Degradationsverhaltens von Zink und Eisen als resorbierbare Biomaterialien“ selbstständig und ohne nicht offengelegte Hilfe Dritter verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel genutzt habe.

Alle Stellen, die wörtlich oder dem Sinne nach auf Publikationen oder Vorträgen anderer Autoren beruhen, sind als solche in korrekter Zitierung kenntlich gemacht. Die Abschnitte zu Methodik (insbesondere praktische Arbeiten, Laborbestimmungen, statistische Aufarbeitung) und Resultaten (insbesondere Abbildungen, Graphiken und Tabellen) werden von mir verantwortet.

Meine Anteile an etwaigen Publikationen zu dieser Dissertation entsprechen denen, die in der untenstehenden gemeinsamen Erklärung mit dem/der Betreuer/in, angegeben sind. Für sämtliche im Rahmen der Dissertation entstandenen Publikationen wurden die Richtlinien des ICMJE (International Committee of Medical Journal Editors; [www.icmje.org](http://www.icmje.org)) zur Autorenschaft eingehalten. Ich erkläre ferner, dass mir die Satzung der Charité – Universitätsmedizin Berlin zur Sicherung Guter Wissenschaftlicher Praxis bekannt ist und ich mich zur Einhaltung dieser Satzung verpflichte.

Die Bedeutung dieser eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unwahren eidesstattlichen Versicherung (§156,161 des Strafgesetzbuches) sind mir bekannt und bewusst.“

22.05.2019

Patricia Kunert

Datum

Unterschrift

## **Lebenslauf**

Mein Lebenslauf wird aus datenschutzrechtlichen Gründen in der elektronischen Version meiner Arbeit nicht veröffentlicht.



## **Danksagung**

Hiermit möchte ich mich ganz herzlich bei meinem Doktorvater, Priv.-Doz. Dr. rer. nat. habil, Prof. (UH) Wolf-Dieter Müller bedanken, der mir die Möglichkeit gegeben hat diese Arbeit durchzuführen.

Ein weiterer Dank gilt Mona Sütel, die mit ihrer stetigen Hilfsbereitschaft einen wesentlichen Anteil am Gelingen dieser Arbeit hat.

Meiner Familie möchte ich für ihre Unterstützung und ihr Verständnis während der gesamten Studienzeit danken.