ETH zürich

ETH Library

Fe, Fe-Mn and W as biodegradable materials

corrosion in physiological solutions

Doctoral Thesis

Author(s):
Örs, Ayşe Evrim

Publication date:
2010

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-006353313

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Diss. ETH No. 19419

Fe, Fe-Mn and W as Biodegradable Materials: Corrosion in Physiological Solutions

A dissertation submitted to the

ETH ZURICH

for the degree of

DOCTOR OF SCIENCES

presented by

AYŞE EVRİM ÖRS

M.Sc. in Material Science and Engineering,
Christian-Albrechts Universität zu Kiel

Born November 5th, 1980
Citizen of Turkey

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Ralph Spolenak, examiner
Prof. Dr. Nicholas Spencer, co-examiner
Dr. Markus Diener, co-examiner
Dr. Patrik Schmutz, co-examiner

2010

Abstract

Medical implants are essential for the treatment of several different diseases and injuries. For certain devices a degradation of the material after implantation is favorable to avoid further surgeries and long-term complications. Magnesium, iron, iron-manganese alloys and tungsten are candidate materials for biodegradable implants.

In this study, experiments are aimed to produce, to characterize and to determine the corrosion behavior, the corrosion rate and the corrosion products of biodegradable metallic materials in various physiological solutions. The corrosion behavior of wires (iron, high carbon steel, tungsten), thin films (Fe, Fe-15wt.%Mn) and an iron plate were analyzed. To do so, the corrosion rates of these samples were measured in 0.9% NaCl, Ringer's, PBS, SBF and Hanks' solutions by means of gravimetric weight loss, impedance and polarization methods.

Moreover, Raman spectroscopy was used to characterize the corrosion products in these physiological solutions. Single point and line scan measurements were performed to analyze time course and homogeneity of the corrosion product formation under wet (during immersion) and dry (after immersion) conditions. Raman spectra with broadened bands were fitted with a custom made Matlab program using Voigt functions. The microstructures of the corrosion products were examined by light and scanning electron microscopy (SEM). The elemental analyses of these products were performed with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX).
Thin films were produced by using two different methods: sputter deposition and electrodeposition. For the as-sputtered thin films, the influence of microstructure, alloying element and oxide film formation on the corrosion rate were electrochemically determined.

For the same material in the same physiological solutions, the results show strong deviations in the measured corrosion rates depending on the applied electrochemical method. With respect to the literature, impedance measurements were found to more adequately determine corrosion rates of wires than the other methods. In-situ Raman analysis yields γ-FeOOH as the final corrosion product for iron samples in NaCl and Ringer's solutions. Additionally, green rust and Fe_3O_4 formation are also observed only for Ringer's solutions. In PBS, an amorphous or nanocrystalline

$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (vivianite) structure is detected as a corrosion product. In SBF and Hanks' solution, a complex corrosion product consisting of iron-carbonate-calcium-phosphate is found. If phosphate is not present in the solution, neither calcium nor carbonate bindings are detected in the corrosion products.
Despite having an inital oxide layer, the as sputtered iron thin film shows higher corrosion rates than the iron plate in 0.9% NaCl, Ringer's and PBS solutions. The addition of a pH stabilizer (Tris) into the 0.9% NaCl solution resulted in a relatively low corrosion rate of the same magnitude as found for iron plates. Generally, a fine columnar grained structure influences the corrosion rate more than the addition of Mn as an alloying element.

This work shows the variation of the corrosion rates and corrosion products in different physiological solutions according to the different microstructures and materials. It can be concluded that instead of using alloying elements, producing a fine columnar grained structure with unstable oxide layers yields higher corrosion rates.

Zusammenfassung

Medizinische Implantate sind entscheidend für die Behandlung diverser Krankheiten und Verletzungen. Bei einigen Geräten ist eine Degradation nach der Implamentation von Vorteil, um spätere Operationen und Langzeit-Komplikationen zu vermeiden. Magnesium, Eisen, Eisen-Mangan und Wolfram sind mögliche Materialien für bioabbaubare Implantate.

In dieser Studie wurden Experimente durchgefährt, die darauf abzielen, bioabbaubare metallische Materialien herzustellen, zu charakterisieren und ihr Korrosionsverhalten, die Korrosionsrate und die Korrosionsprodukte zu bestimmen. Das Korrosionsverhalten von Drähten (Eisen, unlegierter Stahl (Kohlenstoffstahl), Wolfram), dünnen Schichten (Eisen, Eisen-15wt.%Mn) und Eisenplatten wurde analysiert. Dazu wurde die Korrosionsrate dieser Proben in 0.9% NaCl, Ringer's, PBS, SBF und Hanks' Lösungen mit gravimetrischem Gewichtsverlust, Impedanz- und Polarisationsmethoden gemessen.

Darüberhinaus wurde Ramanspektroskopie benutzt, um die Korrosionsprodukte in den physiologischen Lösungen zu charakterisieren. Einzel-Punkt und Linienscan Messungen wurden durchgeführt um den zeitlichen Verlauf und die Homogenität der Korrosionsproduktbildung unter nassen (während der Immersion) und trockenen (nach der Immersion) Bedingungen zu messen. Raman Spektren mit aufgeweiteten Bändern wurden mit einem selbsterstellten Matlab-Programm durch Voigt-Funktionen angepasst. Die Mikrostruktur der Korrosionsprodukte wurde mit Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und Lichtmikroskopie untersucht. Die elementare Analyse dieser Produkte wurde mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt.
Dünne Schichten wurden mit zwei verschiedenen Methoden hergestellt: Sputterdeposition und Elektrodeposition. Für die gesputterten dünnen Schichten wurde der Einfluss von Mikrostruktur, Legierungselement und Oxidschichtbildung auf die Korrosionsrate elektrochemisch bestimmt.

Die Ergebnisse zeigen für das gleiche Material in der gleichen Lösung starke Abweichungen in der Korrosionsrate, abhängig von dem benutzten elektrochemischen Messverfahrens. In Hinblick auf die Literatur wurden die Impedanzmessungen zur Bestimmung der Korrosionsrate von Drähten für angemessener befunden als die an-

deren Verfahren. Die in-situ Raman Analyse zeigt γ-FeOOH als finales Korrosionsprodukt für Eisenproben in NaCl und Ringer Lösungen. Zusätzlich werden grüner Rost und Fe_3O_4-Bildung in Ringer Lösung beobachtet. In PBS wird eine amorphe oder nanokristalline $Fe_3(PO_4)_2{\cdot}8H_2O$ (vivianite) Struktur als Korrosionsprodukt detektiert. In SBF und Hanks Lösung wird ein komplexes Korrosionsprodukt bestehend aus Eisen-Carbonat-Calcium-Phosphat gefunden. Wenn kein Phosphate in der Lösung vorhanden ist, werden weder Calcium- noch Carbonatbindungen in den Korrosionsprodukten festgestellt.

Trotz des Auftretens einer Oxidschicht zeigt die gesputterte, dünne Eisenschicht höhere Korrosionsraten als Eisenplatte in 0.9% NaCl, Ringer und PBS Lösungen. Das Hinzufügen eines pH Stabilisatoren (Tris) in die 0.9% NaCl Lösung führt zu einer relativ niedrigen Korrosionsrate, die in der selben Größenordnung wie die für die Eisenplatte ist. Im Allgemeinen beeinflusst eine feinstängelige Struktur die Korrosionsrate stärker als die Zugabe von Mn als Legierungselement.

Diese Arbeit zeigt die Variation der Korrosionsraten und Korrosionsprodukte in verschiedenen physiologischen Lösungen entsprechend der verschiedenen Mikrostrukturen und Materialien. Es kann geschlußfolgert werden, dass anstelle der Benutzung von Legierungselementen die Herstellung von feinstängeligen Strukturen mit instabilen Oxidschichten zu höheren Korrosionsraten führt.