

Diss. ETH No. 26283

Nanoscale characterization of biodegradable, lean magnesium alloys: a detailed study of their microstructure–property correlations

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH ZURICH)

presented by

MARTINA CIHOVA

Dipl.-Ing. Bioengineering, Karlsruhe Institute of Technology

born on July 9th, 1987

citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Jörg F. Löffler, examiner
Prof. Dr. Cécile Hébert, co-examiner
Prof. Dr. Daniela Zander, co-examiner

2019

Summary

Micro- and nanoscale intermetallic phases play a critical role for the properties of magnesium (Mg) alloys because they may initiate and control the local corrosion processes via microgalvanic coupling and govern the mechanical properties via precipitation hardening or their active role in grain refinement.

This thesis aims at establishing a thorough mechanistic understanding of the role of the micro- and nanostructure, specifically that of intermetallic phases, for the properties of Mg-based lean alloys with an alloying-element content below 1 at.% of two alloying systems: the Mg–Zn–Ca (ZX) system, with a strong focus on the correlations of the alloys' microstructure and their corrosion susceptibility, and the Mg–Al–Ca–Mn (AXM) system for its correlations of microstructure and mechanical performance. In both cases analytical transmission electron microscopy (TEM), which allows simultaneous access to morphological, chemical and structural information, was utilized to characterize the chemical distribution of the alloying elements and the type of intermetallic phases, which provides the basis for their correlation with the alloys' properties.

Biodegradable ZX-lean alloys have the potential to change as temporary implants the way how cardiovascular and musculoskeletal conditions are treated. Their general suitability for biomedical applications has been demonstrated, but so far the material characterization mainly focused on the macroscopic length scale with little insights into the microstructure-induced corrosion mechanisms at play. However, their in-depth understanding is crucial for a tight control over the degradation behavior in physiological environment and thus critical to a successful clinical outcome.

A quasi-*in situ* TEM method was developed, which allows for the local investigation of the same area before and after corrosion attack at its very early stages. It was combined with *ex situ* cross-sectional TEM analysis of the corrosion products that formed as a well-developed surface layer after prolonged immersion in simulated body fluid. Both methods applied in concert allowed accessing the alloy dissolution on the nanoscale from seconds to hours. Nanometric intermetallic particles (IMPs) composed of Mg₂Ca were found to dissolve preferentially and rapidly after a few seconds of immersion. In contrast, those composed of a ternary IM1-phase were observed to act as local cathodes, which facilitated the hydrogen-reduction reaction on their surface and accelerated Mg-matrix dissolution in their vicinity. High-resolution TEM analysis of the IM1-phase IMPs revealed that electrochemically active Ca and Mg dissolve preferentially, whereas Zn is cathodically protected and gradually enriches, leading to dealloying of the IMPs and their gradual ennoblement. This

mechanism of *cathodically polarized dealloying* was documented for the first time to occur in Mg alloys and is believed to apply for other intermetallic phases and other active alloying systems.

The role of nanometric IMPs in the *macroscopic* degradation behavior of ZX-lean alloys (at a scale relevant to implants, i.e. surface areas of the order of mm² to cm²) was investigated *in vitro* by means of electrochemical methods and complemented by TEM analysis. To this end, two model alloys were used that differed solely in their IMP type, hosting exclusively either Mg₂Ca- or IM1-type IMPs. A significant shift of the corrosion potential E_{corr} towards higher values and an increase of the cathodic reaction rates upon polarization marked the impact of cathodically active IM1-type IMPs on the macroscopic electrochemical response. Despite the nanometric size of the IMPs, their phase type was found to govern the rate of degradation on a macroscopic scale, determined from hydrogen evolution, and charge and current transients. The degradation rate was higher when the IMPs were composed of the IM1 phase compared to the Mg₂Ca phase. The *in vitro* observations were confirmed by *in vivo* investigations upon implantation of the two ZX-model alloys with tailored IMP types into femoral shafts of rats. Micro-computed tomography and histological analysis showed that both alloys are well tolerated by the surrounding tissue with early implant–bone contact and no signs of excessive hydrogen-gas release or inflammation, and are thus rated suitable for their use as temporary bone-implant materials.

Irrespective of the IMP type, both ZX alloys showed a dynamically increasing cathodic activity with progressing dissolution. High-resolution analytical TEM analysis revealed nanometric Zn clusters, which likely formed via noble-element redeposition at the interface of the Mg metal and the corrosion-product-layer. These facilitate as additional nano-cathodes the gradual increase of the alloys' cathodic activity.

In light of the mechanical properties of ZX-lean alloys, the IMPs were found to play a crucial role as effective obstacles to grain-boundary motion in ensuring a fine-grained microstructure. In fact, grain-boundary strengthening was identified to be the far dominating hardening mechanism in ZX-lean alloys, with a *Hall–Petch* constant determined at 255 MPa μm^{1/2}. In contrast, the contribution of IMPs to the alloys' strength by precipitation hardening is negligibly small, 3 MPa at maximum, owing to their insufficient number density.

Motivated by a lack of hardenability in ZX-lean alloys, an alternative alloy was developed based on the AXM system, also lean in composition, for an intended application in the transportation sector, which imposes a high demand on easy processability and low costs. The alloy-design concept was assisted by thermodynamic calculations and directed towards a microstructure that contains an Al–Mn-pinning phase and an Al–Ca-hardening phase for grain-growth control and age-hardenability,

respectively. The optimized alloy Mg–Al_{0.6}–Ca_{0.28}–Mn_{0.25} (in wt.%) (AXM100) shows a remarkable age-hardening response of 100 MPa in the T6 peak-aged condition, corresponding to an increase of ~62%, thus generating a tensile yield strength of 253 MPa. A multiscale microstructural analysis combining light microscopy, TEM, and atom probe tomography, related the superior hardening to the precipitation of nanometric and monolayered *Guinier–Preston* zones composed of Al and Ca. Grain growth during high-temperature treatments was successfully retarded by thermally stable Al–Mn dispersoids, the composition of which was determined to be β -Mn. However, the grain size still needs to be reduced overall to make AXM100 a competitive Mg alloy for commercial deployment.

In sum, the identification of the microstructural contributors to the macroscopic alloy properties in ZX- and AXM-lean alloys presented in this thesis has generated a detailed understanding of the corresponding microstructure–property correlations in these alloys. This sets the premises for tailoring and further optimizing their degradation behavior and mechanical performance.



Zusammenfassung

Mikro- und nanoskalige intermetallische Ausscheidungen spielen eine entscheidende Rolle für die Eigenschaften von Magnesiumlegierungen indem sie sowohl über mikrogalvanische Kopplung die lokalen Korrosionsprozesse initiieren und massgeblich kontrollieren können, als auch durch Ausscheidungshärtung oder durch ihre aktive Rolle in der Feinkornhärtung zu den resultierenden mechanischen Eigenschaften beitragen.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Erarbeitung eines umfassenden mechanistischen Verständnisses und die Beschreibung des Einflusses der Mikro- und Nanostruktur, insbesondere der intermetallischen Ausscheidungen, auf die Eigenschaften von sogenannten 'mageren' Mg-basierten Legierungen. Als magere Legierungen werden solche angesehen, die einen Gesamtlegierungselementanteil von maximal 1 at.% aufweisen, also mikrolegiert sind. Zwei Legierungssysteme werden betrachtet: das Mg-Zn-Ca (ZX) System, mit Fokus auf die Korrelation von Mikrostruktur und Korrosionseigenschaften, und das Mg-Al-Ca-Mn (AXM) System, mit Fokus auf die Korrelation von Mikrostruktur und mechanischen Eigenschaften. Für die Untersuchungen beider Systeme wurde analytische Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) intensiv eingesetzt, welche gleichzeitig Aufschluss über morphologische, chemische und strukturelle Informationen einer Probe gewährt. Anhand detaillierter TEM-Analysen war es möglich, die chemische Verteilung der Legierungselemente sowie die vorherrschenden intermetallischen Phasen zu charakterisieren. Die Kenntnis über diese mikrostrukturellen Aspekte bildet die Grundvoraussetzung, um Korrelationen zu den Legierungseigenschaften aufstellen zu können.

Biodegradierbare magere ZX-Legierungen haben das Potenzial durch ihren Einsatz als temporäre Implantate die Behandlungsmethoden von kardiovaskulären und muskuloskelettalen Indikationen grundlegend zu revolutionieren. Die grundsätzliche Eignung dieser Legierungen für den biomedizinischen Einsatz konnte bereits aufgezeigt werden. Allerdings beschränkte sich die materialseitige Charakterisierung bislang weitestgehend auf die makroskopische Grössenordnung, welche nur bedingt Zugang zu den sich abspielenden lokalen Korrosionsmechanismen bietet. Ein tiefgehendes Verständnis dieser Mechanismen und insbesondere des Einflusses der Mikro- und

Nanostruktur ist entscheidend für ein kontrolliertes Degradationsverhalten in physiologischer Umgebung und damit für den klinischen Erfolg.

Ein quasi-*in situ* TEM Protokoll wurde entwickelt, welches einen direkten Vergleich eines identischen Probenbereichs vor und nach Korrosionsangriff erlaubt. Die hohe laterale Auflösung gewährt Einblicke in die lokalen, nanoskaligen Korrosionsereignisse für die initialen Stadien des Korrosionsangriffs. Diese Methode wurde kombiniert mit *ex situ* TEM-Querschnittsanalysen von ausgereiften Korrosionsprodukten, d.h. solchen, die nach einem ausgedehnten Korrosionsangriff einen deckenden Oberflächenfilm gebildet haben. Beide Protokolle wurden hinsichtlich eines Korrosionsangriffs in simulierter Körperflüssigkeit optimiert. In Kombination ermöglichten diese beiden Protokolle den Zugang zur Beobachtung der wirksamen lokalen Korrosionsprozesse, die innert weniger Sekunden bis mehrerer Stunden in der Immersionsflüssigkeit stattfinden. Es wurde beobachtet, dass sich nanoskalige intermetallische Partikel (IMPs) aus Mg₂Ca bevorzugt und sehr rasch – bereits nach wenigen Sekunden Immersion – vollständig auflösen. Demgegenüber steht eine ternäre sogenannte IM1-Phase, welche als lokale Kathode identifiziert wurde. Als solche fungiert diese Phase nicht nur als Ort für die Wasserstoffreduktion, sondern bewirkt auch eine drastische Beschleunigung der anodischen Matrixauflösung in der unmittelbaren Umgebung. Hochaufgelöste TEM-Analysen der IM1-IMPs zeigen, dass sich die elektrochemisch aktiven Elemente Ca und Mg selektiv aus der IM1 Phase herauslösen, wohingegen Zn kathodisch geschützt vorliegt und sich folglich zunehmend anreichert. Diese entgegengesetzten Auflösungsseigenschaften der Elemente in der IM1-Phase führen zu einem ‘Dealloying’, welches eine fortlaufende Veredelung dieser Phase zur Folge hat. Die Beobachtung dieses sogenannten kathodisch-polarisierten Dealloyings wurde für Mg-Legierungen hier zum ersten Mal beschrieben und seine Wirkung auch in anderen intermetallischen Phasen und anderen Legierungssystemen postuliert.

Der Einfluss dieser nanoskaligen IMPs auf die makroskopischen Abbaueigenschaften von mageren ZX-Legierungen (in der für Implantate relevanten Größenordnung, d.h. im Bereich mm² bis cm²) wurde zunächst für *in vitro* Bedingungen anhand von elektrochemischen Methoden und komplementären TEM Analysen getestet. Zu diesem Zweck wurden zwei Modelllegierungen herangezogen, die sich lediglich in dem Phasentyp der IMPs unterscheiden, d.h. IMPs vorweisen, die entweder ausschliesslich aus der Mg₂Ca oder der IM1 Phase bestehen. Eine signifikante Verschiebung des Korrosionspotentials E_{corr} zu höheren Werten sowie eine Steigerung der kathodischen

Reaktionsraten bei Polarisation kennzeichnete den Einfluss der kathodisch aktiven IM1-IMPs auf die makroskopische elektrochemische Antwort. Trotz ihrer nanoskaligen Grösse sind die IMPs in der Lage, einen markanten Unterschied in der makroskopischen Korrosionsrate zu erzielen, was in einer veränderten Wasserstoffentwicklung sowie veränderten Strom- und Ladungstransienten messbar war. Dabei erhöhte sich die Korrosionsrate, wenn die IMPs aus den IM1-Phasen bestanden. Diese Erkenntnisse, die durch *in vitro* Untersuchungen erzielt wurden, konnten in einer anschliessenden *in vivo* Studie in einem Rattenmodell bestätigt werden. Hochauflösende Computertomographie und histologische Untersuchungen zeigten eine grundsätzlich positive Gewebereaktion auf beide Materialien mit früher Osseointegration und ohne sichtbare Anzeichen von exzessiver Wasserstoffentwicklung oder Entzündungsreaktionen. Die Ergebnisse dieser präklinischen Untersuchungen bewerten beide Materialien als grundsätzlich geeignet für ihren Einsatz als Implantatmaterialien für Osteosyntheseanwendungen.

Unabhängig vom IMP-Typ zeigten beide ZX-Legierungen einen dynamischen Anstieg der kathodischen Reaktionskinetik mit fortschreitender Materialauflösung. Dieses Verhalten kann vermutlich auf Zinkcluster zurückgeführt werden, welche durch hochaufgelöste analytische TEM Analysen in der Korrosionsschicht nachgewiesen werden konnten und wahrscheinlich durch elektrochemische Abscheidung an der metallischen Grenzfläche zur Korrosionsschicht entstanden sind. Solche metallischen Cluster agieren als zusätzliche ‘Nano-Kathoden’, welche eine fortschreitende Erhöhung der kathodischen Aktivität in ZX-Legierungen ermöglichen.

Bezüglich der mechanischen Eigenschaften von ZX-Legierungen konnte aufgezeigt werden, dass die IMPs eine wesentliche Rolle für die Feinkornhärtung spielen, indem Sie die Korngrenzenaktivität effektiv hemmen und somit ein feinkörniges Gefüge gewährleisten. Die erhobenen Daten zeigen eindeutig, dass Feinkornhärtung den weitaus bedeutendsten Härtungsmechanismus für magere ZX-Legierungen darstellt, mit einer *Hall-Petch* Konstante, die zu $255 \text{ MPa } \mu\text{m}^{1/2}$ bestimmt wurde. Demgegenüber stellt die Ausscheidungshärtung, die durch die IMPs erzielt werden kann, mit maximal lediglich etwa 3 MPa eine vernachlässigbar geringe Härtewirkung dar.

Ausgehend von der Erkenntnis, dass mit mageren ZX-Legierungen keine zufriedenstellende Warmaushärtung erzielt werden kann, wurde ein alternatives Legierungsdesign erarbeitet. Mit dem Ziel einer aushärtbaren Legierung stützte sich dieser Projektteil auf das AXM Legierungssystem

(ebenfalls beschränkt auf eine mikrolegierte Zusammensetzung), mit dem beabsichtigten Einsatz in der Transportindustrie. In dieser liegt, anders als in der Medizintechnologiebranche, ein hoher Wettbewerbsdruck bezüglich Kosten vor und damit verbunden die Anforderung einer einfachen und energieeffizienten Verarbeitbarkeit. Das Legierungsdesign wurde durch thermodynamische Simulationen unterstützt und zielte auf eine Mikrostruktur ab, die einerseits eine thermisch stabile Al-Mn-reiche Phase zur Limitierung von Kornwachstum auch bei erhöhten Temperaturen («particle pinning») beinhaltet, und andererseits eine Al-Ca-reiche Phase zur Warmaushärtung nach der Warmumformung. Die optimierte Legierung mit der Zusammensetzung Mg-Al_{0.6}-Ca_{0.28}-Mn_{0.25} (in wt.%) (AXM100) zeigt ein bemerkenswertes T₆-Warmmaushärtungspotential von etwa 100 MPa, welches einer Steigerung der Zugfestigkeit um ~62% auf 253 MPa entspricht. Multiskalige Einblicke in die Mikro- und Nanostruktur anhand von Lichtmikroskopie, TEM und Atomsondentomographie zeigen, dass die Ausscheidung von geordneten und monolagigen *Guinier-Preston* Zonen als Vorläufer der Gleichgewichtsphase Al₂Ca für die bemerkenswerte Warmaushärtung verantwortlich ist. Darüber hinaus konnte ein Kornwachstum bei höheren Temperaturen erfolgreich durch Al-Mn Dispersoide verhindert werden, die als β -Mn Phase identifiziert wurden. Trotz dieser Kontrolle über die Korngröße ist eine weitere Kornfeinerung für AXM100 anzustreben, um die Feinkornhärtung auszuschöpfen und somit die Legierung konkurrenzfähig zu kommerziellen Mg-Legierungen zu machen.

Zusammengefasst wurden im Rahmen dieser Arbeit die mikrostrukturellen Merkmale identifiziert, welche für die makroskopischen Eigenschaften von mageren ZX- und AXM-Legierungen verantwortlich sind und damit ein umfassendes Verständnis ihrer fundamentalen Mikrostruktur-Eigenschaftskorrelationen ermöglicht. Dieses Verständnis liefert die Voraussetzungen für eine weitere Materialoptimierung hinsichtlich des Degradationsverhaltens und der mechanischen Eigenschaften.