

Aus dem Zentrum für Zahnmedizin
der Medizinischen Fakultät Charité- Universitätsmedizin Berlin

DISSERTATION

Vergleichbare Bewertung der Korrosionseigenschaft dentaler
Legierungen mit Hilfe eines neuen Messprotokolls für
elektrochemische Untersuchungen

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

vorgelegt der Medizinischen Fakultät
Charité – Universitätsmedizin Berlin

von

Björn Dziedo

aus Eberswalde

Datum der Promotion: 11.12. 2015

Meinen Eltern gewidmet

Inhaltsverzeichnis

<i>Abbildungsverzeichnis</i>	<i>I</i>
<i>Tabellenverzeichnis</i>	<i>VI</i>
<i>Abkürzungsverzeichnis</i>	<i>VII</i>
<i>Abstract (deutsch)</i>	<i>VIII</i>
<i>Abstract (englisch)</i>	<i>X</i>
1. Einleitung	1
2. Literaturübersicht	2
3. Aufgaben und Zielstellung	5
4. Material und Methode	6
4.1 Probenherstellung.....	6
4.1.1 Probenvorbereitung	7
4.1.2 Probenbenennung	8
4.2 Aufbau des Mini-Cell Systems	8
4.3 elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS).....	10
4.4 zyklische Voltammetrie	11
4.5 Messprotokoll.....	14
4.6 Rasterelektronenmikroskop (REM)/ energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) .	15
5. Ergebnisse	16
5.1 Co-Cr-Legierung (Wirobond LFC®)	17
5.1.1 Ruhepotential (OCP).....	17
5.1.2 Impedanzmessung.....	17
5.1.3 zyklische Voltammetrie	19
5.1.3.1 Short range cyclic voltammetry: (Polarisationsbereich ± 500 mV)	19
5.1.3.2 Long range cyclic voltammetry: (Polarisationsbereich ± 1 V).....	21
5.1.4 REM/ EDX	23

5.2. Cu-Al-Legierung (Gaudent S [®])	24
5.2.1. Ruhepotential	24
5.2.2. Impedanzmessung	25
5.2.3 zyklische Voltammetrie	27
5.2.3.1 Short range cyclic voltammetry: (Potentialbereich ± 500 mV)	27
5.2.3.2 Long range cyclic voltammetry: (Potentialbereich ± 1 V)	29
5.2.4. REM/ EDX	31
5.3. Ag-Cu-Pd-Legierung (KinPalla [®])	33
5.3.1. Ruhepotential	33
5.3.2 Impedanzmessung	33
5.3.3. zyklische Voltammetrie	35
5.3.3.1 Short range cyclic voltammetry: (Polarisationsbereich ± 500 mV)	35
5.3.3.2 Long range cyclic Voltammetry: (Polarisationsbereich ± 1 V)	37
5.3.4 REM/ EDX	39
5.4 Au-Pt-Legierung (BioHerador N [®])	41
5.4.1 Ruhepotential	41
5.4.2 Impedanzmessung	41
5.4.3 zyklische Voltammetrie	43
5.4.3.1 Short range cyclic voltammetry: (Potentialbereich ± 500 mV)	43
5.4.3.2 Long range cyclic Voltammetry: (Potentialbereich ± 1 V)	46
5.4.4 REM/ EDX	48
5.5 Au-Pd-Legierung (Olympia [®])	50
5.5.1. Ruhepotential	50
5.5.2. Impedanzmessung	50
5.5.3 zyklische Voltammetrie	52
5.5.3.1 Short range cyclic voltammetry: (Polarisationsbereich ± 500 mV)	52
5.5.3.2 Long range cyclic voltammetry: (Polarisationsbereich ± 1 V)	54
5.5.4 REM/ EDX	56

6. Diskussion	58
6.1 Diskussion der Methodik.....	58
6.2 Diskussion der Ergebnisse.....	63
6.2.1 Co-Cr-Legierung (Wirobond LFC [®]).....	63
6.2.2 Cu-Al-Legierung (Gaudent S [®]).....	64
6.2.3 Ag-Cu-Pd-Legierung (KinPalla [®]).....	66
6.2.4 Au-Pt-Legierung (BioHerador N [®]) und Au-Pd-Legierung (Olympia [®]).....	67
6.3 Schlussfolgerung.....	69
7. Zusammenfassung	71
8. Literaturverzeichnis	73
9. Anhang	78
<i>Lebenslauf</i>	98
<i>Publikation</i>	99
<i>Eidesstattliche Versicherung</i>	100
<i>Danksagung</i>	102

Abbildungsverzeichnis

Abb.1: schematische Darstellung der Veränderung des Kurvenverlaufes vom ersten Messzyklus zum zweiten Messzyklus bei einer korrosionsanfälligen Legierung	4
Abb.2: gerastertes Gaudent S [®] -Legierungsplättchen nach elektrochemischer Belastung.....	8
Abb.3: Übersicht Versuchsaufbau für Elektrochemie	9
Abb.4: schematische Darstellung der Impedanzspektroskopie	11
Abb.5: schematischer I-E-Kurvenverlauf in halblogarithmischer Darstellung.....	13
Abb.6: Übersicht des Arbeitsplatzes für die REM/EDX-Messungen	15
Abb.7a: Impedanzspektren von Wirobond LFC [®] in Kontakt mit MS.....	18
Abb.7b: Impedanzspektren von Wirobond LFC [®] in Kontakt mit NaCl	18
Abb.8: Ersatzschaltbild von Wirobond LFC [®]	19
Abb.9: geglättete Messkurven Short range cyclic voltammetry von Wirobond LFC [®]	20
Abb.10: Nullstrompotentiale, erster bis zehnter Zyklus Short range cyclic voltammetry von Wirobond LFC [®]	21
Abb.11: Austauschstromdichte I_0 vom ersten bis zum letzten Zyklus Short range cyclic voltammetry von Wirobond LFC [®]	21
Abb.12: geglättete Messkurven Long range cyclic voltammetry (LCV) von Wirobond LFC [®]	22
Abb.13: Nullstrompotentiale vom 1.-5.Zyklus von Wirobond LFC [®]	22
Abb.14: Austauschstromdichte I_0 1.-5. Zyklus Long range cyclic Voltammetry (LCV) von Wirobond LFC [®]	23
Abb.15: Zusammensetzung von Wirobond LFC [®] ermittelt durch EDX-Messung ...	23

Abb.16: REM-Aufnahme von Wirobond LFC [®]	24
Abb.17a: Impedanzspektren von Gaudent S [®] in MS	26
Abb.17b: Impedanzspektren von Gaudent S [®] in NaCl.....	26
Abb.18: Ersatzschaltbild von Gaudent S [®]	27
Abb.19: geglättete Messkurven Short range cyclic voltammetry von Gaudent S [®]	28
Abb.20: Nullstrompotentiale erster bis zehnter Zyklus Short range cyclic voltammetry von Gaudent S [®]	28
Abb.21: Austauschstromdichte I_0 vom ersten bis zum letzten Zyklus Short range cyclic voltammetry von Gaudent S [®]	29
Abb.22: geglättete Messkurven Long range cyclic voltammetry (LCV) von Gaudent S [®]	30
Abb.23: Nullstrompotentiale vom 1.-5..Zyklus von Gaudent S [®]	30
Abb.24: Austauschstromdichte I_0 1.-5. Zyklus Long range cyclic voltammetry (LCV) von Gaudent S [®]	31
Abb.25: Zusammensetzung von Gaudent S [®] ermittelt durch EDX-Messung	32
Abb.26: REM Aufnahmen von Gaudent S [®]	32
Abb.27a: Impedanzspektren von KinPalla [®] in Kontakt in Kontakt mit MS	34
Abb.27b: Impedanzspektren von KinPalla [®] in Kontakt in Kontakt mit NaCl	34
Abb. 28: Ersatzschaltbild von KinPalla [®]	35
Abb.29: geglättete Messkurven Short range cyclic voltammetry von KinPalla [®]	36
Abb.30: Nullstrompotentiale, erster bis zehnter Zyklus Short range cyclic voltammetry von KinPalla [®]	37
Abb.31: Austauschstromdichte I_0 vom ersten bis zum zehnten Zyklus Short range cyclic voltammetry von KinPalla [®]	37

Abb.32: geglättete Messkurven Long range cyclic voltammetry (LCV) von KinPalla®	38
Abb.33: Nullstrompotentiale 1.-5. Zyklus Long range cyclic voltammetry von KinPalla®	39
Abb.34: Austauschstromdichte I_0 vom 1.-5. Zyklus Long range cyclic voltammetry (LCV) von KinPalla®	39
Abb.35: Zusammensetzung von KinPalla® ermittelt durch EDX-Messung	40
Abb.36: REM-Aufnahmen von KinPalla®	40
Abb.37a: Impedanzspektren von BioHerador N® in Kontakt in Kontakt mit MS	42
Abb.37b: Impedanzspektren von BioHerador N® in Kontakt in Kontakt mit NaCl....	42
Abb.38: Ersatzschaltbild von BioHerador N®	43
Abb.39: geglättete Messkurven Short range cyclic voltammetry von BioHerador N®	45
Abb.40: Nullstrompotentiale erster bis zehnter Zyklus Short range cyclic voltammetry von BioHerador N®	45
Abb.41: Austauschstromdichte I_0 vom ersten bis zum letzten Zyklus Short range cyclic voltammetry von BioHerador N®	46
Abb.42: geglättete Messkurven Long range cyclic voltammetry von BioHerador N®	47
Abb.43: Nullstrompotentiale vom 1.-5. Zyklus Long range cyclic voltammetry von BioHerador N®	47
Abb.44: Austauschstromdichte I_0 1.-5. Zyklus Long range cyclic voltammetry von BioHerador N®	48
Abb.45: Zusammensetzung von BioHerador N® ermittelt durch EDX-Messung	49
Abb.46: REM Aufnahmen von BioHerador N®	49

Abb.47a: Impedanzspektren von Olympia [®] in Kontakt in Kontakt mit MS.....	51
Abb.47b: Impedanzspektren von Olympia [®] in Kontakt in Kontakt mit NaCl	51
Abb.48: Ersatzschaltbild von Olympia [®]	52
Abb.49: geglättete Messkurven Short range cyclic voltammetry von Olympia [®]	53
Abb.50: Nullstrompotentiale erster bis zehnter Zyklus Short range cyclic voltammetry von Olympia [®]	54
Abb.51: Austauschstromdichte I_0 vom ersten bis zum letzten Zyklus Short range cyclic voltammetry von Olympia [®]	54
Abb.52: geglättete Messkurven Long range cyclic voltammetry (LCV) von Olympia [®]	55
Abb.53: Nullstrompotentiale vom 1.-5. Zyklus Long range cyclic voltammetry von Olympia [®]	56
Abb.54: Austauschstromdichte I_0 1.-5. Zyklus Long range cyclic voltammetry von Olympia [®]	56
Abb.55: Zusammensetzung von Olympia [®] ermittelt durch EDX-Messung	57
Abb.56: REM-Aufnahmen von Olympia [®]	57
Abb.57: schematische Darstellung möglicher Parameter, die die Korrosion beeinflussen	58
Abb.58: Oberflächenzusammensetzung in at% von KinPalla [®] in Abhängigkeit vom Messfleck nach Politur im Vergleich zu den Herstellerangaben	59
Abb.59: Vergleich der Polarisationswiderstände ermittelt durch Impedanzspektroskopie (EIS) mit dem ersten Zyklus der Short range cyclic voltammetry (SCV) gemessen in NaCl und MS	61
Abb.60: Vergleich der Polarisationswiderstände ermittelt durch Impedanzspektroskopie nach zyklischer Voltammetrie und vor zyklischer Voltammetrie, gemessen in MS.....	62

Abb.61: Gegenüberstellung der Polarisationswiderstände von Gaudent S [®] ermittelt durch Short range cyclic voltammetry (SCV) und Long range cyclic voltammetry (LCV) gemessen in MS und NaCl im Verlauf der Messzyklen.....	64
Abb.62: Vergleich der Polarisationswiderstände ermittelt durch Long range cyclic voltammetry (LCV).....	68
Abb.63: Vergleich der Polarisationswiderstände ermittelt durch Short range cyclic voltammetry (SCV)	68

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Vor-und Nachteile links Elektrochemie, rechts Immersionstest	2
Tab. 2: Übersicht zum Aufbau der vorliegenden Arbeit	6
Tab. 3: Zusammensetzung der Legierungen in Massenprozent und Atomprozent.....	7
Tab. 4: Ruhepotential (OCP) von Wirobond LFC [®] pro Messfleck nach 60 min	17
Tab. 5: Zusammenfassung der Polarisationswiderstände ermittelt durch Impedanzspektroskopie von Wirobond LFC [®]	19
Tab. 6: Ruhepotential (OCP) von Gaudent S [®] pro Messfleck nach 60 min	24
Tab. 7: Zusammenfassung der Polarisationswiderstände ermittelt durch Impedanzspektroskopie von Gaudent S [®]	27
Tab. 8: Ruhepotential (OCP) von KinPalla [®] pro Messfleck nach 60 min	33
Tab. 9: Zusammenfassung der Polarisationswiderstände ermittelt durch Impedanzspektroskopie von KinPalla [®]	35
Tab. 10: Ruhepotential (OCP) von BioHerador N [®] pro Messfleck nach 60 min	41
Tab. 11: Zusammenfassung der Polarisationswiderstände ermittelt durch Impedanzspektroskopie von BioHerador N [®]	43
Tab. 12: Ruhepotential (OCP) von Olympia [®] pro Messfleck nach 60 min	50
Tab. 13: Zusammenfassung der Polarisationswiderstände ermittelt durch Impedanzspektroskopie von Olympia [®]	52

Abkürzungsverzeichnis

AE	Arbeitselektrode
DIN	Deutsches Institut für Normung
E_{corr}	Korrosionspotential
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
$E_{I=0}$	Nullstrompotential
EIS	Impedanzspektroskopie
EM	Edelmetall-Legierung
EN	Europäische Norm
GE	Gegenelektrode
I_0	Austauschstromdichte
ISO	International Organization of Standardization
LCV	Long range cyclic voltammetry
MCS	Mini-Cell-System
MS	0,1M Milchsäure/ 0,1M Natriumchlorid-Lösung
NaCl	1% Natriumchlorid-Lösung
NEM	Nichtedelmetall-Legierung
OCP	Ruhepotential (open circuit potential)
RE	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskop
R_p	Polarisationswiderstand
SCE	gesättigte Kalomel-Elektrode (saturated calomel electrode)
SCV	Short range cyclic voltammetry
Stabw.	Standardabweichung

Abstract

Zur Bestimmung der Korrosionsstabilität dentaler Legierungen mit Hilfe elektrochemischer Untersuchungsmethoden findet sich in der Literatur eine Vielzahl von Studien. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse bei gleicher Legierungszusammensetzung ist aufgrund unterschiedlicher Parameter wie Probenvorbereitung, Messaufbau, Messprotokoll und Elektrolytzusammensetzung nicht gewährleistet. Ziel dieser Arbeit ist mit Hilfe eines neuen Messprotokolls vergleichbare, reproduzierbare Ergebnisse in Hinblick auf die Korrosionseigenschaften dentaler Legierungen für elektrochemische Untersuchungen zu generieren. Diesbezüglich werden fünf unterschiedlich zusammengesetzte Dentallegierungen (1. Au-Pt, 2. Au-Pd, 3. Cu-Al, 4. Ag-Cu-Pd, 5. Co-Cr) durch elektrochemische Untersuchungen in Abhängigkeit von Potentialeinstellung, Messdauer, Messort und dem pH-Wert der Elektrolytlösung untersucht. Die jeweiligen Legierungszusammensetzungen werden vor und nach der elektrochemischen Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop (REM) mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht, um Korrosionsprozesse darzustellen. Nach Politur werden die Probenoberflächen mit Hilfe des Mini-Cell-Systems unter Verwendung von 1%NaCl mit einem pH-Wert von 7 und 0,1M Milchsäure/ 0,1M NaCl mit einem pH-Wert von 2,3 nach Ruhepotentialmessung (OCP) und Impedanzspektroskopie (EIS) durch mehrfache zyklische Voltammetrie belastet. Dabei werden aufeinanderfolgend zehn Messzyklen bei einem biologisch möglichen Potential von ± 500 mV und fünf Messzyklen bei dem von der ISO 10271 geforderten Potential von ± 1000 mV durchgeführt. Unabhängig von der verwendeten Legierung sind die Messungen gut reproduzierbar. Die Ergebnisse zeigen eine gute Korrosionsstabilität hochedler Legierungen (Au-Pd und Au-Pt) und der passivierenden Co-Cr-Legierung auch nach mehrfacher elektrochemischer Belastung. Die Korrosionsresistenz der Ag-Cu-Pd-Legierung ist im pH-neutralen Milieu bei einem angelegten Potential von ± 500 mV mit denen der hochedlen Legierungen vergleichbar, ist jedoch nicht alterungsbeständig. Die Cu-Al-Legierung ist unabhängig vom angelegten Potential und verwendeten Elektrolyten korrosionsanfällig. Der Korrosionswiderstand der Cu-Al-Legierung sinkt im Verlauf der Messungen zwar kontinuierlich, jedoch am stärksten vom ersten zum vierten Messdurchlauf. Die Ergebnisse belegen den multifaktoriellen Einfluss auf das

Korrosionsverhalten dentaler Legierungen, unabhängig von deren Zusammensetzung. Somit scheint eine Erweiterung des Messprotokolls der ISO 10271 sinnvoll, um detailliertere Informationen über die Korrosionsprozesse dentaler Legierungen zu erhalten. Für die Empfehlung einer Erweiterung der ISO 10271 bedarf es weiterer Studien, um die Biokompatibilität der im Patientenmund eingesetzten Legierungen genauer einschätzen zu können.

Abstract

In Literature there are plenty of studies about the evaluation of corrosion behaviour of dental alloys using electrochemical analysis methods. Comparing the results of alloys with the same composition is difficult due to different parameters, such as sample preparation, measurement setup, measurement protocol and electrolyte composition. The aim of this work is to generate comparable, reproducible results in terms of the corrosion properties of dental alloys for electrochemical studies using a new measurement protocol. Therefore, an evaluation of electrochemical stability of five different dental alloys (1.Au-Pt, 2.Au-Pd, 3.Cu-Al, 4.Ag-Cu-Pd, 5.Co-Cr) is performed depending on potential settings, measurement period, measurement position and the pH of the electrolyte solution. To show corrosion, the respective alloy surfaces were investigated by scanning electron microscopy (SEM) using the energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) directly before and after the electrochemical measurement. The alloy surface is examined using the mini-cell-system starting with open circuit potential (OCP) followed by impedance spectroscopy (EIS) and cyclic voltammetry (CV) using two different electrolytes (1% NaCl with a pH of 7 and 0.1 M lactic acid / 0.1 M NaCl with a pH of 2.3). In this study, sequentially ten polarisation cycles with a possible biological potential of ± 500 mV followed by five polarization cycles with a potential of ± 1000 mV, as required by the ISO 10271, are performed. Regardless of the alloy used, the measurements are highly reproducible. The results show a good corrosion resistance of high noble alloys (Au-Pd and Au-Pt) and the passivating Co-Cr alloy even after repeated electrochemical polarization, independent from potential settings. In neutral pH at an applied potential of ± 500 mV, the corrosion resistance of the Ag-Cu-Pd alloy is comparable with those of high noble alloys, but is not resistant to sequentially polarisation. Independent of the applied potential and electrolyte used, the Cu-Al alloy is susceptible to corrosion. The corrosion resistance of the Cu-Al alloy decreases constantly during repeated polarization, but most from the first to fourth polarization cycle. The results suggest that different potentials, multiple polarization cycles and the pH of the electrolytes have an influence on the corrosion behaviour of dental alloys, regardless of their composition. To get more detailed information about the corrosion process of dental alloys, an extension of the measurement protocol of ISO 10271 seems reasonable. Therefore further studies need to be done to assess precisely the corrosion behaviour of alloys used in the patient's mouth.

1. Einleitung

Trotz der Etablierung von Keramiken in der modernen Zahnmedizin und der Entwicklung innovativer Werkstoffe wie z.B. PEEK (Polyetheretherketon), spielen metallische Legierungen zur Herstellung sowohl für festen, als auch für herausnehmbaren Zahnersatz weiterhin eine wichtige Rolle. Derzeit befinden sich mehr als 1000 unterschiedliche Legierungen auf dem Markt [41]. Verschiedenartige Legierungen können im Mund des Patienten über einen Elektrolyt, z.B. Speichel oder Blut, in Kontakt stehen, wobei das unedlere Metall in Lösung geht [63]. Neben der Möglichkeit, dass zwei oder mehrere unterschiedlich zusammengesetzte Legierungen in den Patientenmund gelangen und so galvanische Elemente bilden können [3,4,8], sind auch herstellungsbedingte Veränderungen in der Zusammensetzung zu beachten, die unter anderem zu Lochfraßkorrosion führen können [13,19,23]. Die Biokompatibilität von Legierungen, also metallischen Biomaterialien, ist direkt mit der Korrosionsstabilität verknüpft [10,11]. Die Korrosion eines metallischen Werkstoffes ist als Redoxreaktion mit der Umgebung definiert und hat langfristig dessen Zerstörung zur Folge [41]. Im schlimmsten Fall führt dies zu Funktionsverlust des Zahnersatzes und zu gesundheitlichen Beeinträchtigungen des Patienten [45,57, 63]. Um die Biokompatibilität beurteilen zu können, werden Informationen über Quantität und Zustandsform der Korrosionsprodukte benötigt [57]. Elektrochemische Untersuchungsmethoden, wie sie durch die ISO 10271 beschrieben sind, könnten für die Bewertung der Biokompatibilität von Legierungen die Methode der Wahl sein, da sie genau in der Grenzfläche zwischen Metall und Elektrolyt messen.

2. Literaturübersicht

Anfang der 1960ziger Jahre wurden erste systematische Untersuchungen zum Korrosionsverhalten dentaler Legierungen durchgeführt. Als einer der Ersten hat Stegemann [48] Dentallegierungen klassifiziert. Dabei berücksichtigte er in Hinblick auf das Korrosionsverhalten sowohl den Legierungsprozess, als auch deren Einsatz im Mund des Patienten. Heutzutage beschreibt die ISO 10271 zwei sehr unterschiedliche Wege zur in-vitro Korrosionsprüfung von Dentallegierungen [33], zum Einen den Immersionstest, zum Anderen elektrochemische Untersuchungen durch die Aufnahme von Polarisationskurven. Die Vor- und Nachteile der jeweiligen Untersuchungsmethoden werden in der folgenden Tabelle (Tab.1) gegenübergestellt.

Elektrochemie:

- + einfache Handhabung
- + direkte Korrosionsbewertung
- + Einblicke in Grenzschichtverhalten
- + Messung auf reellen Zahnersatz möglich
- Interpretation der Messkurven schwierig
- Geräteaufwand höher

Immersionstest:

- + einfache Handhabung
- spezielle Probenkörper (großer Materialeinsatz)
- lange Versuchsdauer
- Oberflächenablagerungen nicht berücksichtigt
- aufwendige Lösungsanalyse (ICP-MS; AAS)*

Tab. 1: Vor-und Nachteile links Elektrochemie, rechts Immersionstest

* =ICP-MS: Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma; AAS: Atomabsorptionsspektrometrie

Die Variationsbreite in Hinblick auf die Zusammensetzung dentaler Legierungen im Patientenmund macht detaillierte Kenntnisse über die Korrosionsresistenz der jeweiligen Legierungen notwendig, um die biologische Verträglichkeit abschätzen zu können [41]. Die Voraussetzung für das Korrodieren dentaler Legierungen liegt in dessen Kontakt mit Feuchtigkeit, z.B. Speichel [30]. In der Literatur findet man eine Vielzahl von Untersuchungen, die mit Hilfe elektrochemischen Messtechniken dentale Legierungen bewerten [2, 14, 16]. Die Elektrochemie hat im Vergleich zum klassischen Immersionstest viele Vorteile, da eine direkte Korrosionsbewertung an der Grenzfläche zwischen Probenkörper und Elektrolyt erfolgt und aufgrund der kleinen Messfläche Messungen auf reellen Zahnersatz möglich sind [27]. Ein Nachteil ist der höhere Geräteaufwand zur Durchführung und Auswertung. Die Interpretation der Ergebnisse ist komplexer und bedarf Erfahrung. Bereits in den 1980ziger Jahren formuliert Weber diesbezüglich die Notwendigkeit des Verständnisses der elektrochemischen Messungen, wobei Kenntnisse über elektrochemische Reaktionen die Voraussetzung sind [61,62]. Die Komplexität des elektrochemischen Verhaltens von Legierungen leitet sich aus der Zusammensetzung und Verarbeitung der zu untersuchenden Materialien ab. Viele Legierungen bestehen aus mehr als vier Elementen. Die Zusammensetzung der Oberfläche einer Legierung kann sich verarbeitungsbedingt im Verlauf des Großprozesses, aber auch durch z.B. einen Keramikbrand, verändern [9,22] und so zu einer Verringerung der Korrosionsresistenz führen. Der Vergleich der Ergebnisse ist aufgrund sehr unterschiedlicher Messprotokolle schwierig. Sie unterscheiden sich in der Auswahl der Probenvorbereitung, der Messparameter und den verwendeten Elektrolyten [41]. Grosogeat et al [26] konnte nachweisen, dass Faktoren wie Potentiale, Polarisierung, Kontaktflächengröße und Elektrolytzusammensetzung Einfluss auf die Korrosionseigenschaft haben. Diverse Studien belegen den Einfluss der Oberflächenbearbeitung auf den Korrosionswiderstand [12,66]. Seit 2005 gilt die DIN EN ISO 10271 in der neben dem Immersionstest auch Polarisationskurven zur Bewertung des Korrosionsverhaltens dentaler Legierungen genutzt werden können [33]. Im Körper können Potentiale zwischen 400 und 600 mV auftreten [53]. Da die ISO 10271 ein festes Potential von ± 1000 mV vorschreibt, erscheint es sinnvoll, zur besseren Einschätzung der Biokompatibilität, Messungen bei biologisch möglichen Potentialen durchzuführen. Grundig et. al konnten nachweisen, dass zur genaueren Einschätzung der Korrosionsneigung dentaler Legierungen, mehr als nur der von der ISO 10271 geforderte einzelne Messdurchlauf nötig ist [27]. In seiner Studie konnte er

nachweisen, dass sich bei korrosionsanfälligen Legierungen im zweiten Messzyklus das Ruhepotential (OCP) in kathodischer Richtung verschiebt und die Austauschstromdichte (I_0) erhöht (Abb.1) [27], was einen geringeren Korrosionswiderstand zur Folge hat.

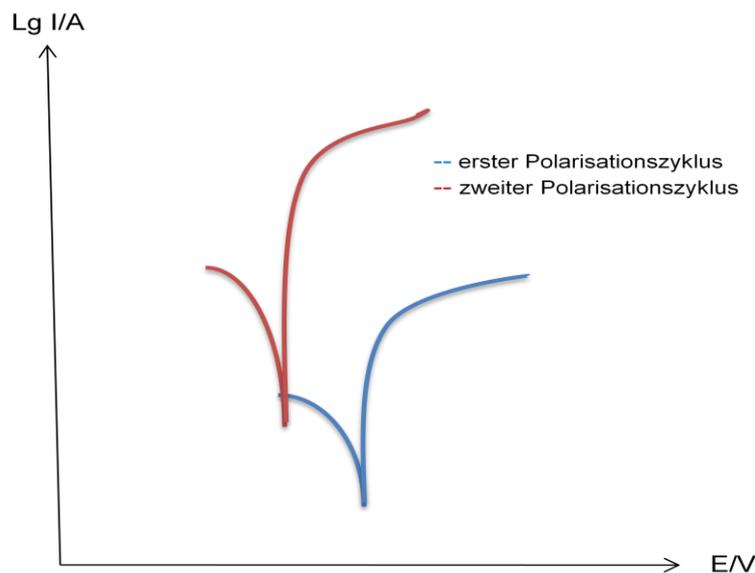


Abb. 1: schematische Darstellung der Veränderung des Kurvenverlaufes vom ersten Messzyklus (blaue Kurve) zum zweiten Messzyklus (rote Kurve) bei einer korrosionsanfälligen Legierung

Verschiedene Studien belegen den Einfluss des pH-Wertes auf die Korrosionsstabilität in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung. Während im sauren pH-Bereich kupferhaltige Legierungen stark korrodieren, sind hochgoldhaltige und passivierende Co-Cr- Legierungen stabil [7,32, 27]. Da sich die meisten Studien in der Literatur an der ISO 10271 orientieren, bleibt die Frage offen, ob ein geändertes Messprotokoll mit Messungen im physiologischen Potentialbereich, wiederholte zyklische Messungen, was eine künstliche Alterung simulieren könnte, und die Verwendung von Elektrolyten mit unterschiedlichen pH-Werten, genauere Ergebnisse in Hinblick auf die Korrosionseigenschaften und damit verbundenen Biokompatibilität liefern.

3. Aufgaben und Zielstellung

Zur Bestimmung der elektrochemischen Stabilität dentaler Legierungen stehen heute unterschiedliche Verfahren zur Verfügung. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse bei gleicher Legierungszusammensetzung ist aufgrund unterschiedlicher Parameter wie Probenvorbereitung, Messaufbau, Messprotokoll und Elektrolytzusammensetzung nicht gewährleistet.

Ziel dieser Arbeit ist es, anhand eines neuen Messprotokolls vergleichbare Bewertungen und deren Reproduzierbarkeit von Dentallegierungen mit Hilfe elektrochemischer Untersuchungsmethoden zu entwickeln.

Diesbezüglich wird die elektrochemische Stabilität von fünf unterschiedlich zusammengesetzten Dentallegierungen in Abhängigkeit von Potentialeinstellung, der Messdauer, des Messortes und dem pH-Wert der Elektrolytlösung untersucht. Die jeweiligen Legierungszusammensetzungen werden vor und nach der elektrochemischen Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop (REM) mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht, um etwaige Korrosionsprozesse darzustellen. Anschließend werden die ermittelten Daten mit denen aus der Literatur verglichen.

4. Material und Methode

Eine Übersicht zum Aufbau der vorliegenden Arbeit ist in Tabelle 2 dargestellt.

Ziel der Arbeit	-vergleichbare Bewertung der Korrosionseigenschaft mit Hilfe eines neuen Messprotokolls -Einfluss von Messdauer, Potentialeinstellung und pH-Wert auf die Korrosionsbeständigkeit
Untersuchte Legierungen	BioHerador N [®] Gaudent S [®] Olympia [®] KinPalla [®] Wirobond LFC [®]
Verwendete Elektrolytlösungen	-1%NaCl -0,1 M Milchsäure; 0,1 M NaCl
Datengewinnung mit Mini-Cell-System (Elektrochemie)	-Impedanzspektroskopie (EIS) -Zyklische Voltammetrie
Datengewinnung durch weitere Untersuchungen	-REM Aufnahmen der Proben vor und nach der Elektrochemie -EDX Elementanalyse der Proben vor und nach der Elektrochemie

Tab. 2: Übersicht zum Aufbau der vorliegenden Arbeit

4.1 Probenherstellung

Die Firma Ivoclar[®] (Lichtenstein) stellt im Rahmen dieser Untersuchung fünf Dentallegierungen unterschiedlicher Zusammensetzung zur Verfügung. Die Legierungen sind in Form von Plättchen mit den Maßen 34,5 x 14,5 x 1 mm³ gegossen und einem keramischen Simulationsbrand unterzogen worden. Pro Legierung liegen

zwei Prüfkörper vor. Die Namen, sowie die Zusammensetzung der Legierungen in Atomprozent (at%) und Massenprozent (m%) sind in der Tabelle 3 dargestellt.

Als Elektrolytlösungen werden zum einen 1%ige Natriumchloridlösung (NaCl) und zum anderen eine Lösung mit 0,1M Milchsäure/ 0,1M Natriumchlorid (MS) verwendet.

Legierung	Zusammensetzung							
Wirobond LFC[®]	Co	Cr	Fe	Mo	Mn	Si	N	C
m%	33	30	29	5	1,5	1	0,2	0,3
at%	30,9	31,9	28,7	2,9	1,5	1,96	0,8	1,38
Gaudent S[®]	Cu	Al	Ni	Fe	Mn			
m%	82,7	10	3,5	1,4	1,2			
at%	73,17	20,84	3,35	1,4	1,23			
KinPalla[®]	Au	Ag	Pd	Cu	In			
m%	12	46	20	20	2			
at%	6,05	42,35	18,61	31,26	1,73			
BioHerador N[®]	Au	Pt	Zn	Mn	Ta	Ru	Ir	
m%	86,2	11,45	1,5	0,1	0,3	0,4	0,05	
at%	83,05	11,12	4,355	0,345	0,314	0,75	0,05	
Olympia[®]	Au	Pd	In	Ga				
m%	51,5	38,5	8,5	1,5				
at%	36,42	50,26	10,32	2,997				

Tab. 3: Zusammensetzung der Legierungen in Massenprozent (m%) und Atomprozent (at%)

4.1.1 Probenvorbereitung

Die Prüfkörper werden auf einer Seite mit Hilfe einer Poliermaschine (PT 232 metasinex, PräTech, Berlin, Deutschland) in mehreren Schritten mit SiC-Schleifpapier unterschiedlicher Körnung poliert:

- 1.- 1600er Schleifpapier mit Wasser
- 2.- 2500er Schleifpapier mit Wasser
- 3.- Endpolitur mit 4000er Schleifpapier mit Wasser

Um Polierrückstände zu entfernen, werden die Plättchen anschließend gründlich mit Wasser abgespült. Abschließend erfolgt die Endreinigung mit Aceton. Um reproduzierbare Messpunkte zu erhalten, wird mit Hilfe eines Skalpells pro Plättchen ein

Raster von 5 x 13 Feldern mit einer Feldgröße von ca. 3 x 3 mm geritzt. Zur Orientierung wird in die untere linke Ecke ein X geritzt.



Abb. 2: gerastertes Gaudent S[®] -Legierungsplättchen nach elektrochemischer Belastung

4.1.2 Probenbenennung

Die Probenbenennung erfolgt über den Anfangsbuchstaben der Legierung in Großschrift. Bei der ersten Probe folgt direkt nach den Anfangsbuchstaben der Messfleck 1, 2 oder 3. Bei der Bezeichnung der zweiten Probe folgt erst die Zahl 2. und danach die Nummerierung des Messfleckes 1, 2 oder 3. Das anschließende NaCl steht für 1%ige Natriumchlorid-Lösung, MS steht für 0,1 M Milchsäure/ 0,1 M Natriumchlorid. Somit ergibt sich aus der zweiten Probe der Legierung Olympia[®] gemessen am Messfleck 3 mit 1% NaCl als Elektrolyt die Bezeichnung O2.3NaCl. Für KinPalla[®] aus der ersten Probe, zweiter Messfleck mit 0,1 M Milchsäure/ 0,1 M NaCl ergibt sich die Bezeichnung KP2MS. Somit ist jede Datei eindeutig einer Probe, dem Messfleck und der verwendeten Elektrolytlösung zuordenbar.

4.2 Aufbau des Mini-Cell Systems

Das Mini-Cell System (Fa. Ibendorf, Berlin) ist ein Drei-Elektroden-System bestehend aus einer Referenzelektrode (RE), einer Gegenelektrode (GE) und der zu untersuchenden Arbeitselektrode (AE). Über den Elektrolyten wird der Kontakt zwischen den Elektroden hergestellt. Mit Hilfe eines Potentiostat kann ein festgelegtes Potential (E) zwischen AE und RE erzeugt werden, der daraus resultierende sich einstellende Strom (I) zwischen AE und GE kann bestimmt werden. Das Mini-Cell System besteht aus einem Kopf, welcher den Steckkontakt für die RE und

GE, sowie beide Elektroden enthält. Eine gesättigte Kalomel Elektrode (SCE- saturated calomel electrode) mit einem Standardpotential von $E_0 = +0,241 \text{ V}$, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode, dient als RE. Ein um die RE gewickelter Platin-Draht dient als GE. Der Körper des Systems besteht aus einem zylindrischen Hohlraum, in dem beide Elektroden (RE und GE) eingeführt sind und später der Elektrolyt aufgenommen wird. Seitlich ist der Hohlraum über einen Schlauch mit einer Spritze verbunden, über welche der Elektrolyt durch Unterdruck in den Hohlraum eingesaugt werden kann. Während der Messung kann durch die Spritze das Niveau des Elektrolyten gesteuert werden, was ein Auslaufen verhindert. Am unteren Ende des Körpers wird eine Pipettenspitze angebracht. Die Öffnung dieser Spitze beträgt $0,008 \text{ cm}^2$ und stellt die definierte Messflächengröße auf der Arbeitselektrode dar. Je kleiner die Messfläche ist, desto deutlicher kann die Polarisationsgeschwindigkeit erhöht werden, was die Messzeit signifikant verkürzt. In Abbildung 3 ist der Versuchsaufbau dargestellt.

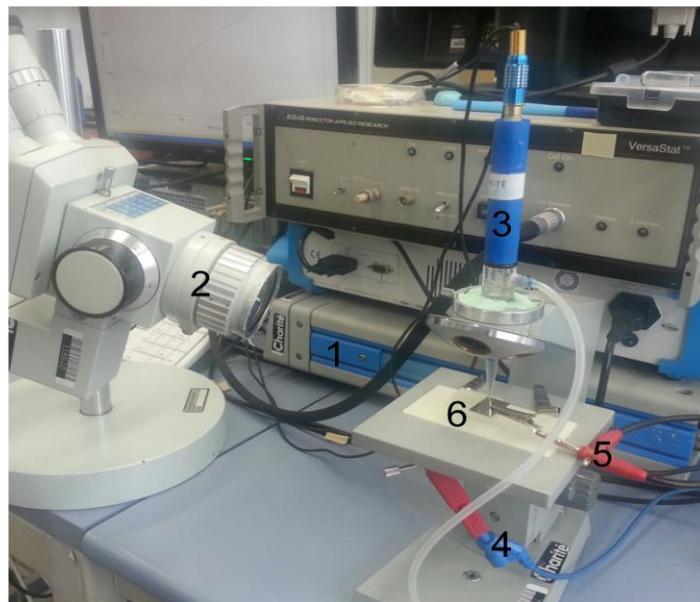


Abb. 3: Übersicht Versuchsaufbau mit 1) Potentiostat, 2) Auflichtmikroskop, 3) MCS, 4) Erdung, 5) Fixation, 6) Kontakt zwischen Probe und Pipettenspitze

4.3 elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Legt man eine Wechselspannung an eine Probe an, so fließt durch sie ein Wechselstrom. Der funktionale Zusammenhang zwischen Strom (I) und Spannung (U) ist die Impedanz (Z).

Analog dem Ohmschen Gesetz der Gleichstromlehre gilt:

$$Z = \frac{U}{I}$$

Die Impedanzspektroskopie ist eine sensible, zerstörungsfreie Messtechnik und dient der elektrochemischen Bewertung von Prozessen und Schichten an Werkstoffoberflächen. Dabei wird eine Spannung ausgehend vom Ruhepotential mit einer Störspannung bestimmter Amplitude abwechselnd in negativer und positiver Polarisationsrichtung ausgelenkt. Die Frequenz dieser Auslenkung variiert im Laufe der Messung von 100 000 Hz hin zu 0,01 Hz (Abb.4). Alle Strukturen und Prozesse an der Grenzfläche zwischen Messobjekt und Gegenelektrode tragen zur gemessenen Gesamtimpedanz bei. Dazu zählen die Ionenkonzentration des Elektrolyten, Durchtritts- und Diffusionsprozesse, Eigenschaften der elektrochemischen Doppelschicht sowie anderer Schichten. Mit Hilfe elektrischer Ersatzschaltbilder, bestehend aus verschiedenen zusammenschalteten Elementen wie Widerstand, Kondensator und Spule, kann die grafische Darstellung über den Bode- und Nyquist-Plot erfolgen. Die Analyse der erhaltenen Spektren erlaubt Rückschlüsse auf Eigenschaften wie Dicke, Wachstum und Homogenität von Deckschichten [6,30]. Meist treten kapazitive und ohmsche, seltener induktive Oberflächeneigenschaften bei der Impedanzbestimmung auf. Einfluss auf den ohmschen Widerstand haben unter anderem der Elektrolytwiderstand, der Reaktions- und Polarisationswiderstand, der Widerstand der Oxidschicht oder der Porenwiderstand. Die spezifische Kapazität der Oxidschicht, die Vergrößerung beziehungsweise Verkleinerung der elektrochemisch aktiven Oberfläche und der elektrischen Doppelschichten bestimmen die kapazitive Eigenschaft der Oberfläche.

Die Impedanzmessung wird, wie auch die zyklische Voltammetrie mit dem Mini-Cell System durchgeführt. Als Potentiostat dient das Gerät Voltalab PGZ 402 analytical Radiometer (Radiometer Analytical SAS, Frankreich). Zur Aufzeichnung der Versuchsabläufe dient die Software Voltmaster 4 (Radiometer Analytical SAS, Frankreich).

Als Elektrolyte kommen 0,1M Milchsäure/ 0,1M Natriumchlorid (MS)- und 1%ige Natriumchlorid (NaCl) -Lösungen zum Einsatz. Pro Legierungsplättchen werden insgesamt sechs Messungen (drei Messungen pro Elektrolyt) durchgeführt. Dem Messprotokoll entsprechend wird vor der Impedanzmessung das Ruhepotential als Ausdruck des sich an der Grenzfläche zwischen Arbeitselektrode und Elektrolyt einstellenden Gleichgewichtszustandes am jeweiligen Messfleck über einen Zeitraum von sechzig Minuten bestimmt. Anschließend werden auf jeder Probe sechs Messungen bei jeweils 10 mV Amplitude ausgehend vom Ruhepotential auf den Messfeldern durchgeführt. Alle Messergebnisse werden in Origin 7.5 (Additive, USA) überführt. Die Auswertung der aufgenommenen Impedanzspektren erfolgt durch ein Fitting der Messwerte mit geeigneten Ersatzschaltbildern mit Hilfe der Software Zview[®] (Scribner Associates USA).

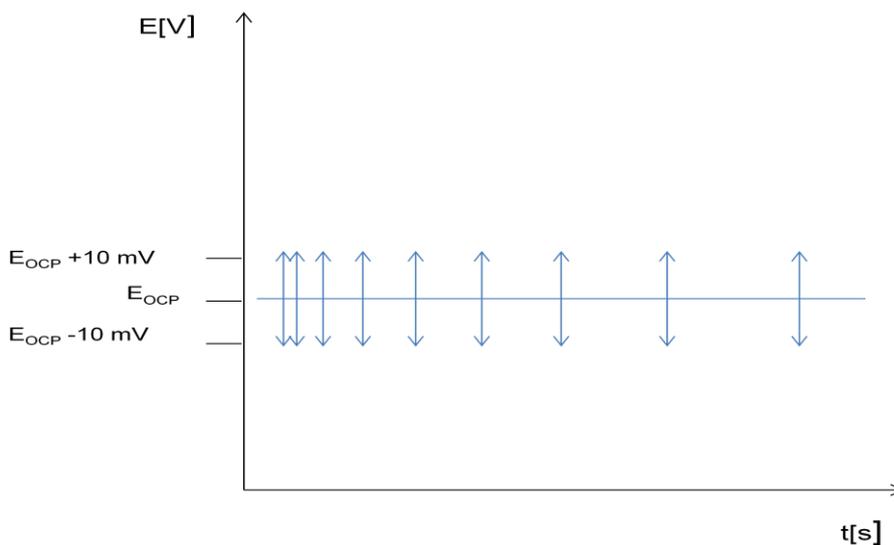


Abb. 4: schematische Darstellung der Impedanzspektroskopie, wo ausgehend vom Ruhepotential (E_{OCP}) eine Störspannung von $\pm 10 \text{ mV}$ in absinkender Frequenz angelegt wird

4.4 zyklische Voltammetrie

Die zyklische Voltammetrie dient der Untersuchung von Redoxreaktionen. Dabei lassen sich Erkenntnisse über die Kinetik heterogener Elektronentransferreaktionen sowie angekoppelter chemischer Reaktionen gewinnen. Im normalen cyclovoltammetrischen Experiment wird eine stationäre Arbeitselektrode verwendet, die in Kontakt mit einem ruhenden Elektrolyten steht. Dieser Elektrode wird ausgehend von einem Startpotential

ein sich zeitlich linear änderndes Potential aufgeprägt, das nach Erreichen eines Umkehrpotentials wiederum zeitlich linear zurückgeführt wird. Die Ergebnisse können grafisch in Form von Strom-Spannungs-Kurven dargestellt werden (Abb.5). Mit Hilfe dieser Kurven und den Messwerten kann eine quantitative Bewertung der Korrosionsstabilität vorgenommen werden. Der I-E-Kurvenverlauf kann in einen aktiven-, einen passiven- und einen transpassiven (A-P-Übergang, Abb. 5) Bereich unterteilt werden. Der aktive Bereich repräsentiert die freiwillig ablaufenden Reaktionen. Der passive Bereich gibt Auskunft über die Bildung bzw. Stabilität der Passivschicht. Im transpassiven Bereich zeigt diese schützende Oxidschicht keine Wirkung mehr [41]. Aus der Lage des Nullstrompotentials ($E_{I=0}$) und dem Anstieg der halblogarithmischen I-E-Kurven im Evans-Diagramm können die Austauschstromdichte (I_0) und der Polarisationswiderstand (R_p) berechnet werden. Die Austauschstromdichte (I_0) gibt Auskunft über die Reaktionsgeschwindigkeit der aktiven Oxidation an der Metalloberfläche und sagt somit etwas über die Geschwindigkeit der Reaktion am Nullstrompotential ($E_{I=0}$) aus. Der Polarisationswiderstand (R_p) gibt Auskunft über den Widerstand gegenüber der anodischen Auflösung bzw. Oxidation der Metalloberfläche im Aktivbereich. Somit weist ein hoher Polarisationswiderstand auf eine niedrige Ladungsübertragung hin, was auf eine höhere Korrosionsbeständigkeit der Arbeitselektrode schließen lässt. Das Nullstrompotential ($E_{I=0}$) entspricht dem Gleichgewicht der Redoxreaktion. Im Falle von Nichtedelmetall (NEM)-Legierungen ist es gleichbedeutend mit dem Korrosionspotential (E_{corr}), bei Edelmetall (EM)-Legierungen entspricht es dem Gleichgewicht der Wasserstoffreaktion. Das Durchbruchpotential (E_d) ist ein Maß für die Stabilität der Passivschicht und kann anhand des Anstiegs der Kurven im anodischen Drittel bestimmt werden. „Nach den Faraday-Gesetzen ist der Korrosionsstrom direkt proportional zur umgesetzten Metallmenge. Eine Legierung kann demnach als Korrosionsbeständig gelten, wenn ihre Korrosionsstromdichte möglichst niedrig ist, ihr Korrosionspotential möglichst edel (anodisch) ist und sie einen weit ausgedehnten Passivbereich aufweist. Bei sich passivierenden Legierungen ist ein mit der Zeit ansteigendes Korrosionspotential festzustellen, was unter anderem auf das Dickenwachstum der Passivschicht zurückgeführt wird.“[18] Bei der Betrachtung der Kurvenverläufe muss man zwischen NEM- und EM- Legierungen unterscheiden. „Im Falle von EM-Legierungen wird, bedingt durch die sehr niedrige Wasserstoffüberspannung (η_{H_2}), eigentlich kein Korrosionspotential sondern nur ein so genanntes Null-Strom-Potential bestimmt. Die an

dieser Stelle aus dem Polarisationswiderstand ermittelte Austauschstromdichte gibt Auskunft über die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung an der Oberfläche“ [41].

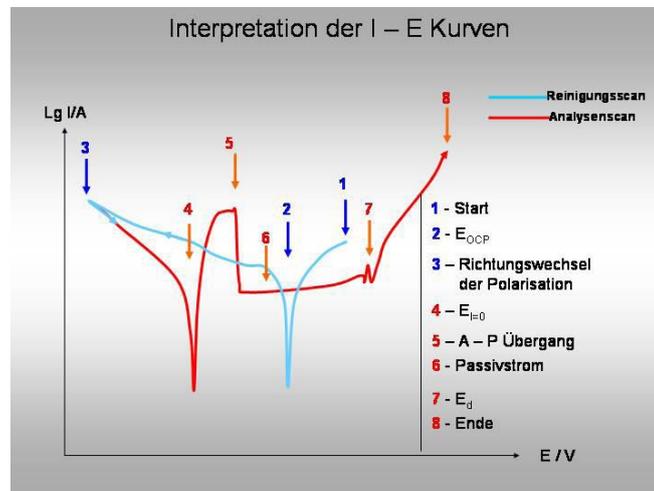


Abb. 5: schematischer I-E-Kurvenverlauf in halblogarithmischer Darstellung (aus Müller Habilitationsschrift [41])

Für die zyklische Voltammetrie wird das beschriebene Mini-Cell-System auf einen vibrationsarmen Labortisch in eine Halterung eingespannt. Für jede Messung wird eine neue Pipettenspitze und ca. 5 ml Elektrolyt verwendet. Als Elektrolyte werden pro Plättchen wie zuvor beschrieben je drei Messungen mit 1% Natriumchlorid (NaCl) mit einem pH-Wert von 7 und drei Messungen mit 0,1M Milchsäure / 0,1 M Natriumchlorid (MS) mit einem pH-Wert von 2,3 verwendet. Der Potentiostat (Electrochemical Interface SI 1286, Fa. Schlumberger, Großbritannien) ist an das Mini-Cell-System, sowie an einen PC angeschlossen, auf welchem die Software CorrWare 2 (Scribner, USA) zur Aufzeichnung der Messungen installiert ist. Zur Stabilisierung und Isolierung gegen den Untergrund der Halterung werden die Proben auf individuell hergestellte Silikonblöcke gelagert. Die Spitze der Pipette wird zentral im Messfeld positioniert. Durch die leicht elastische Eigenschaft der Silikonunterlage, kann die Pipettenspitze gegen die Probe leicht angedrückt werden, was den Kontakt verbessert.

Es werden entsprechend dem Messprotokoll zwei Voltammetriemessungen vorgenommen. Die erste zyklische Voltammetriemessung (Short range cyclic voltammetry) erfolgt in zehn aufeinander folgenden Zyklen je Messfeld bei einer Geschwindigkeit von 10 mV/s in einem Potentialbereich von -500 mV bis +500 mV vs. SCE (gesättigte Kalomel Elektrode) ausgehend vom Ruhepotential. Der erste Zyklus

läuft somit auf einer polierten Oberfläche ab, wohingegen ab dem zweiten Zyklus die Probenoberfläche bereits elektrochemisch verändert ist.

Die zweite zyklische Voltammetrie (Long range cyclic voltammetry) erfolgt in fünf aufeinander folgenden Zyklen je Messfeld bei einer Geschwindigkeit von 10 mV/s in einem Potentialbereich von -1000 mV bis +1000 mV vs. SCE ausgehend vom Ruhepotential. Zur elektrochemischen Reinigung der Elektroden durch Reduktion von oxidierten Metallionen startet jede zyklische Messung mit einer kathodischen Polarisation (Reinigungsscan) von 0 V bis -1,0 V, welche zur Auswertung nicht herangezogen wird.

Die gemessenen Strom-Spannungs-Kurvenverläufe werden im Evans-Diagramm halblogarithmisch aufgezeichnet. Die Spannung E (V) wird der Abszisse, die Stromstärke I (A) der Ordinate aufgetragen. Zur Interpretation des Kurvenverlaufes wird nur die anodische Polarisation verwendet. Die Messkurven werden als ASCII files gespeichert und mit Hilfe des Programmes Origin 7.5 (Additive, USA) ausgewertet und verglichen.

4.5 Messprotokoll

Das Messprotokoll beinhaltet die Ruhepotentialmessung (open circuit potential -OCP), die Impedanzmessung und die zyklische Voltammetrie (Short range cyclic voltammetry und Long range cyclic voltammetry). Die Messungen werden ohne Unterbrechung nacheinander durchgeführt. Zur Untersuchung stehen fünf verschiedene Legierungen zur Verfügung. Pro Legierung liegen zwei Proben vor. Pro Probe werden sechs Messungen durchgeführt, drei Messungen mit 1% Natriumchlorid (NaCl) und drei Messungen mit 0,1 M Milchsäure/ 0,1 M Natriumchlorid (MS). Zusammen ergeben sich daraus sechzig Messungen. Das Messprotokoll ist wie folgt aufgebaut:

- 1.) Ruhepotential (OCP) 60 min
- 2.) Impedanzmessung
- 3.) OCP 1min
- 4.) Short range cyclic voltammetry (10 Messzyklen)
- 5.) OCP 1min
- 6.) Long range cyclic voltammetry (5 Messzyklen)

4.6 Rasterelektronenmikroskop (REM)/ energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Mit dem Rasterelektronenmikroskop (Abb.6), kurz REM (Cam Scan Maxim 2040; Cam Scan Maxim Electron Optics LTD, Cambridge, Großbritannien) werden bei allen Messfeldern sowohl vor der Elektrochemie, als auch nach den elektrochemischen Messungen Aufnahmen in 200-facher Vergrößerung angefertigt. Zeitgleich zu allen REM-Bildern wird mit Hilfe der integrierten energiedispersiven Röntgenspektroskopie, kurz EDX (Bruker X-Flash 6130, Berlin, Deutschland) die im Bildausschnitt befindliche Oberfläche der Proben bei einer Anregung von 20 kV und einen Abstand von 35 mm zwischen Detektor und Probe auf ihre elementare Zusammensetzung hin untersucht. Die Röntgenspektren werden auf einem angeschlossenen PC mit Hilfe der Analysesoftware Esprit 2 (Bruker, Berlin, Deutschland) ausgewertet.



Abb. 6: Übersicht des Arbeitsplatzes für die REM/EDX-Messungen

5. Ergebnisse

Die Ergebnisse werden pro Legierung entsprechend dem Ablauf des Messprotokolls präsentiert. In der Ergebnisdarstellung werden bei den einzelnen Legierungen die unterschiedlichen Elektrolytlösungen NaCl und MS gegenüber gestellt. Die Ruhepotentiale werden tabellarisch zusammengefasst. Alle Potentialangaben werden in Volt vs. SCE angegeben. Die Impedanzspektren werden in Form von Nyquist-Plot grafisch dargestellt. Des Weiteren werden die Schaltbilder der jeweiligen Plots präsentiert. Die durch die Impedanzspektroskopie ermittelten Polarisationswiderstände werden tabellarisch zusammengefasst. Die Ergebnisse der Short range cyclic voltammetry (SCV) und der Long range cyclic voltammetry (LCV) werden in Form von halblogarithmischen Strom(I)-Spannungs (E)-Kurven dargestellt. Bei der SCV wird der erste- und der zehnte Messzyklus und bei der LCV der erste und der fünfte Messzyklus präsentiert. Die Mittelwerte und Streuungen der Nullstrompotentiale $E_{I=0}$ werden in Form von Boxplots-Diagrammen dargestellt. Die Austauschstromdichte I_0 wird in einem Diagramm als Ordinate in Abhängigkeit vom jeweiligen Messzyklus (Abszisse) aufgetragen. Alle Daten die aus der zyklischen Voltammetrie hervorgehen, sind im Anhang tabellarisch zusammengefasst. Es folgt die Darstellung der EDX-Ergebnisse in Form eines Balkendiagrammes, wo der atomprozentuale Anteil der einzelnen Bestandteile der jeweiligen Legierung angezeigt wird. Abschließend werden exemplarisch REM-Aufnahmen der jeweiligen Legierung präsentiert, um etwaige Oberflächenkorrosion darzustellen.

5.1 Co-Cr-Legierung (Wirobond LFC[®])

5.1.1 Ruhepotential (OCP)

Die Ruhepotentiale sind sowohl unter Verwendung von MS, als auch von NaCl als Elektrolyt, ähnlich. Die Messergebnisse gemessen in MS sind mit -0,1 V im Durchschnitt etwas kathodischer im Vergleich zu den -0,007 V gemessen in NaCl.

Messort	OCP 60 min in V vs. SCE	Messort	OCP 60 min in V vs. SCE
W1MS	-0,083	W1NaCl	-0,08
W2MS	-0,107	W2NaCl	-0,114
W3MS	0,032	W3NaCl	-0,054
W2.1MS	-0,241	W2.1NaCl	0,03
W2.2MS	-0,1	W2.2NaCl	0,077
W2.3MS	-0,133	W2.3NaCl	0,094
Mittelwert	-0,105333	Mittelwert	-0,007833
Stabw.:	0,087	Stabw.:	0,086

Tab. 4: Ruhepotential (OCP) von Wirobond LFC[®] pro Messfleck nach 60 min

5.1.2 Impedanzmessung

Unabhängig vom verwendeten Elektrolyten ist im Nyquist-Plot bei allen Kurven ein steiler linearer Anstieg erkennbar, der einem hohen kapazitären Anteil entspricht. Ausnahme bildet die Messkurve des zweiten Messfleckes der Probe 2, gemessen in MS. Sie verläuft halbkreisförmig und flach (Abb.7a). Dies spiegelt sich in einem im Vergleich zu den anderen Ergebnissen deutlich reduzierten Polarisationswiderstand wieder. Er ist mit 25,2 k Ω mehr als vierzehnmal geringer im Vergleich zu den durchschnittlich 361,6 k Ω der anderen Messungen in MS.

Der Verlauf der Messkurven mit NaCl als verwendetem Elektrolyt ist einheitlich und reproduzierbar (Abb.7b). Der Polarisationswiderstand schwankt zwischen 325,6 k Ω auf der Probe 1 erster Messfleck und 757,6 k Ω auf der Probe 1, zweiter Messfleck. Mit durchschnittlich 514,4 k Ω besitzt Wirobond LFC[®] den höchsten Polarisationswiderstand aller in dieser Studie untersuchten Legierungen.

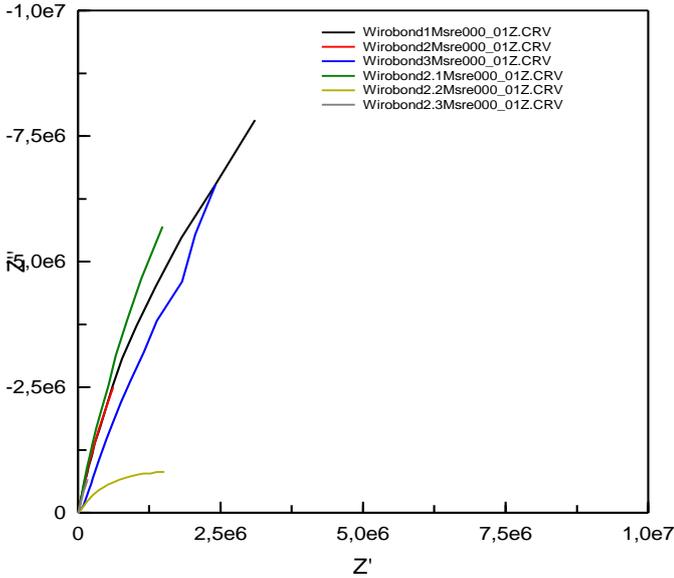


Abb. 7a: Impedanzspektren von Wirobond LFC® in Kontakt mit MS (Nyquist-Plot)

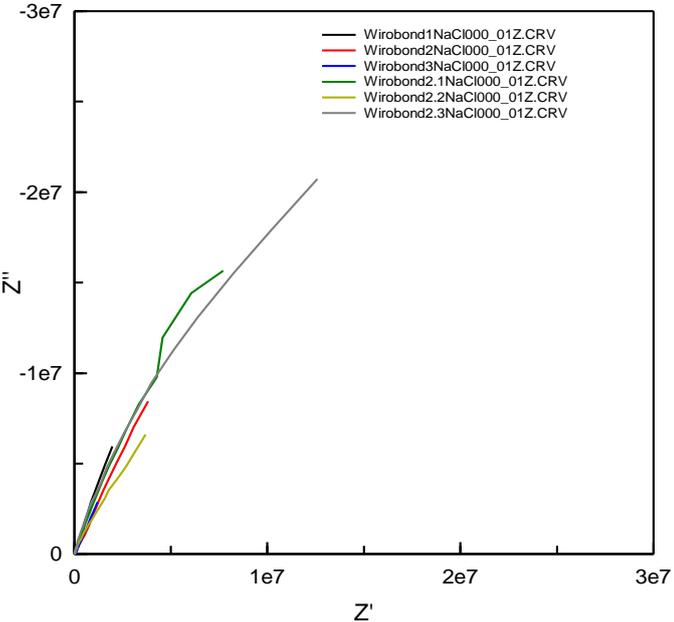


Abb. 7b: Impedanzspektren von Wirobond LFC® in Kontakt mit NaCl (Nyquist-Plot)

Das in Abbildung 8 dargestellte Ersatzschaltbild erfasst am besten den Kurvenverlauf von Wirobond LFC[®]. Die aus dem Ersatzschaltbild errechneten Lösungswiderstände (R1) betragen bei MS im Durchschnitt 46,77 Ω und bei NaCl 33,06 Ω . R2 steht im Ersatzschaltbild für den Polarisationswiderstand R_p , welcher in Tabelle 5 zusammengefasst ist.

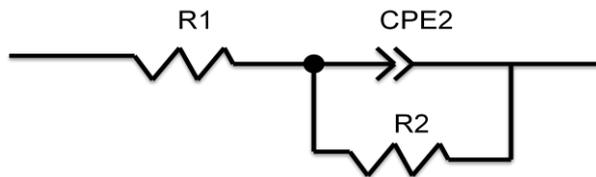


Abb. 8: Ersatzschaltbild von Wirobond LFC[®]

Messfleck	Polarisationswiderstand R_p [$k\Omega$]	Messfleck	Polarisationswiderstand R_p [$k\Omega$]
W1MS	293,60	W1NaCl	344,80
W2MS	245,60	W2NaCl	325,60
W3MS	545,60	W3NaCl	757,60
W2.1MS	9920,00	W2.1NaCl	568,80
W2.2MS	25,20	W2.2NaCl	473,60
W2.3MS	26,56	W2.3NaCl	472,00

Tab. 5: Zusammenfassung der Polarisationswiderstände ermittelt durch Impedanzspektroskopie von Wirobond LFC[®]

5.1.3 zyklische Voltammetrie

5.1.3.1 Short range cyclic voltammetry: (Polarisationsbereich ± 500 mV)

Die Nullstrompotentiale gemessen in MS liegen im Durchschnitt im ersten Messzyklus bei -0,22 V und verändern sich hin zum zehnten Zyklus nur kaum auf -0,28 V (Abb.9). Auffällig ist, dass die $E_{I=0}$ Werte auf der Legierungsprobe 2 durchweg kathodischer liegen im Vergleich zum Legierungsprobe 1 (Abb.10). Die Ergebnisse gemessen in NaCl decken sich mit denen gemessen in MS. Die Nullstrompotentiale bleiben über den Messzyklenverlauf hin stabil von anfangs -0,20 V auf -0,21 V im zehnten Messdurchlauf. Auch bei den Ergebnissen gemessen in NaCl fällt auf, dass die $E_{I=0}$ Werte auf der Legierungsprobe 1 kathodischer liegen im Vergleich zur Legierungsprobe 2. Die Stromstärken bleiben sowohl in MS, als auch in NaCl gemessen, im Verlauf vom

ersten- bis zum zehnten Messzyklus konstant (Abb.11), in MS von $3,70E-07 \text{ A/cm}^2$ auf $4,11E-07 \text{ A/cm}^2$, in NaCl von $1,35E-07 \text{ A/cm}^2$ auf $1,42E-07 \text{ A/cm}^2$. Die Ergebnisse in MS zeigen, dass die Stromstärke bei den Messungen W2.2MS und W2.3MS etwas höher sind, als bei den restlichen Messungen. Dies wird durch den Kurvenverlauf in Abbildung 9 sichtbar. Die Polarisationswiderstände erhöhen sich im Durchschnitt sowohl gemessen in NaCl von anfangs $105,12 \text{ k}\Omega$ auf $131,28 \text{ k}\Omega$ im zehnten Messzyklus, als auch gemessen in MS von $80,24 \text{ k}\Omega$ im ersten Messzyklus auf $108,32 \text{ k}\Omega$ im letzten Durchlauf.

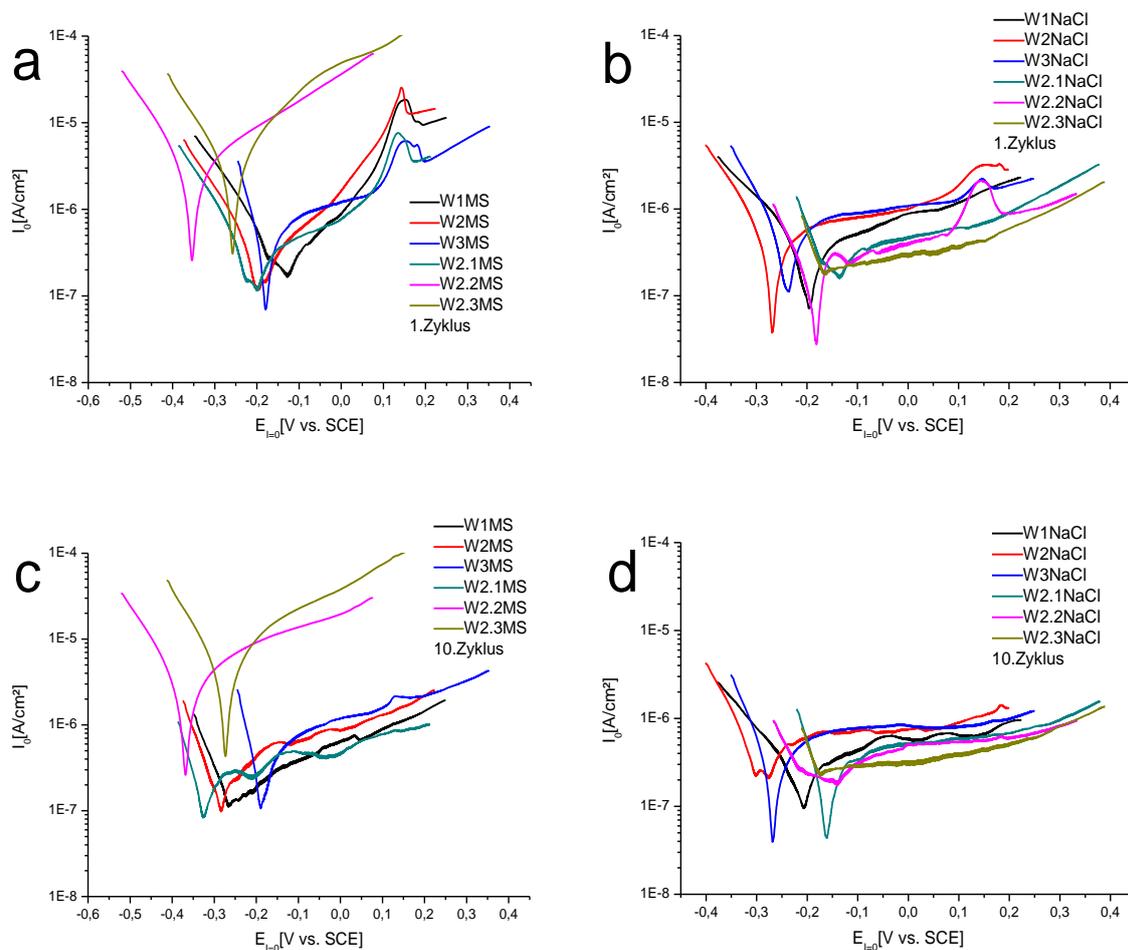


Abb. 9: geglättete Messkurven Short range cyclic voltammetry von Wirobond LFC®

a) Messdurchlauf 1, alle Messflecken in Kontakt mit MS

c) Messdurchlauf 10, alle Messflecken in Kontakt mit MS

b) Messdurchlauf 1, alle Messflecken in Kontakt mit Na

d) Messdurchlauf 10, alle Messflecken in Kontakt mit NaCl

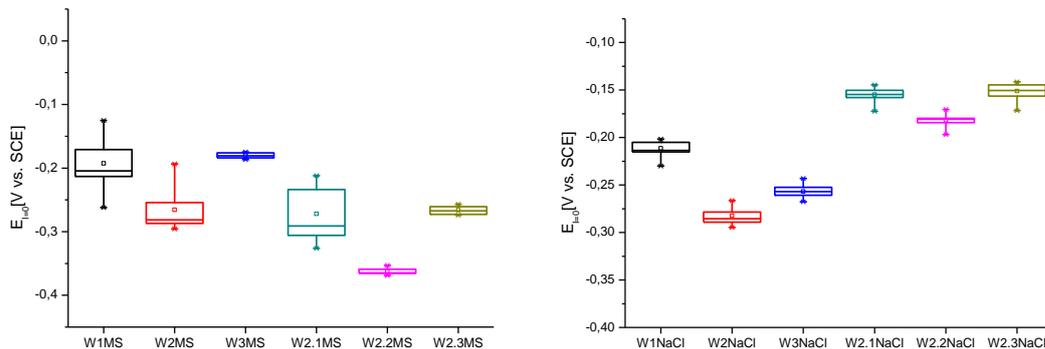


Abb. 10: Nullstrompotentiale, erster bis zehnter Zyklus Short range cyclic voltammetry von Wirobond LFC[®], links in Kontakt mit MS, rechts in Kontakt mit mit NaCl

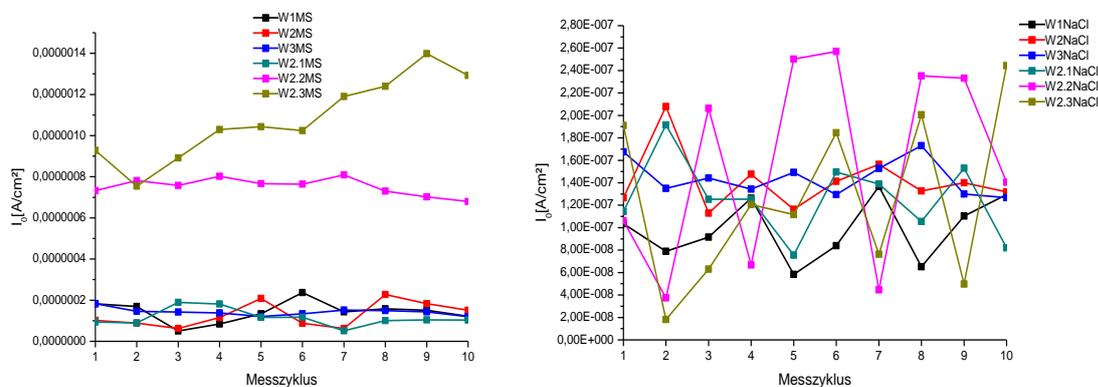


Abb. 11: Austauschstromdichte I_0 vom ersten bis zum letzten Zyklus Short range cyclic voltammetry von Wirobond LFC[®], links in Kontakt mit MS, rechts in Kontakt mit NaCl

5.1.3.2 Long range cyclic voltammetry: (Polarisationsbereich ± 1 V)

Der Verlauf der Messkurven unter Verwendung von MS und NaCl ist gut reproduzierbar (Abb.12). Die $E_{I=0}$ Werte gemessen in NaCl schwanken kaum und liegen im Durchschnitt bei -0,4 V im fünften Messdurchlauf (Abb.13). Die $E_{I=0}$ Werte gemessen in MS sind bei allen Messungen konstant und liegen im Durchschnitt bei -0,51 V (Abb.13). Die Kurven gemessen in NaCl besitzen einen flachen, rauschenden Verlauf (Abb.12). Die Stromstärke verändert sich im Laufe der Messung kaum von anfangs 1,38 A/cm² auf 1,42 A/cm² im fünften Messzyklus (Abb.14) und ist mit denen gemessen in MS vergleichbar.

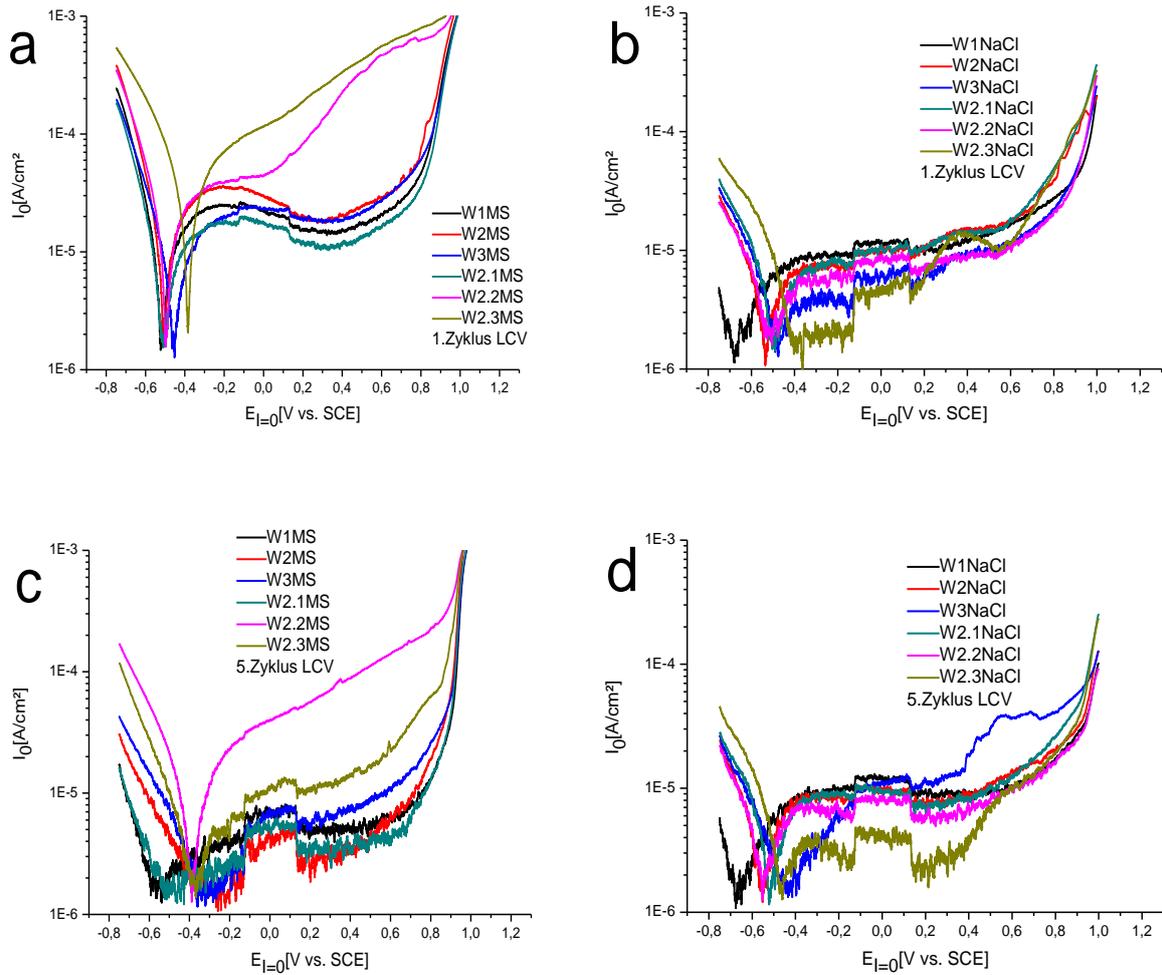


Abb. 12: geglättete Messkurven Long range cyclic voltammetry (LCV) von Wirobond LFC®

a) 1. Messdurchlauf in Kontakt mit MS

b) 1. Messdurchlauf in Kontakt mit NaCl

c) 5. Messdurchlauf in Kontakt mit MS

d) 5. Messdurchlauf in Kontakt mit NaCl

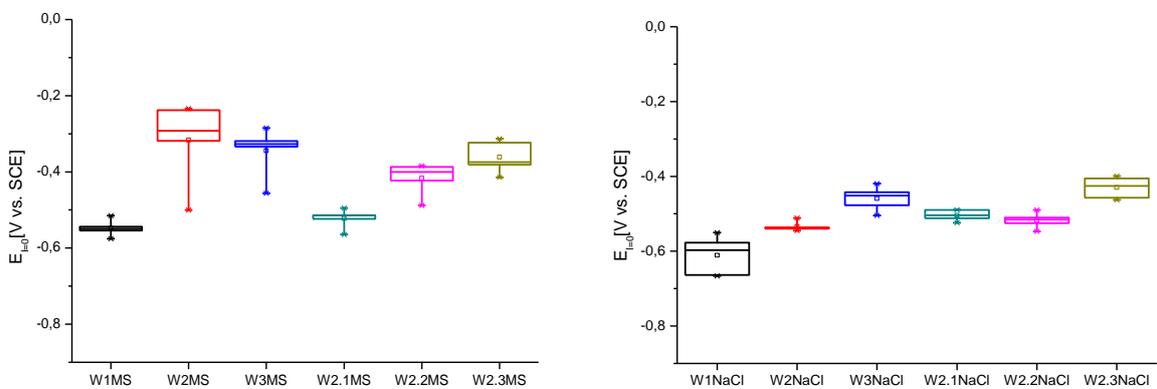


Abb. 13: Nullstrompotentiale vom 1.-5. Zyklus von Wirobond LFC®, links in Kontakt mit MS und rechts in Kontakt mit NaCl

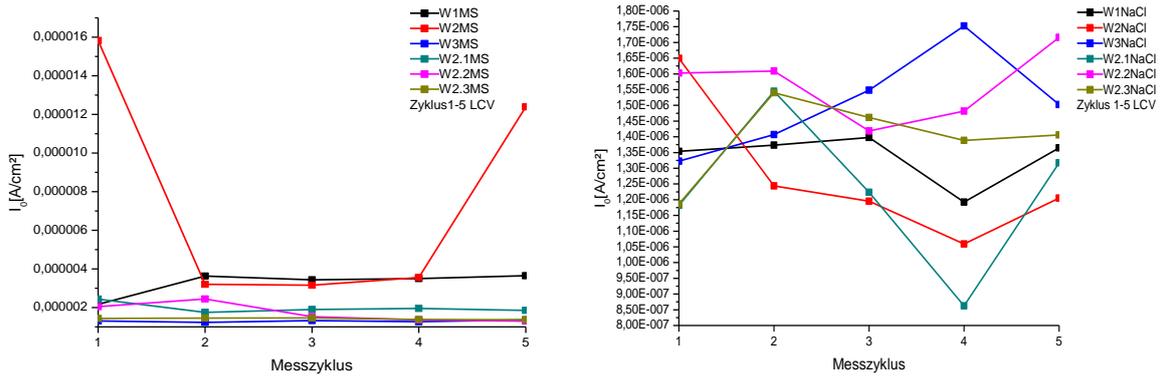


Abb. 14: Austauschstromdichte I_0 1.-5. Zyklus Long range cyclic Voltammetry (LCV) von Wirobond LFC[®], links in Kontakt mit MS und rechts in Kontakt mit NaCl

5.1.4 REM/ EDX

Die Zusammensetzung der Oberfläche ist unabhängig vom verwendeten Elektrolyten nahezu identisch im Vergleich zur polierten Oberfläche (Abb.15). Im Vergleich zu den Herstellerangaben findet sich auf der polierten Oberfläche 1,3 at% weniger Cobalt, 5,1at% weniger Chrom, 3,1 at% weniger Eisen, jedoch mit 12,25 at% deutlich mehr Kohlenstoff, als die vom Hersteller angegebenen 1,38 at%. Bei den REM-Aufnahmen mit 200 facher Vergrößerung sind die Korngrenzen sichtbar (Abb.16).

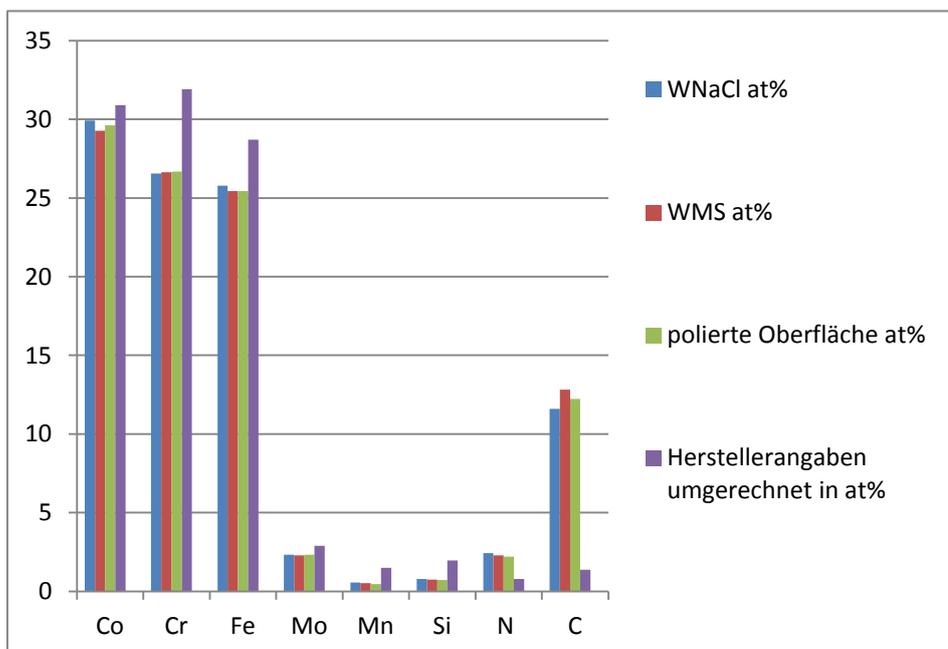


Abb. 15: Zusammensetzung von Wirobond LFC[®] ermittelt durch EDX-Messung

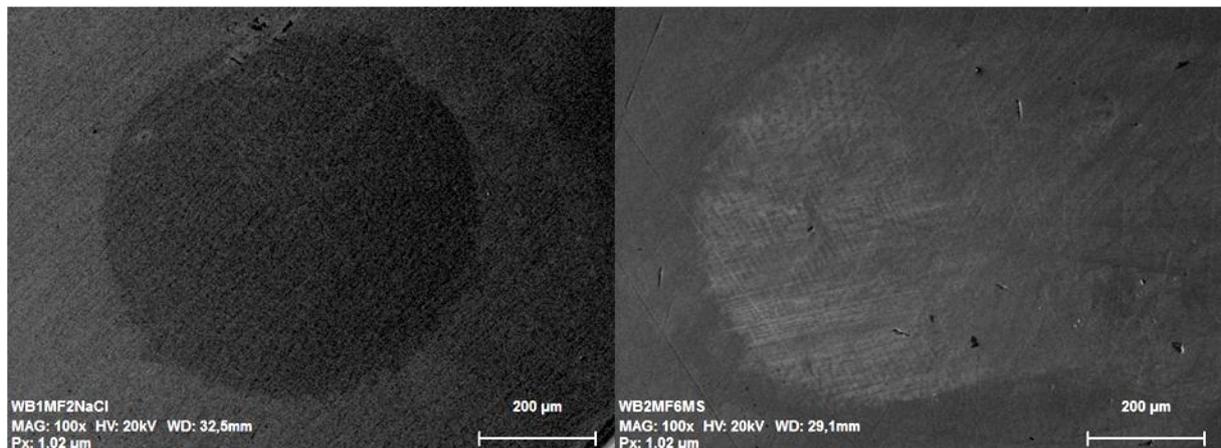


Abb. 16: REM-Aufnahme von Wirobond LFC[®] mit 200-facher Vergrößerung, links Probe 1, Messfleck 2 gemessen in NaCl, rechts Probe 2, Messfleck 3 gemessen in MS

5.2. Cu-Al-Legierung (Gaudent S[®])

5.2.1. Ruhepotential

Die ermittelten Ruhepotentiale von Gaudent S[®] liegen bei den Messungen in MS im Bereich von -0,122 bis -0,173 V, mit einem Mittelwert von -0,146 V. Die Ruhepotentiale unter Verwendung von NaCl liegen im Bereich zwischen -0,166 V bis -0,256 V und liegen mit dem Mittelwert von -0,2145 V deutlich kathodischer.

Messfleck	OCP nach 60 min in V vs. SCE
G1MS	-0,14
G2MS	-0,133
G3MS	-0,143
G2.1MS	-0,173
G2.2MS	-0,143
G2.3MS	-0,146
Mittelwert	-0,146
Stabw.	0,0137

Messfleck	OCP nach 60 min in V vs. SCE
G1NaCl	-0,225
G2NaCl	-0,246
G3NaCl	-0,172
G2.1NaCl	-0,166
G2.2NaCl	-0,252
G2.3NaCl	-0,226
Mittelwert	-0,2145
Stabw.	0,0368

Tab. 6: Ruhepotential (OCP) von Gaudent S[®] pro Messfleck nach 60 min

5.2.2. Impedanzmessung

Der Verlauf der Messkurven von Gaudent S[®] gemessen in MS ist annähernd gleich. Alle Kurven zeigen im Nyquist-Plot einen halbkreisförmigen Verlauf (Abb.17a). Dabei spannen die drei Kurven von der Probe 1 einen größeren Halbkreis, als die Kurven der Probe 2 auf. Das spiegelt sich auch im Polarisationswiderstand wieder, welcher bei der Probe 1 im Durchschnitt mit 3,24 k Ω fast doppelt so hoch ist, im Vergleich zur Probe 2 mit durchschnittlich 1,93 k Ω .

Der Verlauf der Messkurven, gemessen in NaCl beschreibt, wie auch bei den Messungen in MS, eine Halbkreisform. Allerdings variiert der Radius enorm (Abb.17b). Generell sind die Bögen der Legierungsprobe 2 größer im Vergleich zur Legierungsprobe 1. Mit Abstand der größte Bogen wurde auf Messfleck G2.3NaCl gemessen. Dies belegen der Polarisationswiderstand, der auf Messfleck G2.3NaCl mit 17,84 k Ω am größten ist und damit ca. 27 mal höher ist, im Vergleich zu Messfleck G2NaCl mit dem niedrigsten Polarisationswiderstand von 0,67 k Ω (Tab.7). Generell ist der Polarisationswiderstand auf der Legierungsprobe 1 mit durchschnittlich 2,11k Ω viermal niedriger im Vergleich zur Legierungsprobe 2 mit 9,04 k Ω im Durchschnitt. Zusammengefasst hat Gaudent S[®] gemessen in NaCl mit durchschnittlich 5,58 k Ω einen nahezu doppelt so hohen Polarisationswiderstand im Vergleich zu den Ergebnissen gemessen in MS mit 2,58 k Ω . Jedoch schwanken die Werte erheblich von Messfleck zu Messfleck (Tab.7).

In Abbildung 18 ist das Ersatzschaltbild dargestellt, das am besten den Kurvenverlauf von Gaudent S[®] widerspiegelt. R1 stellt den Lösungswiderstand, R2 den Deckschichtwiderstand und R3 den Widerstand der Grenzfläche dar. Der Wert von R3 spiegelt somit den Polarisationswiderstand von Gaudent S[®] wieder. Die Lösungswiderstände gemessen in MS schwanken zwischen 46,55 Ω bei Messfleck G2.2MS und 53,29 Ω gemessen auf Messfleck G2.1MS und liegen im Mittel bei 49,26 Ω . Der Lösungswiderstand gemessen in NaCl ist bei beiden Probenkörpern annähernd gleich mit durchschnittlich 32,93 Ω auf der Probe 1 und 31,30 Ω auf Probenkörper 2.

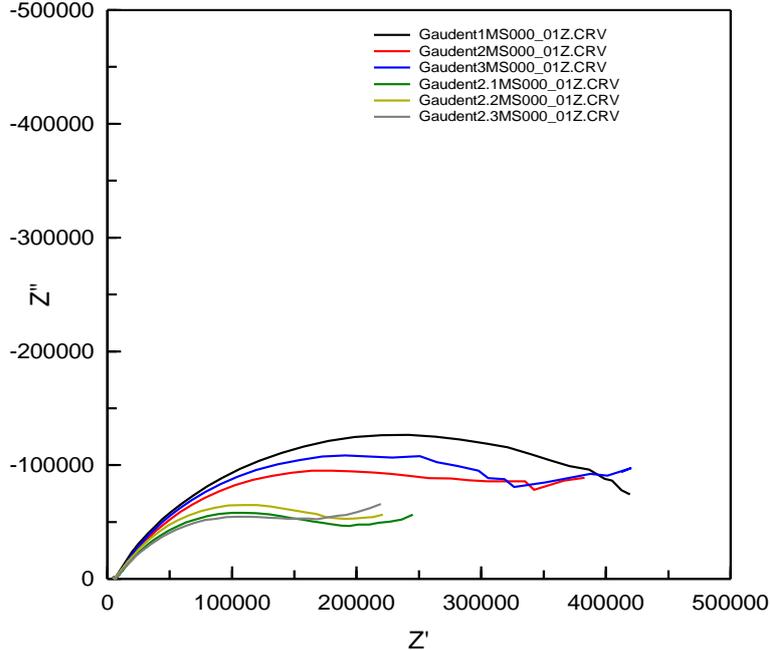


Abb. 17a: Impedanzspektren von Gaudent S[®] in Kontakt mit MS (Nyquist-Plot)

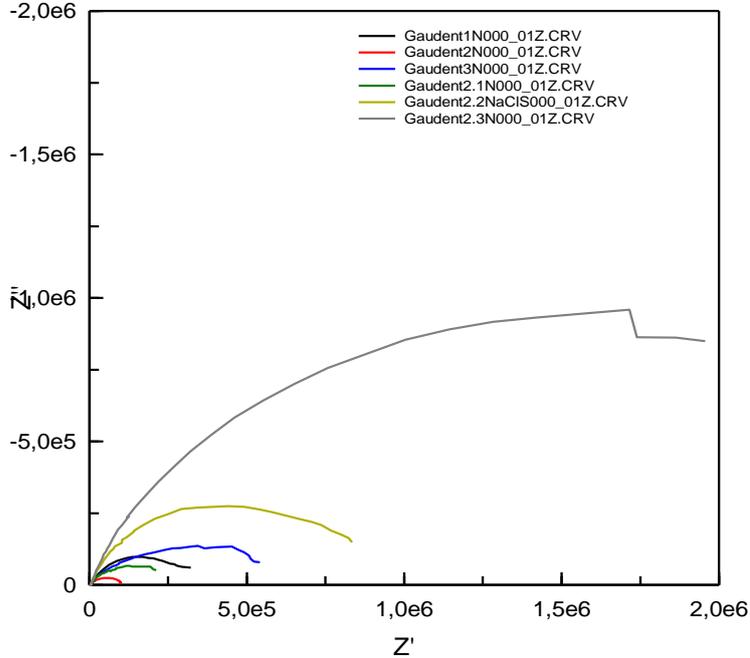


Abb. 17b: Impedanzspektren von Gaudent S[®] in Kontakt mit NaCl (Nyquist-Plot)

Messfleck	Polarisationswiderstand Rp [kΩ]	Messfleck	Polarisationswiderstand Rp [kΩ]
G1MS	3,57	G1NaCl	2,63
G2MS	2,98	G2NaCl	0,66
G3MS	3,16	G3NaCl	3,04
G2.1MS	1,95	G2.1NaCl	2,06
G2.2MS	1,93	G2.2NaCl	7,34
G2.3MS	1,89	G2.3NaCl	17,84

Tabelle 7: Zusammenfassung der Polarisationswiderstände ermittelt durch Impedanzspektroskopie von Gaudent S[®]

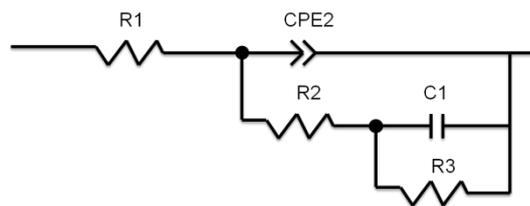


Abb. 18: Ersatzschaltbild von Gaudent S[®], R3 entspricht dem Polarisationswiderstand

5.2.3 zyklische Voltammetrie

5.2.3.1 Short range cyclic voltammetry: (Potentialbereich ± 500 mV)

Der Verlauf der Messkurven der Kupfer-Basis-Legierung Gaudent S[®] ist gut reproduzierbar (Abb.19). Die Lage des Messortes auf der Legierung scheint keinen Einfluss auf die Messergebnisse zu haben. Die Nullstrompotentiale unterliegen sowohl bei den Messungen in MS, als auch bei den Messungen in NaCl keiner großen Streuung (Abb.20). Im Durchschnitt liegen die $E_{I=0}$ Werte unter Verwendung der NaCl-Elektrolytlösung sowohl im ersten (-0,3 V), als auch im zehnten Messzyklus (-0,18 V) leicht kathodischer als bei den Messungen in MS (-0,25 V im ersten, -0,13 V im zehnten Messzyklus). Die Stromstärken sind unabhängig von der verwendeten Elektrolytlösung ähnlich hoch und haben sich vom ersten zum letzten Messdurchlauf mehr als verzehnfacht (Abb. 21). Während der ersten drei Zyklen steigt die Stromstärke besonders stark an. Der Polarisationswiderstand verringert sich im Durchschnitt deutlich sowohl bei den Messungen in NaCl von anfangs 3,98 kΩ auf 0,73 kΩ, als auch bei den Messungen in MS von 6,12 kΩ auf 0,57kΩ.

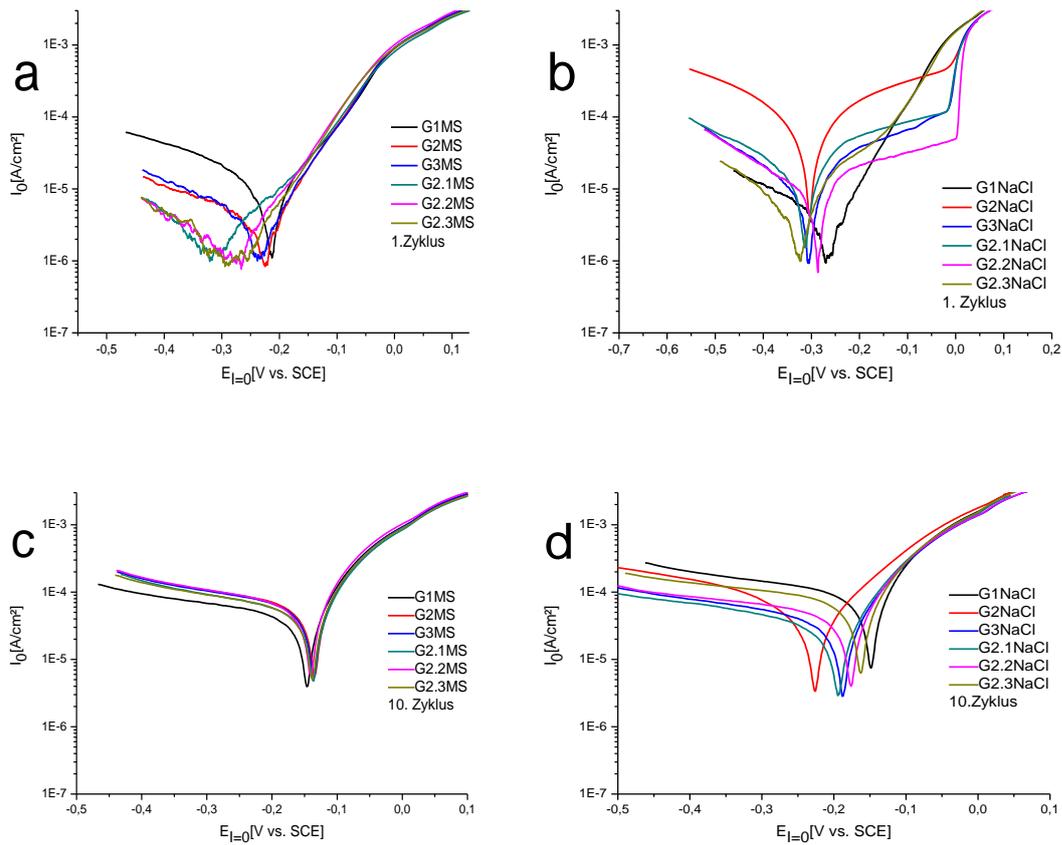


Abb. 19: geglättete Messkurven Short range cyclic voltammetry von Gaudent S[®]

a) Messdurchlauf 1, alle Messflecken in Kontakt mit MS

c) Messdurchlauf 10, alle Messflecken in Kontakt mit MS

b) Messdurchlauf 1, alle Messflecken in Kontakt mit NaCl

d) Messdurchlauf 10, alle Messflecken in Kontakt mit NaCl

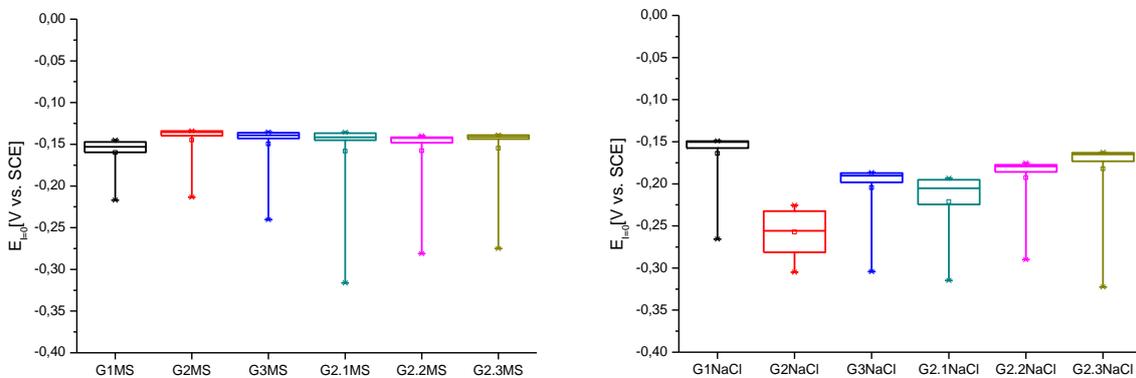


Abb. 20: Nullstrompotentiale erster bis zehnter Zyklus Short range cyclic voltammetry von Gaudent S[®], links in Kontakt mit MS, rechts in Kontakt mit NaCl

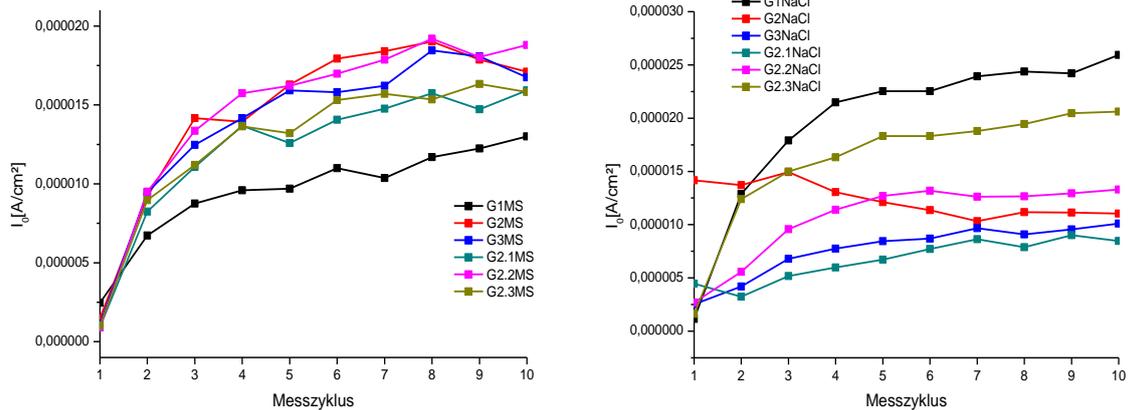


Abb. 21: Austauschstromdichte I_0 vom ersten bis zum letzten Zyklus Short range cyclic voltammetry von Gaudent S[®], links in Kontakt mit MS, rechts in Kontakt mit NaCl

5.2.3.2 Long range cyclic voltammetry: (Potentialbereich ± 1 V)

Der Verlauf der Messkurven ist mit beiden Elektrolyten sehr gut reproduzierbar, unabhängig vom Messort (Abb.22). Einzig die Messung G2NaCl fällt bei der Kurvenbetrachtung heraus. Sie verläuft im fünften Messdurchlauf wesentlich kathodischer als die anderen Kurven. Ansonsten verhalten sich die Kurven analog zu den Short range voltammetry Ergebnissen. Die Nullstrompotentiale der Messungen in der NaCl-Lösung sind etwas in kathodische Richtung im Vergleich zu den Messungen in MS verschoben (Abb.23). Ebenso steigen die Stromstärken pro Messdurchlauf stetig an und sind unter Verwendung beider Elektrolyten im letzten Zyklus um eine Zehnerpotenz höher, als zu Beginn der Long range cyclic voltammetry (Abb.24).

Unabhängig vom verwendeten Elektrolyten sinkt der Polarisationswiderstand im Verlauf der fünf Messzyklen deutlich von anfangs 2,3 k Ω auf 0,14 k Ω und bei NaCl von 2,14 k Ω auf 0,1 k Ω .

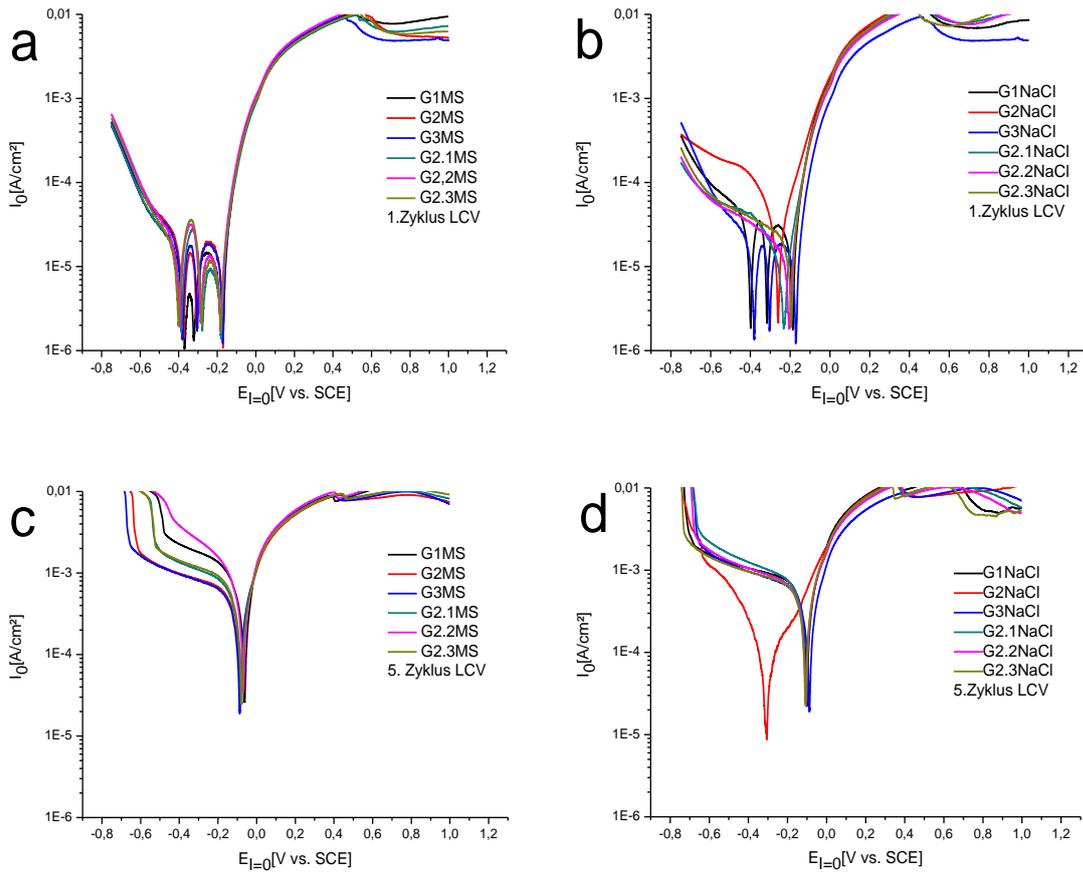


Abb. 22: geglättete Messkurven Long range cyclic voltammetry (LCV) von Gaudent S[®]

a) 1.Messdurchlauf in Kontakt mit MS

b) 1.Messdurchlauf in Kontakt mit NaCl

c) 5.Messdurchlauf in Kontakt mit MS

d) 5.Messdurchlauf in Kontakt mit NaCl

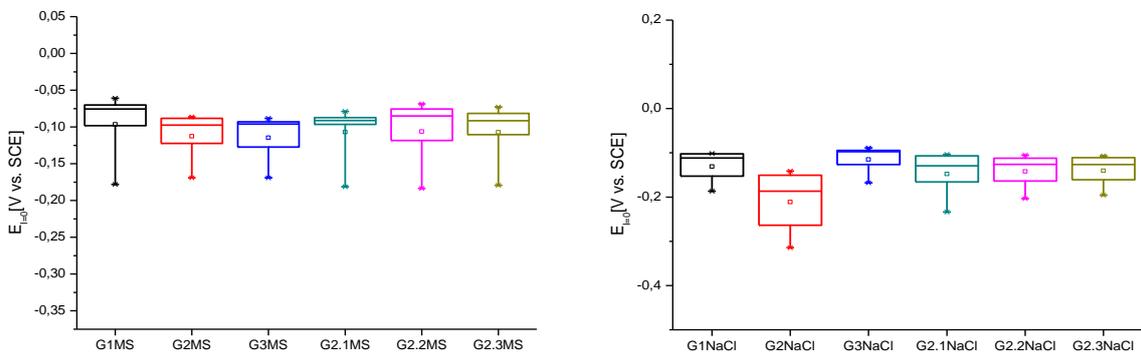


Abb. 23: Nullstrompotentiale vom 1.-5. Zyklus Long range cyclic voltammetry von Gaudent S[®], links in Kontakt mit MS und rechts in Kontakt mit NaCl

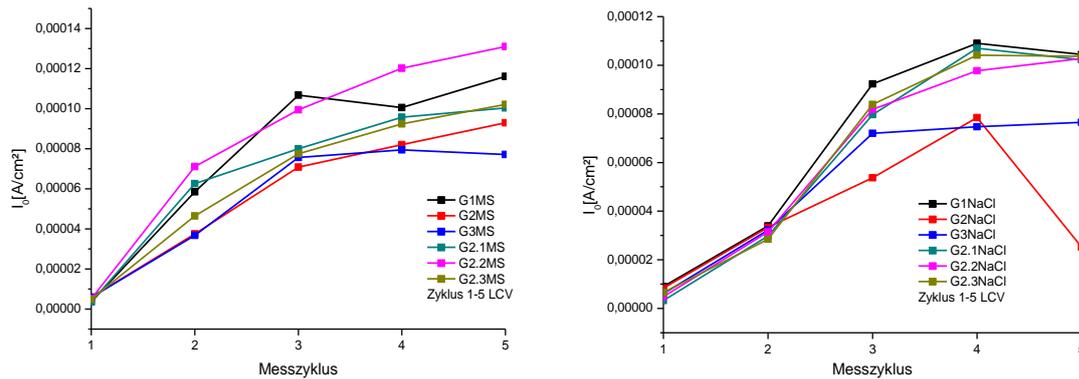


Abb. 24: Austauschstromdichte I_0 1.-5. Zyklus Long range cyclic voltammetry (LCV) von Gaudent S[®], links in Kontakt mit MS und rechts in Kontakt mit NaCl

5.2.4. REM/ EDX

Die Proben enthalten nach der Politur und vor den Messungen mit 76,02 at% rund 3 % mehr Kupfer als die vom Hersteller angegebenen 73,17 at% (Abb.25). Mit 77,9 at% steigt der Kupferanteil nach den MS-Messungen nur geringfügig, wohingegen der Anteil an Kupfer nach den NaCl-Messungen mit 95,57 at% knapp 20 at% höher ist, im Vergleich zur polierten Oberfläche. Der Anteil an Aluminium der polierten Oberfläche stimmt mit 19,52 at% gut mit denen vom Hersteller angegebenen 20,84 at% überein. Sowohl in MS, als auch in NaCl sinkt der Aluminiumanteil deutlich um rund 16,5 at% auf 2,52 at% bei MS und um 18,2 at% auf 1,28 at% bei NaCl. Der Anteil von Nickel beträgt mit 0,405 at% nach den Messungen in NaCl bzw. 0,59 at% nach den Messungen in MS nur noch ein Drittel der Ausgangskonzentration von 1,71 at% auf der polierten Oberfläche. Mit 18,32 at% hat sich deutlich mehr Chlorid bei den Messungen in MS an der Oberfläche abgelagert, im Vergleich zu den Messungen in NaCl mit 2,11 at%. Die Korngrenzen der Legierungsoberfläche sind auf den REM-Aufnahmen deutlich zu erkennen (Abb.26).

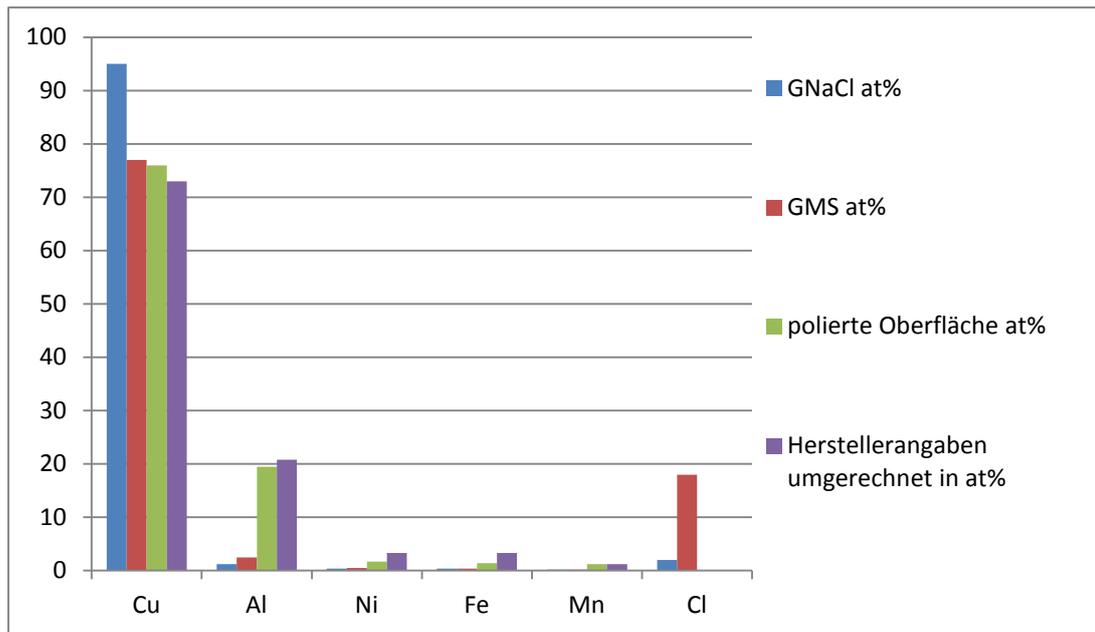


Abb. 25: Zusammensetzung von Gaudent S[®] ermittelt durch EDX-Messung

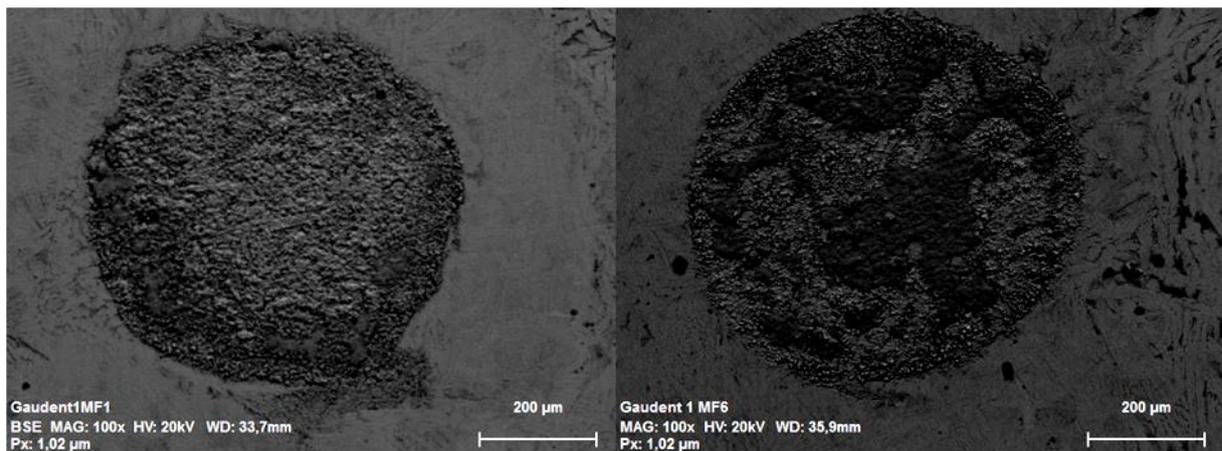


Abb. 26: REM Aufnahmen von Gaudent S[®] Probe 1 mit 200-facher Vergrößerung, links Messfleck 1 gemessen in NaCl, rechts Messfleck 3 gemessen in MS

5.3. Ag-Cu-Pd-Legierung (KinPalla[®])

5.3.1. Ruhepotential

Unabhängig von der verwendeten Elektrolytlösung liegen alle Ruhepotentiale im positiven Polarisationsbereich. Die Messungen in MS liegen im Durchschnitt mit 0,22 V deutlich anodischer, im Vergleich zu den durchschnittlich 0,082 V gemessen in NaCl.

Messort	OCP nach 60 min in V vs. SCE	Messort	OCP nach 60 min in V vs. SCE
KP1MS	0,276	KP1NaCl	0,111
KP2MS	0,258	KP2NaCl	0,107
KP3MS	0,182	KP3NaCl	0,05
KP2.1MS	0,128	KP2.1NaCl	0,076
KP2.2MS	0,212	KP2.2NaCl	0,054
KP2.3MS	0,266	KP2.3NaCl	0,094
Mittelwert	0,22	Mittelwert	0,082
Stabw.:	0,057	Stabw.:	0,026

Tab. 8: Ruhepotential (OCP) von KinPalla[®] pro Messfleck nach 60 min

5.3.2 Impedanzmessung

Der Verlauf der Messkurven von KinPalla[®] unterscheidet sich in Abhängigkeit vom verwendeten Elektrolyten und Probenkörper. Die größte Variabilität der Kurvenverläufe liefern die Messungen gemessen in MS (Abb.27a). Während auf der Probe 2 die Kurven beinahe linear ansteigen, formen die Kurven der Probe 1 einen Halbkreis. Dies spiegelt sich im Polarisationswiderstand wieder, der auf der Probe 1 mit durchschnittlich 11,44 k Ω fast viermal niedriger ist im Vergleich zur Probe 2 mit durchschnittlich 42,4 k Ω . Der Verlauf der Messkurven gemessen in NaCl hat einheitlich einen linear verlaufenden Anstieg und ist unabhängig vom Ort der Messung gut reproduzierbar (Abb.27b). Dabei ist der Polarisationswiderstand der Probe 1 mit durchschnittlich 48,48 k Ω fünfmal niedriger, im Vergleich zu der Probe 2 mit durchschnittlich 258,08 k Ω .

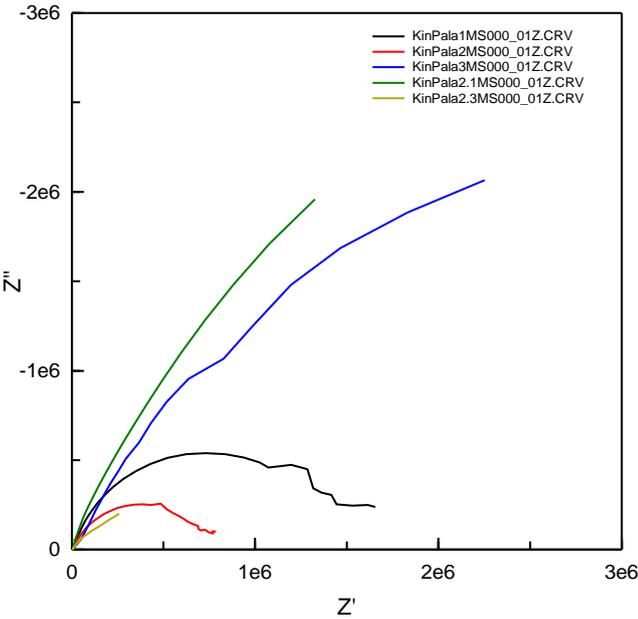


Abb. 27a: Impedanzspektren von KinPalla[®] in Kontakt mit MS (Nyquist-Plot)

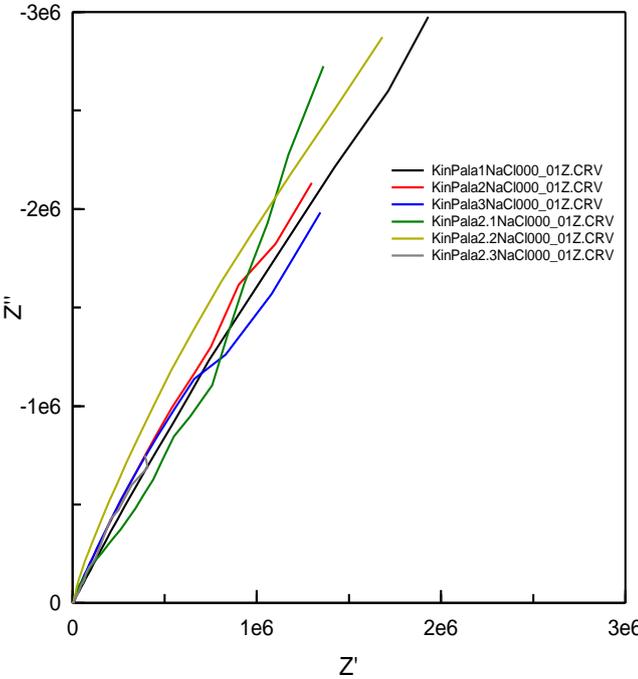


Abb. 27b: Impedanzspektren von KinPalla[®] in Kontakt mit NaCl (Nyquist-Plot)

Trotz der unterschiedlichen Kurvenverläufe ist es möglich alle Kurven mit einem einheitlichen Schaltbild zu beschreiben (Abb.28). Die ermittelten Elektrolytwiderstände (R_1) liegen bei den Messungen in MS im Durchschnitt bei $48,95 \Omega$ und bei den Messungen in NaCl bei $34,05 \Omega$. R_2 steht für den Deckschichtwiderstand und R_3 spiegelt den Polarisationswiderstand R_p von KinPalla[®] wieder, der in Tabelle 9 zusammengefasst ist.

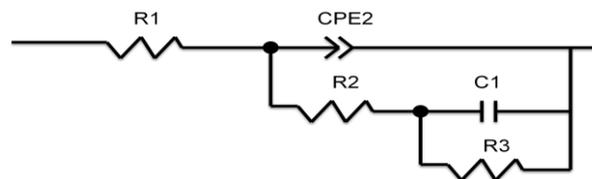


Abb. 28: Ersatzschaltbild von KinPalla[®]

Messfleck	Polarisationswiderstand R_p [k Ω]	Messfleck	Polarisationswiderstand R_p [k Ω]
KP1MS	11,28	KP1NaCl	53,68
KP2MS	5,67	KP2NaCl	65,36
KP3MS	17,60	KP3NaCl	25,84
KP2.1MS	74,96	KP2.1NaCl	272,00
KP2.2MS	22,68	KP2.2NaCl	231,20
KP2.3MS	9,52	KP2.3NaCl	271,20

Tab. 9: Zusammenfassung der Polarisationswiderstände ermittelt durch Impedanzspektroskopie von KinPalla[®]

5.3.3. zyklische Voltammetrie

5.3.3.1 Short range cyclic voltammetry: (Polarisationsbereich ± 500 mV)

Der Verlauf der Messkurven gemessen in MS unterliegt größeren Streuungen im Vergleich zu den Messkurven gemessen in NaCl (Abb.29). Die Nullstrompotentiale unter Verwendung von MS als Elektrolyten schwanken im ersten Zyklus zwischen $-1,2$ V und $0,14$ V. Damit sind sie im Durchschnitt mit $0,004$ V deutlich anodischer, als die Messergebnisse gemessen in NaCl, die einen Mittelwert von $-0,12$ V aufweisen. Allerdings unterliegen die Messungen in NaCl deutlich weniger Schwankungen. So liegen die Nullstrompotentiale zwischen $-0,09$ V und $-0,16$ V (Abb.30). Der Kurvenverlauf bei den Messungen in NaCl ist einheitlich. Im Vergleich zum ersten Messzyklus

verändern sich die Stromstärken zum zehnten Messdurchlauf nicht. Im Gegensatz dazu steigt die Stromstärke gemessen in MS um eine Zehnerpotenz von anfangs $2,1 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ im ersten Zyklus auf $4,2 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ im zehnten Messdurchlauf (Abb.31). Der Polarisationswiderstand bei den Messungen in NaCl bleibt vom ersten bis zum zehnten Messzyklus stabil von durchschnittlich $39,04 \text{ k}\Omega$ auf $30,4 \text{ k}\Omega$. Bei den Messungen in MS hingegen verringert sich der Polarisationswiderstand im Durchschnitt deutlich von anfangs $3,74 \text{ k}\Omega$ auf $0,47 \text{ k}\Omega$ im zehnten Messzyklus.

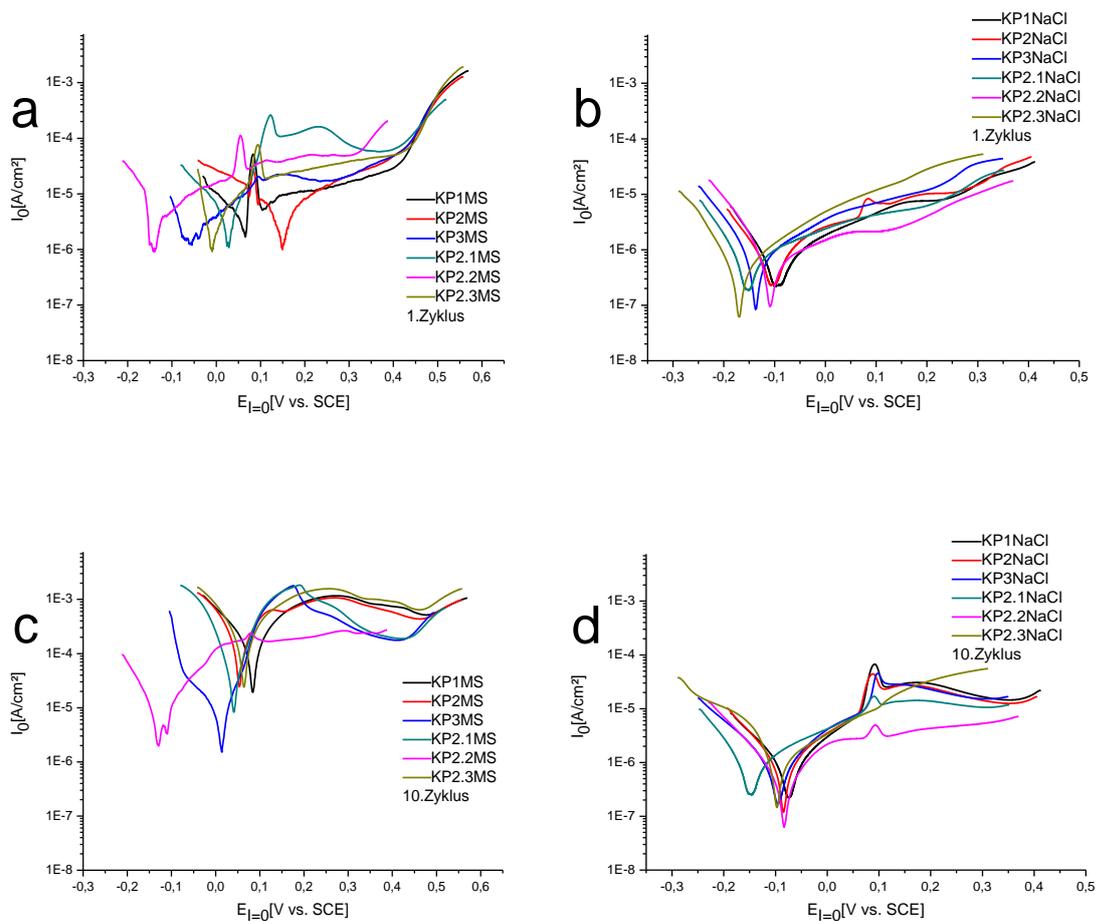


Abb. 29: geglättete Messkurven Short range cyclic voltammetry von KinPalla[®]

a) Messdurchlauf 1, alle Messflecken in Kontakt mit MS

c) Messdurchlauf 10, alle Messflecken in Kontakt mit MS

b) Messdurchlauf 1, alle Messflecken in Kontakt mit NaCl

d) Messdurchlauf 10, alle Messflecken in Kontakt mit NaCl

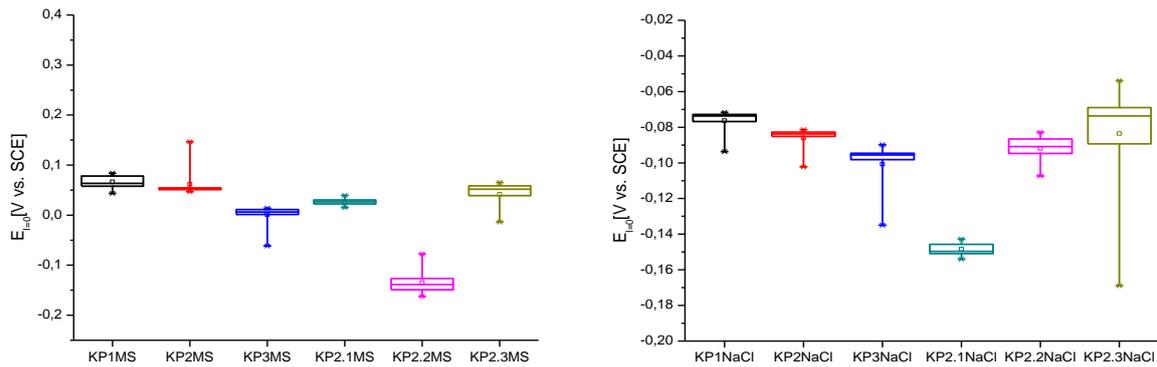


Abb. 30: Nullstrompotentiale, erster bis zehnter Zyklus Short range cyclic voltammetry von KinPalla[®], links in Kontakt mit MS, rechts in Kontakt mit mit NaCl

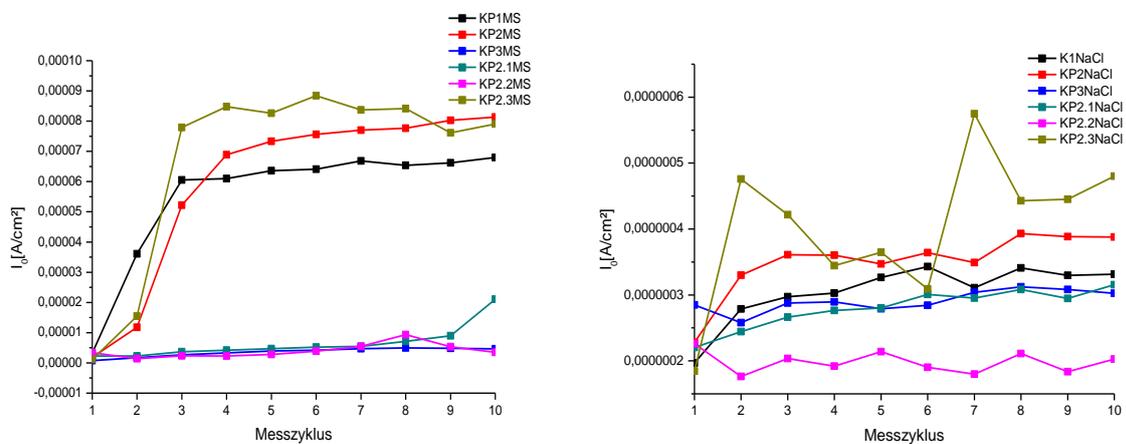


Abb. 31: Austauschstromdichte I_0 vom ersten bis zum zehnten Zyklus Short range cyclic voltammetry von KinPalla[®], links in Kontakt mit MS, rechts in Kontakt mit NaCl

5.3.3.2 Long range cyclic Voltammetry: (Polarisationsbereich ± 1 V)

Der Verlauf der Messkurven ist sowohl bei den Messungen in MS, als auch gemessen in NaCl einheitlich (Abb.32). Im Durchschnitt sind die Nullstrompotentiale unter Verwendung von MS mit -0,42 V im ersten Zyklus im Vergleich zu -0,25 V gemessen in NaCl deutlich kathodischer. Die $E_{I=0}$ Werte bleiben gemessen in MS bis zum fünften Messzyklus stabil bei -0,40 V, wohingegen sich die $E_{I=0}$ Werte bei den Messungen in NaCl mit durchschnittlich -0,12 V kathodisch verschieben (Abb.33). Auffällig ist bei den Ergebnissen unter Verwendung von MS, dass die Messung KP2.2MS deutlich anodischer verläuft, im Vergleich zu den anderen Kurven. Die Stromstärken bei den Messungen in MS verändern sich vom ersten bis zum letzten Zyklus kaum, von

$3E-5 \text{ A/cm}^2$ auf $5E-5 \text{ A/cm}^2$. Unter Verwendung von NaCl steigt die Stromstärke hingegen von $1,3E-6 \text{ A/cm}^2$ im ersten Zyklus auf $2,7E-5 \text{ A/cm}^2$ im fünften Messdurchlauf (Abb.34). Je nach verwendeten Elektrolyten ändert sich der Polarisationswiderstand. Während er unter Verwendung von MS im Verlauf der Messung nur geringfügig sinkt von $0,32 \text{ k}\Omega$ im ersten Messzyklus auf $0,17 \text{ k}\Omega$ im fünften Messdurchlauf, reduziert sich der Polarisationswiderstand erheblich unter Verwendung von NaCl von anfangs $6,46 \text{ k}\Omega$ auf $0,38 \text{ k}\Omega$ im letzten Messdurchlauf.

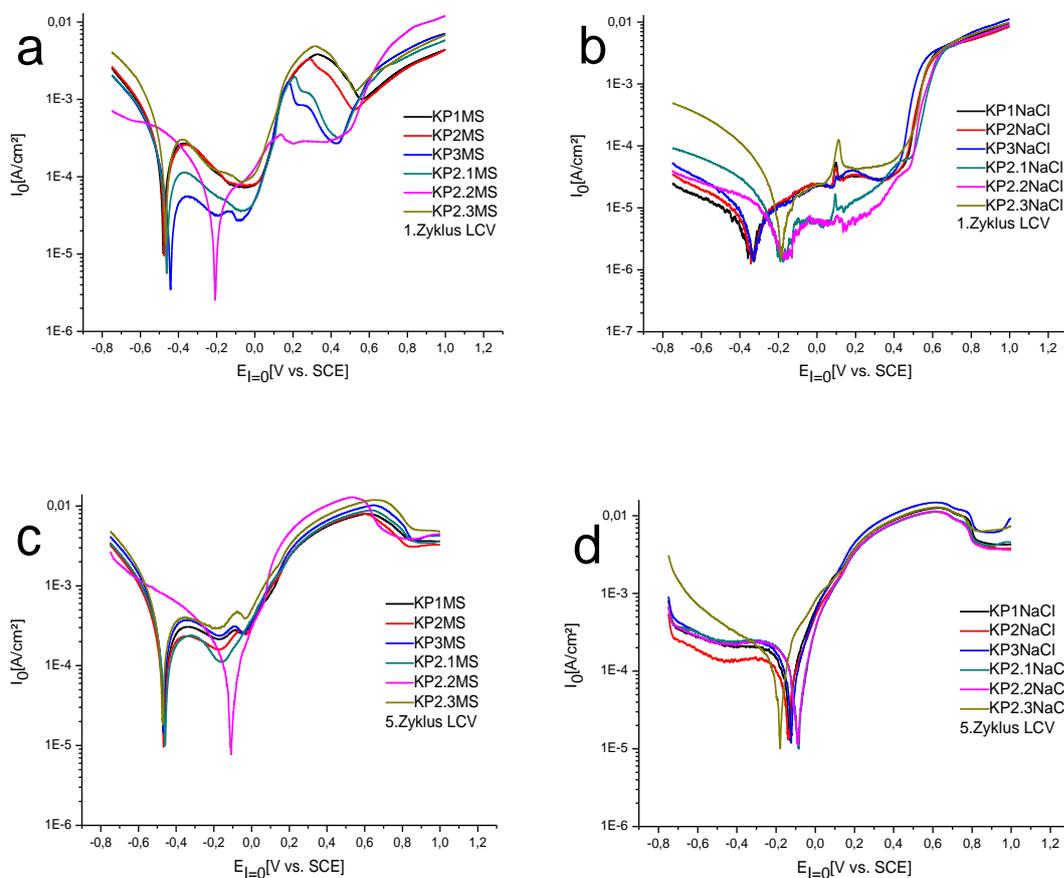


Abb. 32: geglättete Messkurven Long range cyclic voltammetry (LCV) von KinPalla®

a) Messdurchlauf 1, alle Messflecken in Kontakt mit MS

c) Messdurchlauf 5, alle Messflecken in Kontakt mit MS

b) Messdurchlauf 1, alle Messflecken in Kontakt mit NaCl

d) Messdurchlauf 5, alle Messflecken in Kontakt mit NaCl

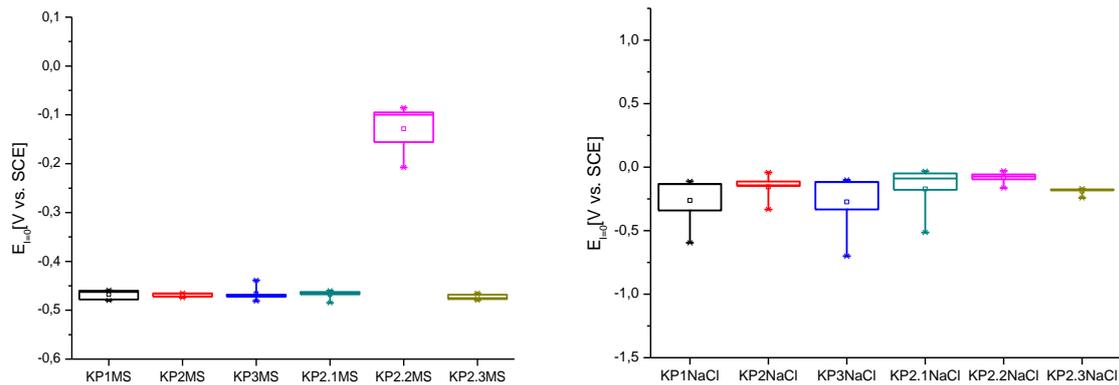


Abb. 33: Nullstrompotentiale erster bis fünfter Zyklus Long range cyclic voltammetry von KinPalla[®], links in Kontakt mit MS, rechts in Kontakt mit NaCl

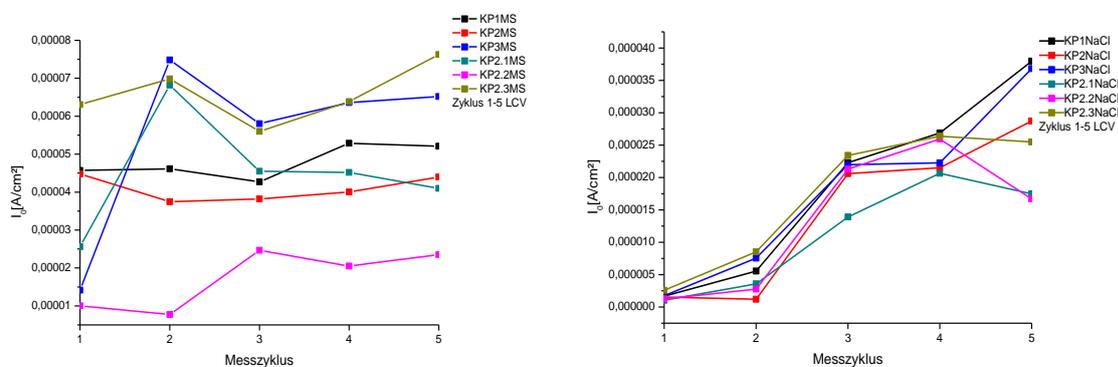


Abb. 34: Austauschstromdichte I_0 vom ersten bis zum fünften Zyklus Long range cyclic voltammetry (LCV) von KinPalla[®], links in Kontakt mit MS, rechts in Kontakt mit NaCl

5.3.4 REM/ EDX

Die Zusammensetzung der polierten Oberfläche unterscheidet sich von den Herstellerangaben durch eine 1,3 at% höheren Goldanteil, einen 5 at% höheren Silberanteil, einen 2 at% höheren Palladiumanteil und 7 at% niedrigeren Kupferanteil (Abb.35). Die Oberfläche nach elektrochemischer Belastung ist unabhängig vom verwendeten Elektrolyten nahezu identisch mit Ausnahme von Palladium. Die Messungen in MS ergeben mit durchschnittlich 15,31 at% knapp 2,3 at% weniger Palladium an der Oberfläche im Vergleich zu den Ergebnissen gemessen in NaCl mit 17,61 at%. Sowohl in NaCl als auch in MS sinkt der Goldanteil im Vergleich zur polierten Oberfläche von 7,34 at% auf 1,8 at%. Der Silberanteil steigt von anfangs 47,56 at% um mehr als 23 at% unabhängig vom Elektrolyten auf rund 70at%.

Der Palladiumanteil sinkt um 5 at% in MS und 3 at% in NaCl. Der Kupferanteil sinkt deutlich von 24,56 at% im polierten Zustand auf 6,39 at% gemessen in MS und 5,96 at% gemessen in NaCl. Bei beiden Elektrolyten hat sich Chlorid an der Oberfläche angelagert. Die Korngrenzen der Legierungsoberfläche sind auf den REM-Aufnahmen deutlich zu erkennen (Abb.36).

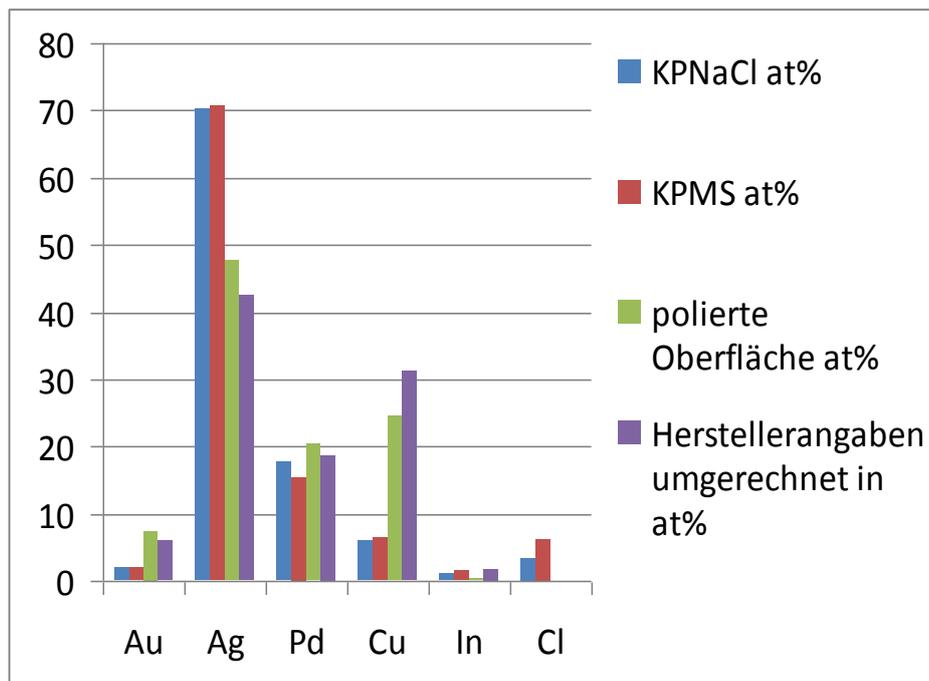


Abb. 35: Zusammensetzung von KinPalla® ermittelt durch EDX-Messung

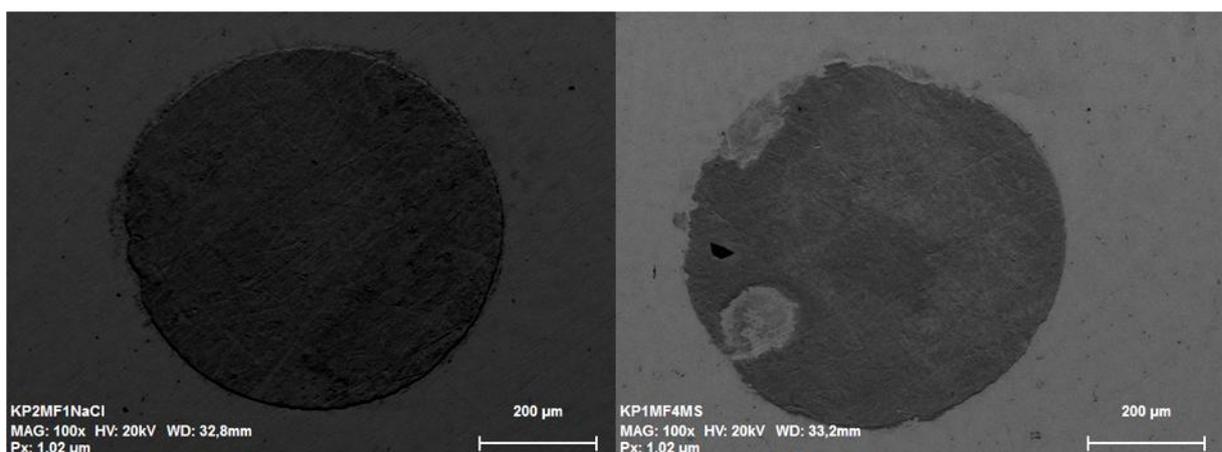


Abb. 36: REM-Aufnahmen von KinPalla® mit 200-facher Vergrößerung, links Probe 2, Messfleck 1 gemessen in NaCl, rechts Probe 1, Messfleck 1 gemessen in MS

5.4 Au-Pt-Legierung (BioHerador N[®])

5.4.1 Ruhepotential

Die Lage des Ruhepotentials (OCP) befindet sich bei allen Messungen im anodischen Bereich. Unter Verwendung von NaCl als Elektrolyt liegen die OCP-Werte zwischen 0,045 V und 0,24 V. Bei der Messung in MS schwanken die OCP-Werte zwischen 0,16 V und 0,305 V. Aus diesen Daten ergeben sich keine Unterschiede im Einfluss der verwendeten Elektrolytlösungen auf das Ruhepotential.

Messfleck	OCP nach 60 min in V vs. SCE	Messfleck	OCP nach 60 min in V vs. SCE
BH1MS	0,16 V	BH1NaCl	0,195 V
BH2MS	0,195 V	BH2NaCl	0,165 V
BH3MS	0,175 V	BH3NaCl	0,24 V
BH2.1MS	0,305 V	BH2.1NaCl	0,18 V
BH2.2MS	0,215 V	BH2.2NaCl	0,045 V
BH2.3MS	0,305 V	BH2.3NaCl	0,18 V
Mittelwert	0,22583 V	Mittelwert	0,1675 V
Stabw.:	0,06406	Stabw.	0,06533

Tab. 10: Ruhepotential (OCP) von BioHerador N[®] pro Messfleck nach 60 min

5.4.2 Impedanzmessung

Unabhängig vom verwendeten Elektrolyten ist im Nyquist-Plot bei allen Kurven ein steiler Anstieg erkennbar, was einem höheren imaginären, kapazitären Anteil entspricht (Abb.37a). Ausnahme bilden bei der Probe 1 die Messfelder zwei und drei gemessen in MS. Diese Kurven verlaufen weniger steil, der reale Anteil überwiegt. Das spiegelt sich in einem deutlich niedrigeren Polarisationswiderstand wieder, der mit 73,6 k Ω bzw. 50,48 k Ω deutlich niedriger ist, im Vergleich zu den übrigen Messungen in MS (Tab.11), die im Durchschnitt einen Polarisationswiderstand von 466,4 k Ω aufweisen. Der Polarisationswiderstand der Legierungsprobe 1 ist mit durchschnittlich 231,2 k Ω nur geringfügig niedriger im Vergleich zu den 289,6 k Ω der Probe 2.

Der Verlauf der Messkurven gemessen in NaCl ist gut reproduzierbar, unabhängig vom Ort der Messung auf der Probe (Abb.37b). Mit durchschnittlich 395,2 k Ω ist der Polarisationswiderstand der Probe 1 um mehr als 100 k Ω höher, im Vergleich zur Probe 2 mit 254,08 k Ω .

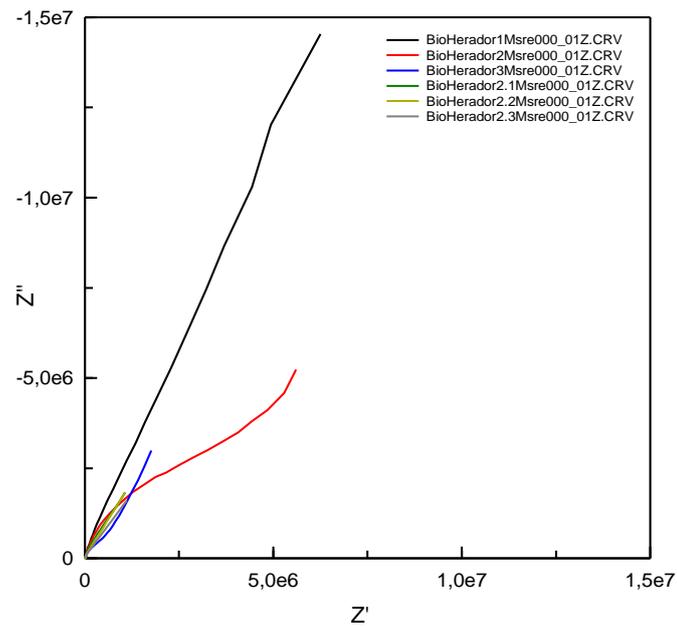


Abb. 37a: Impedanzspektren von BioHerador N[®] in Kontakt in Kontakt mit MS (Nyquist-Plot)

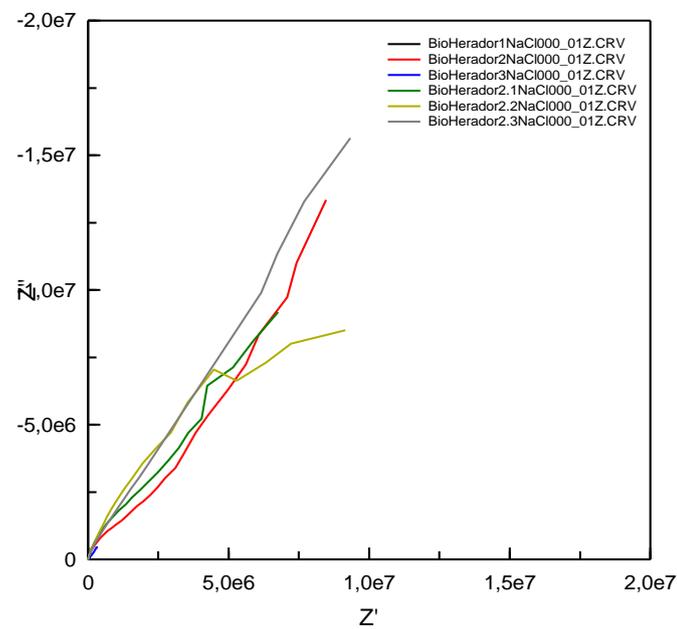


Abb.37b: Impedanzspektren von BioHerador N[®] in Kontakt mit NaCl (Nyquist-Plot)

Das in Abbildung 38 gezeigte Ersatzschaltbild spiegelt den Kurvenverlauf von BioHerador N[®] am besten wieder. Der daraus errechnete Lösungswiderstand R1 liegt bei den Messungen in MS im Durchschnitt bei 46,74 Ω und gemessen in NaCl bei durchschnittlich 32,43 Ω . R2 entspricht im Schaltbild den Polarisationswiderstand R_p.

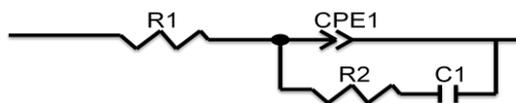


Abb. 38: Ersatzschaltbild von BioHerador N[®]

Messfleck	Polarisationswiderstand R _p [k Ω]	Messfleck	Polarisationswiderstand R _p [k Ω]
BH1MS	568,80	BH1NaCl	344,80
BH2MS	74,32	BH2NaCl	616,80
BH3MS	50,48	BH3NaCl	224,00
BH2.1MS	249,60	BH2.1NaCl	290,40
BH2.2MS	466,40	BH2.2NaCl	182,40
BH2.3MS	160,00	BH2.3NaCl	289,60

Tab. 11: Zusammenfassung der Polarisationswiderstände ermittelt durch Impedanzspektroskopie von BioHerador N[®]

5.4.3 zyklische Voltammetrie

5.4.3.1 Short range cyclic voltammetry: (Potentialbereich \pm 500 mV)

Der Verlauf der Messkurven von BioHerador N[®] ist unabhängig vom verwendeten Elektrolyten gut reproduzierbar (Abb.39). Im ersten Zyklus befinden sich alle Nullstrompotentiale im positiven Polarisationsbereich. Die $E_{I=0}$ Werte unterliegen bei den Messungen in MS größeren Schwankungen als bei den Messungen in NaCl. Der Messkurvenverlauf ist bei allen I-E Kurven weitgehend einheitlich. Es sind keine Unterschiede in Bezug auf den Messort zu erkennen, jedoch weichen die Ergebnisse der Probenkörper von einander ab. So liegen bei der Messung in MS die $E_{I=0}$ Werte der Probe 1 im Durchschnitt um 0,028 V niedriger, bei der Messung in NaCl um 0,014 V höher im Vergleich zur Probe 2. Der passive Bereich der Kurven ist bei den Messungen in MS größer, der Anstieg der Stromstärke langsamer als bei den Messungen in NaCl.

Im Vergleich zum ersten Zyklus sind im zehnten Zyklus bei den Messungen in MS auf der Legierungsprobe 1 die $E_{I=0}$ Werte nahezu unverändert. Auf der Legierungsprobe 2 haben sich die Nullstrompotentiale im Durchschnitt um 0,046 V anodisch verschoben. Es ist weiterhin ein deutlicher passiver Bereich erkennbar, auch wenn der Anstieg der Kurven nun steiler ist. Auch bei den Messungen in NaCl sind die Nullstrompotentiale weitgehend konstant geblieben oder leicht anodisch verschoben im Vergleich zum ersten Zyklus. Einzig auf der Probe 2 die zweite Messung fällt bei der Betrachtung auf, dass sich bei dieser Messung der $E_{I=0}$ Wert in kathodischer Richtung verschoben hat. Auch bei den Kurven gemessen in NaCl steigt die Stromstärke nur langsam an, jedoch ist der passive Bereich nicht eindeutig abgrenzbar. Die Austauschstromdichte I_0 ist unabhängig vom verwendeten Elektrolyten vom ersten zum zehnten Messzyklus konstant (Abb.41) Die Durchschnitts I_0 -Werte der Messungen in MS ($1,69E-7$ A/cm²) sind mit denen der Messung in NaCl ($1,55E-7$ A/cm²) fast identisch. Auffällig ist, dass bei den Messungen BH1NaCl und BH3NaCl die Kurven stark ausschlagen, was auf eine sehr aktive Oberfläche hindeutet. In Abbildung 40 werden die Streuungen der $E_{I=0}$ Werte über die gesamten zehn Messzyklen sichtbar. Am geringsten sind die Abweichungen der Nullstrompotentiale bei der Legierungsprobe 1 gemessen in MS. Bei der Legierungsprobe 2 sind die $E_{I=0}$ Werte erhöht und die Streuungen während der Messzyklen größer. Bei den Messungen in NaCl sind bis auf die Messungen BH3NaCl und BH2.3NaCl alle $E_{I=0}$ Werte sehr ähnlich, die Messstreuungen sind gering. Die Messung BH3NaCl hat zwar eine geringe Streuung, jedoch liegen die Werte im Allgemeinen leicht über dem Durchschnitt. Bei der Messung BH2.3NaCl ist die Streuung größer, die Nullstrompotentiale im kathodischen Polarisationsbereich. Des Weiteren kann man an Abbildung 39 erkennen, dass während der Messung bei BH2.3NaCl die Nullstrompotentiale immer kathodischer werden. Bei den anderen Messungen gemessen in NaCl sind, wie auch bei den Messungen in MS, die Anfangs- und Endpotentiale nahezu gleich. Gemessen in NaCl steigt der Polarisationswiderstand um 23 k Ω von 59,04 k Ω im ersten Messzyklus auf 81,76 k Ω im Zehnten. Bei den Messungen in MS steigt er um 6,64 k Ω von 83,84 k Ω im Ersten auf 90,48 k Ω im zehnten Messdurchlauf.

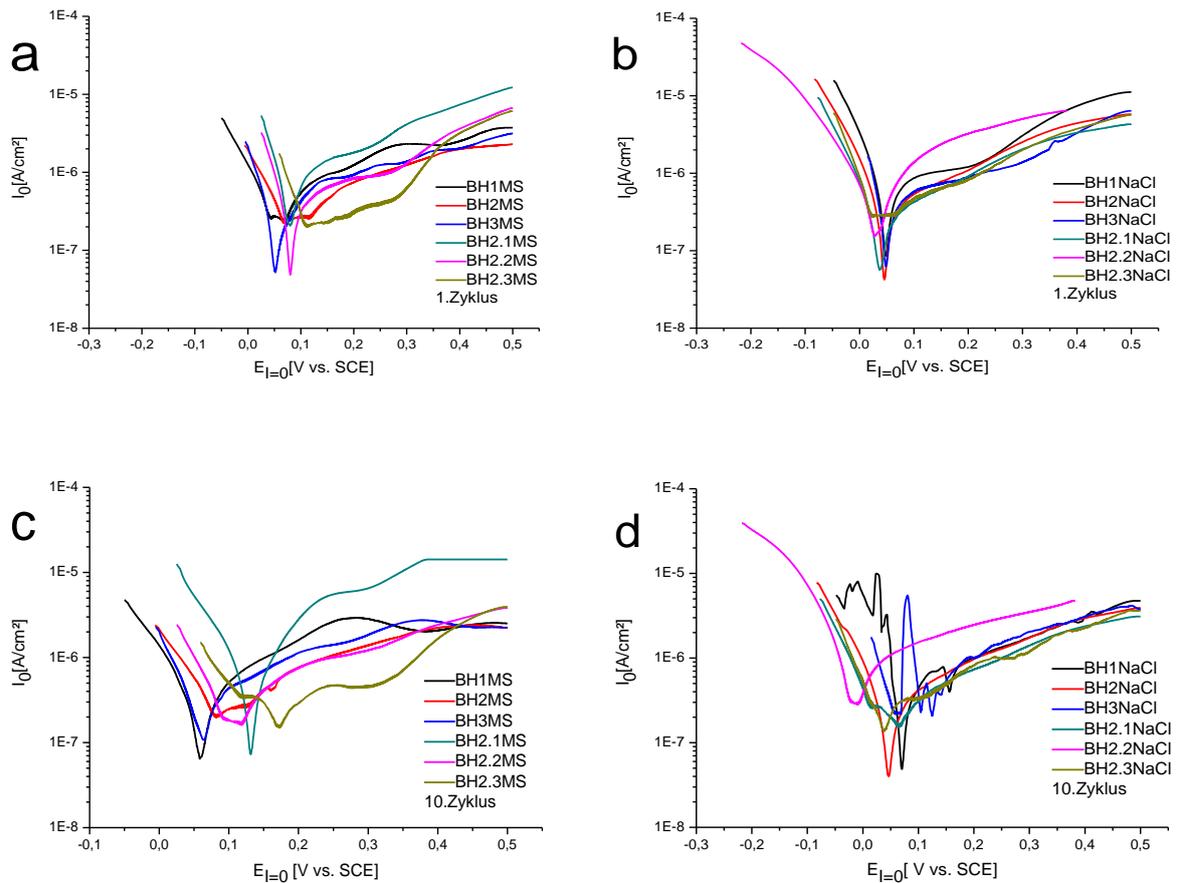


Abb. 39: geglättete Messkurven Short range cyclic voltammetry von BioHerador N[®]

a) Messdurchlauf 1, alle Messflecken in Kontakt mit MS

c) Messdurchlauf 10, alle Messflecken in Kontakt mit MS

b) Messdurchlauf 1, alle Messflecken in Kontakt mit NaCl

d) Messdurchlauf 10, alle Messflecken in Kontakt mit NaCl

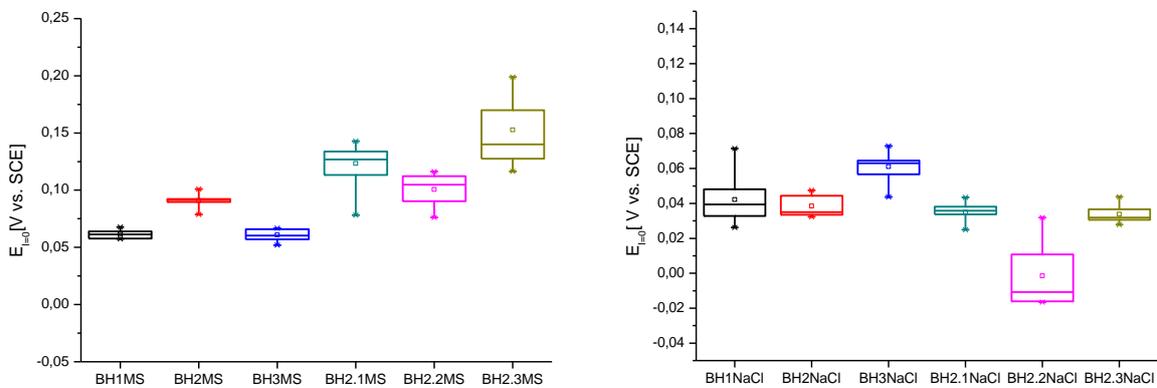


Abb. 40: Nullstrompotentiale erster bis zehnter Zyklus Short range cyclic voltammetry von BioHerador N[®], links in Kontakt mit MS, rechts in Kontakt mit NaCl

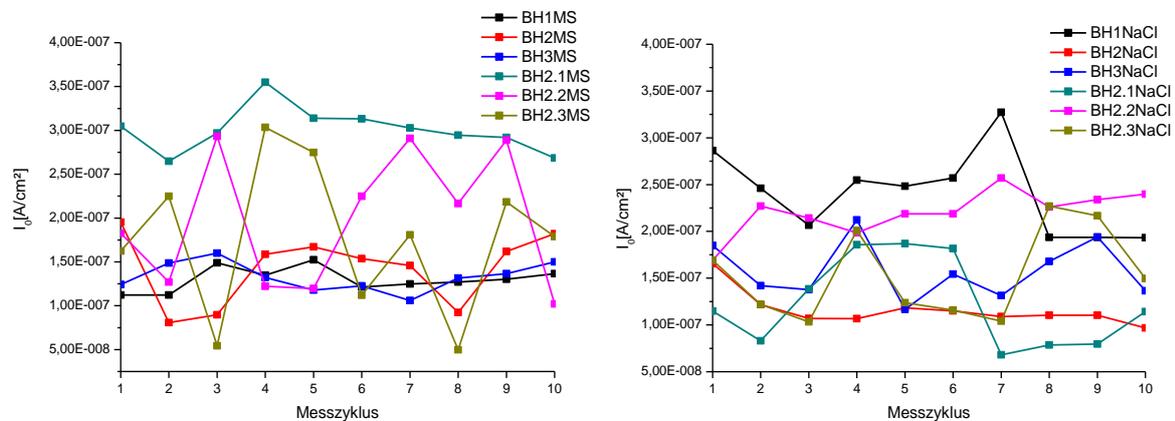


Abb. 41: Austauschstromdichte I_0 vom ersten bis zum letzten Zyklus Short range cyclic voltammetry von BioHerador N[®], links in Kontakt mit MS, rechts in Kontakt mit NaCl

5.4.3.2 Long range cyclic Voltammetry: (Potentialbereich ± 1 V)

Die Messungen der großen Zyklen im Bereich von -1 V bis $+1$ V sind bei der Verwendung von MS sehr gut reproduzierbar (Abb.42). Die $E_{I=0}$ Werte sind nahezu identisch, mit Ausnahme von Messfleck BH2.1MS, wo der $E_{I=0}$ Wert deutlich anodischer liegt, sich aber bis zum Ende der Messung den anderen Messzyklen anpasst. Im Verlauf der Kurven sind im Bereich von $-0,2$ V bis $0,8$ V ein negativer Anstieg und somit ein deutlich passives Verhalten zu erkennen. Auch die Messungen in NaCl sind bis auf die Messzyklen von BH1NaCl und BH3NaCl ähnlich. Allerdings sind die Kurven unregelmäßiger. Es lässt sich, wie auch bei den Messungen in MS, ein ausgedehnter passiver Bereich von $0,2$ V bis $0,8$ V erkennen. Die Nullstrompotentiale verändern sich unabhängig vom verwendeten Elektrolyten im Verlauf der Messung kaum (Abb. 43), liegen gemessen in MS jedoch kathodischer im Vergleich zu den Messungen in NaCl. Während die Austauschstromdichte gemessen in NaCl konstant bleibt, steigt sie gemessen in MS innerhalb der ersten drei Zyklen. Auf Messfleck BH2.1MS steigt die Stromstärke erst ab dem vierten Messzyklus und nähert sich zum fünften Messdurchlauf den anderen Kurven an (Abb.44). Während der Polarisationswiderstand gemessen in MS von durchschnittlich $0,92$ k Ω auf $0,11$ k Ω absinkt, steigt er bei den Messungen in NaCl von durchschnittlich $1,67$ k Ω auf $9,44$ k Ω .

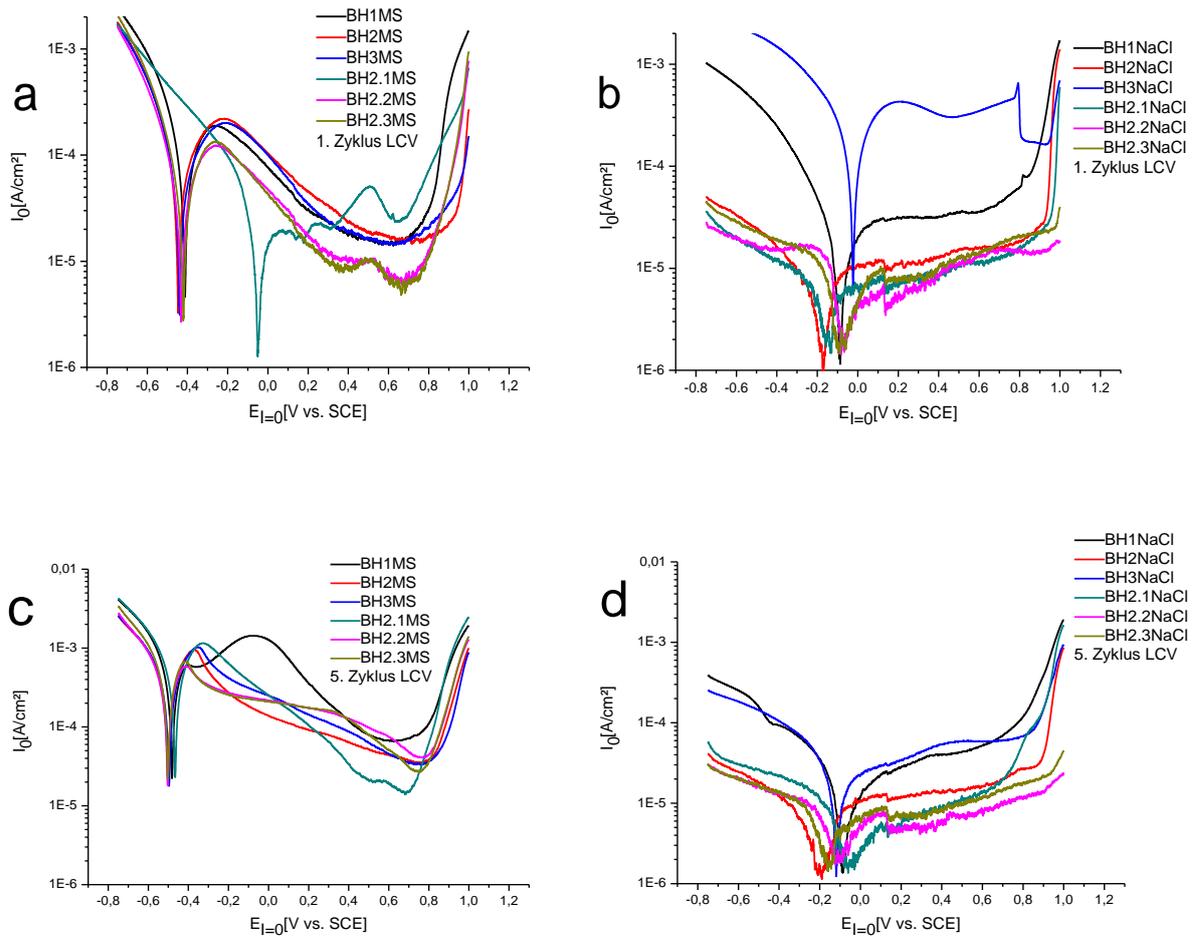


Abb. 42: geglättete Messkurven Long range cyclic voltammetry von BioHerador N[®]

a) 1.Messdurchlauf in Kontakt mit MS

b) 1.Messdurchlauf in Kontakt mit NaCl

c) 5.Messdurchlauf in Kontakt mit MS

d) 5.Messdurchlauf in Kontakt mit NaCl

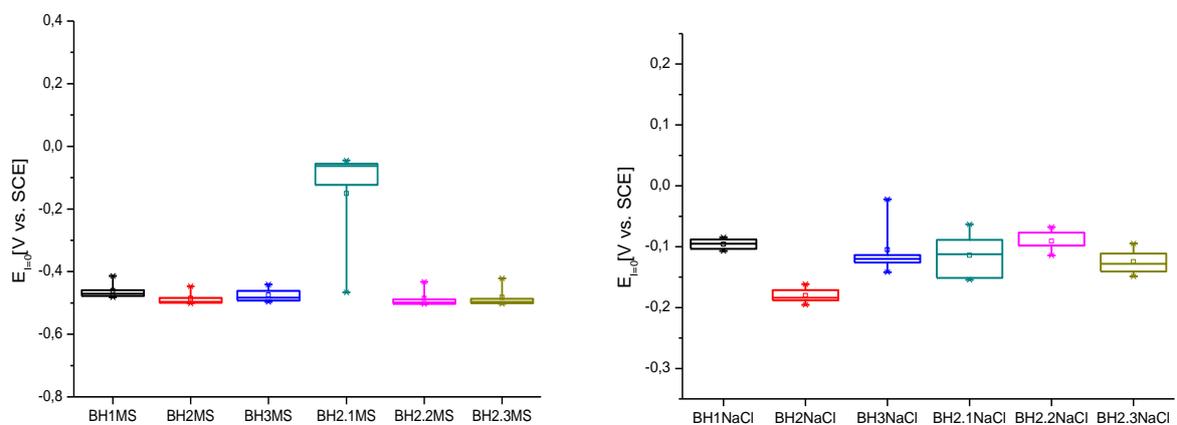


Abb. 43: Nullstrompotentiale vom 1.-5. Zyklus Long range cyclic voltammetry von BioHerador N[®], links in Kontakt mit MS und rechts in Kontakt mit NaCl

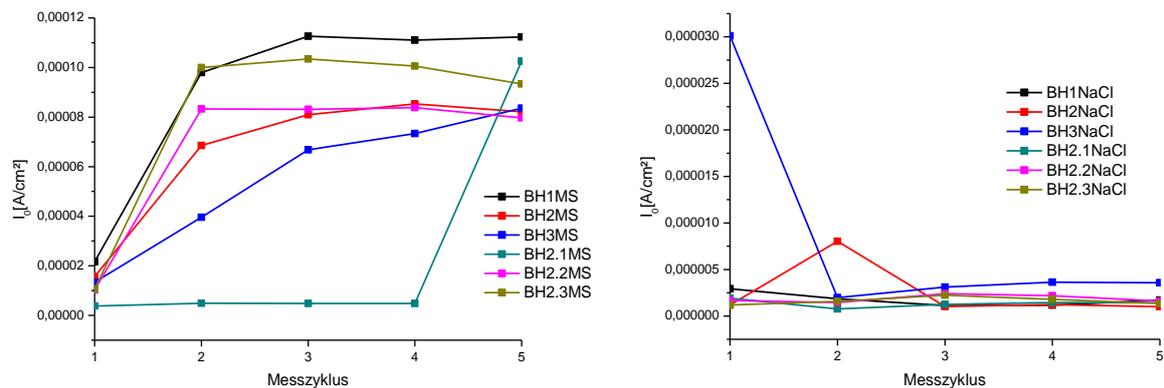


Abb. 44: Austauschstromdichte I_0 1.-5. Zyklus Long range cyclic voltammetry von BioHerador N[®], links in Kontakt mit MS und rechts in Kontakt mit NaCl

5.4.4 REM/ EDX

Der Goldanteil ist nach Politur der Oberfläche um 3 at% geringer als die vom Hersteller angegebenen 83,05 at%. Der Platinanteil ist mit 12,08 at% 1 at% höher auf der polierten Oberfläche im Vergleich zu den Herstellerangaben. Ansonsten stimmen die ermittelten Werte gut überein (Abb.45). Unabhängig vom verwendeten Elektrolyt sind die Oberflächen nach elektrochemischer Belastung gleich. Der Goldanteil ist im Vergleich zur polierten Oberfläche um ca. 2 at% gestiegen, der Platinanteil um 1 at% gesunken. Alle anderen Werte stimmen mit denen der polierten Oberfläche überein. Auf den REM Aufnahmen sind die Oberflächenveränderungen nach elektrochemischer Belastung unabhängig vom verwendeten Elektrolyten sichtbar (Abb.46).

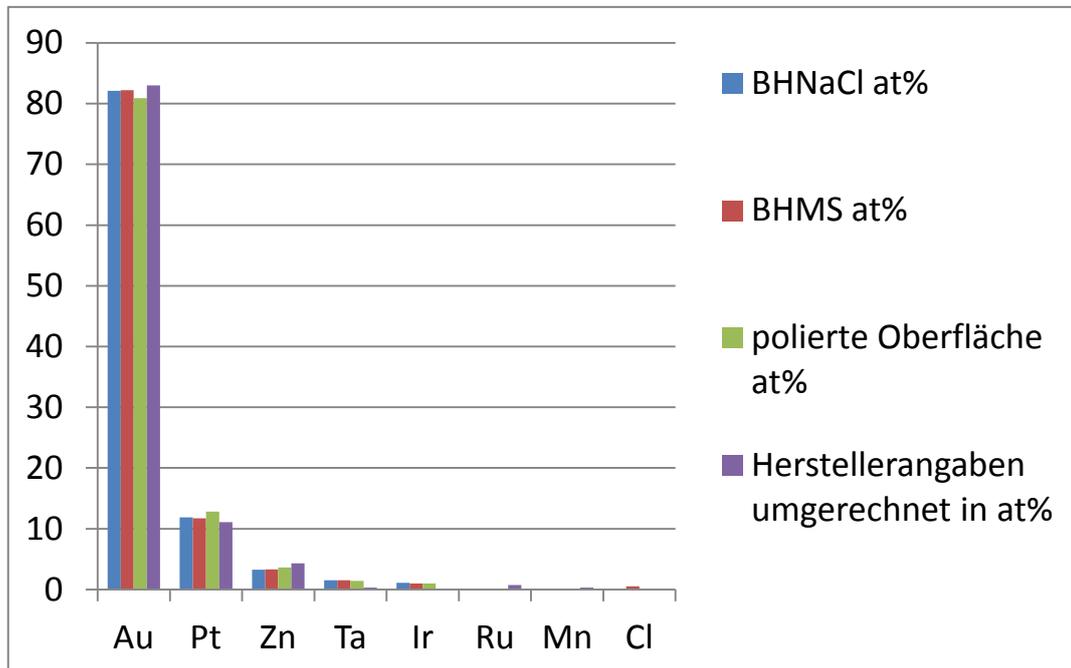


Abb. 45: Zusammensetzung von BioHerador N[®] ermittelt durch EDX-Messung

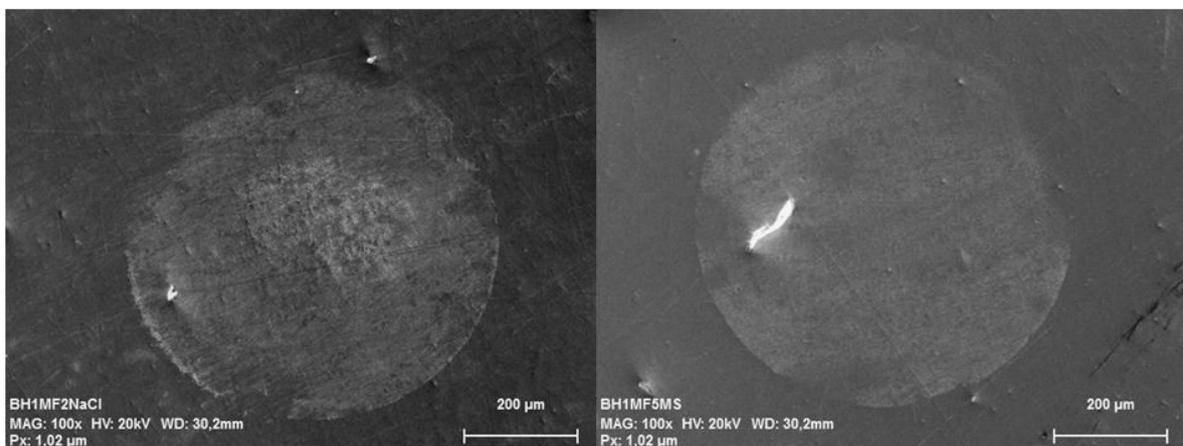


Abb. 46: REM Aufnahmen von BioHerador N[®] Probe 1 mit 200 fache Vergrößerung, links Messfleck 2 gemessen in NaCl, rechts Messfleck 2 gemessen in MS

5.5 Au-Pd-Legierung (Olympia®)

5.5.1. Ruhepotential

Alle ermittelten Ruhepotentiale von Olympia® liegen unabhängig von dem verwendeten Elektrolyten im positiven Polarisationsbereich. Die Ergebnisse gemessen in MS sind mit 0,255 V im Durchschnitt deutlich anodischer im Vergleich zu den Messungen in NaCl (0,178 V).

Messfleck	OCP nach 60min in V vs. SCE	Messfleck	OCP nach 60min in V vs. SCE
O1MS	0,265	O1NaCl	0,135
O2MS	0,271	O2NaCl	0,175
O3MS	0,196	O3NaCl	0,19
O2.1MS	0,261	O2.1NaCl	0,166
O2.2MS	0,274	O2.2NaCl	0,211
O2.3MS	0,265	O2.3NaCl	0,191
Mittelwert	0,255	Mittelwert	0,178
Stabw.:	0,029	Stabw.:	0,026

Tab. 12: Ruhepotential (OCP) von Olympia® pro Messfleck nach 60 min

5.5.2. Impedanzmessung

Alle Kurven verlaufen linear, unterscheiden sich jedoch im Anstieg. Die Ausnahme bildet Messfleck O2.2MS, wo sich nach anfänglich steilem Anstieg der Kurvenverlauf abflacht (Abb.47a). Den steilsten Anstieg weist die Messkurve auf Messfleck O3MS auf, welcher mit 474,4 kΩ auch den höchsten Polarisationswiderstand von allen Olympia® - Messungen aufweist. Den geringsten Anstieg und daraus resultierend den kleinsten Polarisationswiderstand mit 16,08 kΩ wird auf Messfleck O2.1MS ermittelt. Im Durchschnitt ist gemessen in MS der Polarisationswiderstand der Probe 1 mit 201,84 kΩ fast dreimal höher im Vergleich zu den durchschnittlich 73,12 kΩ der Probe 2 (Tab.13).

Die Kurven gemessen in NaCl verlaufen einheitlich. Alle Kurven besitzen einen linearen Anstieg (Abb.47b). Der Polarisationswiderstand der Probe 1 ist mit 76,4 kΩ beinahe doppelt so hoch, im Vergleich zu den 37,92 kΩ der Probe 2 (Tab.13). Insgesamt ist der Polarisationswiderstand gemessen in MS mit durchschnittlich 137,44 kΩ mehr als

doppelt so groß im Vergleich zu den im Durchschnitt ermittelten 57,12 k Ω gemessen in NaCl.

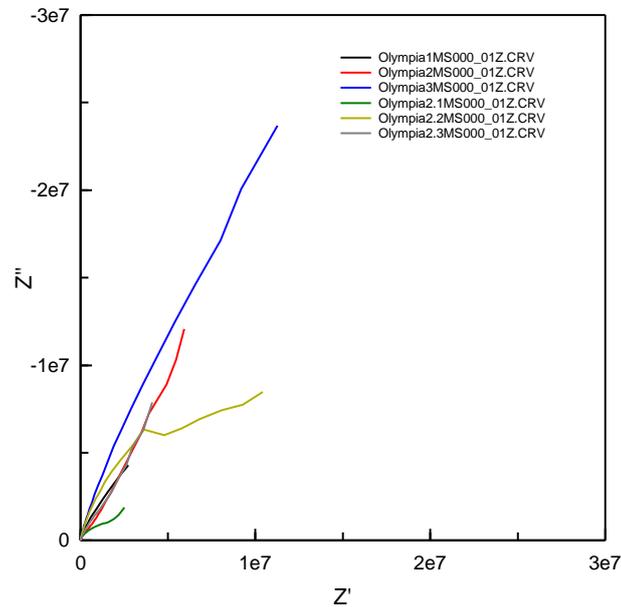


Abb. 47a: Impedanzspektren von Olympia® in Kontakt in Kontakt mit MS (Nyquist-Plot)

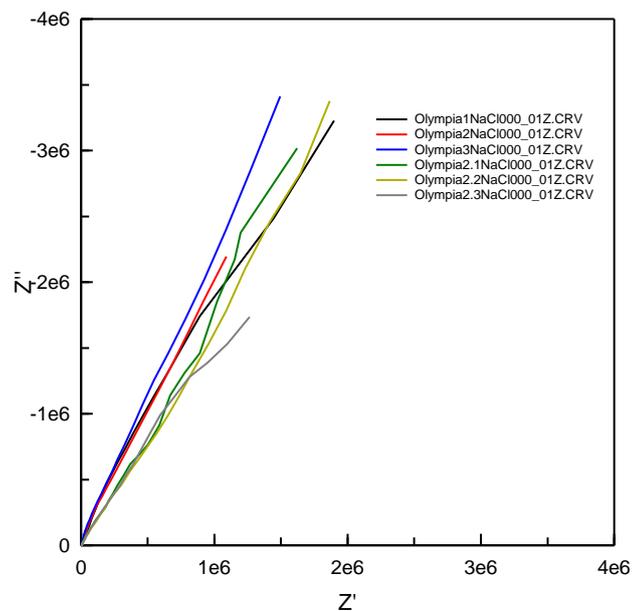


Abb.47b: Impedanzspektren von Olympia® in Kontakt mit NaCl (Nyquist-Plot)

Alle Impedanzmessungen von Olympia[®] können mit dem gleichen Ersatzschaltbild (Abb.48) beschrieben werden. Der daraus errechnete Widerstand des Elektrolyten (entspricht im Schaltbild R1) gemessen in MS liegt im Durchschnitt bei 48,95 Ω und bei den NaCl-Messungen bei 34,05 Ω . R2 spiegelt im Schaltbild den Polarisationswiderstand R_p wieder.

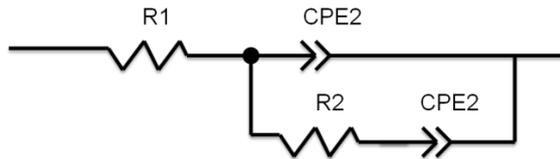


Abb. 48: Ersatzschaltbild von Olympia[®]

Messfleck	Polarisationswiderstand R_p [$k\Omega$]	Messfleck	Polarisationswiderstand R_p [$k\Omega$]
O1MS	91,20	O1NaCl	134,40
O2MS	40,00	O2NaCl	52,72
O3MS	474,40	O3NaCl	42,24
O2.1MS	16,08	O2.1NaCl	16,48
O2.2MS	160,80	O2.2NaCl	65,04
O2.3MS	42,64	O2.3NaCl	32,24

Tabelle 13: Zusammenfassung der Polarisationswiderstände ermittelt durch Impedanzspektroskopie von Olympia[®]

5.5.3 zyklische Voltammetrie

5.5.3.1 Short range cyclic voltammetry: (Polarisationsbereich ± 500 mV)

Der Verlauf der Messkurven der goldreduzierten Legierung Olympia[®] ist unabhängig vom Messort sehr gut reproduzierbar (Abb.49). Die Nullstrompotentiale sind sowohl bei den Messungen in MS, als auch in NaCl stabil im anodischen Bereich. Auch im Verlauf der Messungen verändern sich die Nulldurchläufe kaum (Abb.50), bei den Messungen in MS im Durchschnitt von 0,1 V im ersten Zyklus auf 0,12 V im Zehnten, gemessen in NaCl von 0,027 V im Ersten auf 0,21 V im zehnten Messdurchlauf. Die Stromstärken sind im Verlauf der Messung ebenfalls konstant (Abb.51). Unter Verwendung von MS ändert sich die Stromstärke von 9,39E-08 A/cm² auf 1,20E-07 A/cm², gemessen in NaCl von 2,45E-07 A/cm² auf 3,13E-07 A/cm² (Abb.51). Die Polarisationswiderstände bleiben

sowohl gemessen in NaCl, als auch in MS stabil, bzw. steigen leicht an (in NaCl von 39,68 k Ω auf 39,76 k Ω und in MS von 126,8 k Ω auf 141,6 k Ω von ersten zum zehnten Messzyklus).

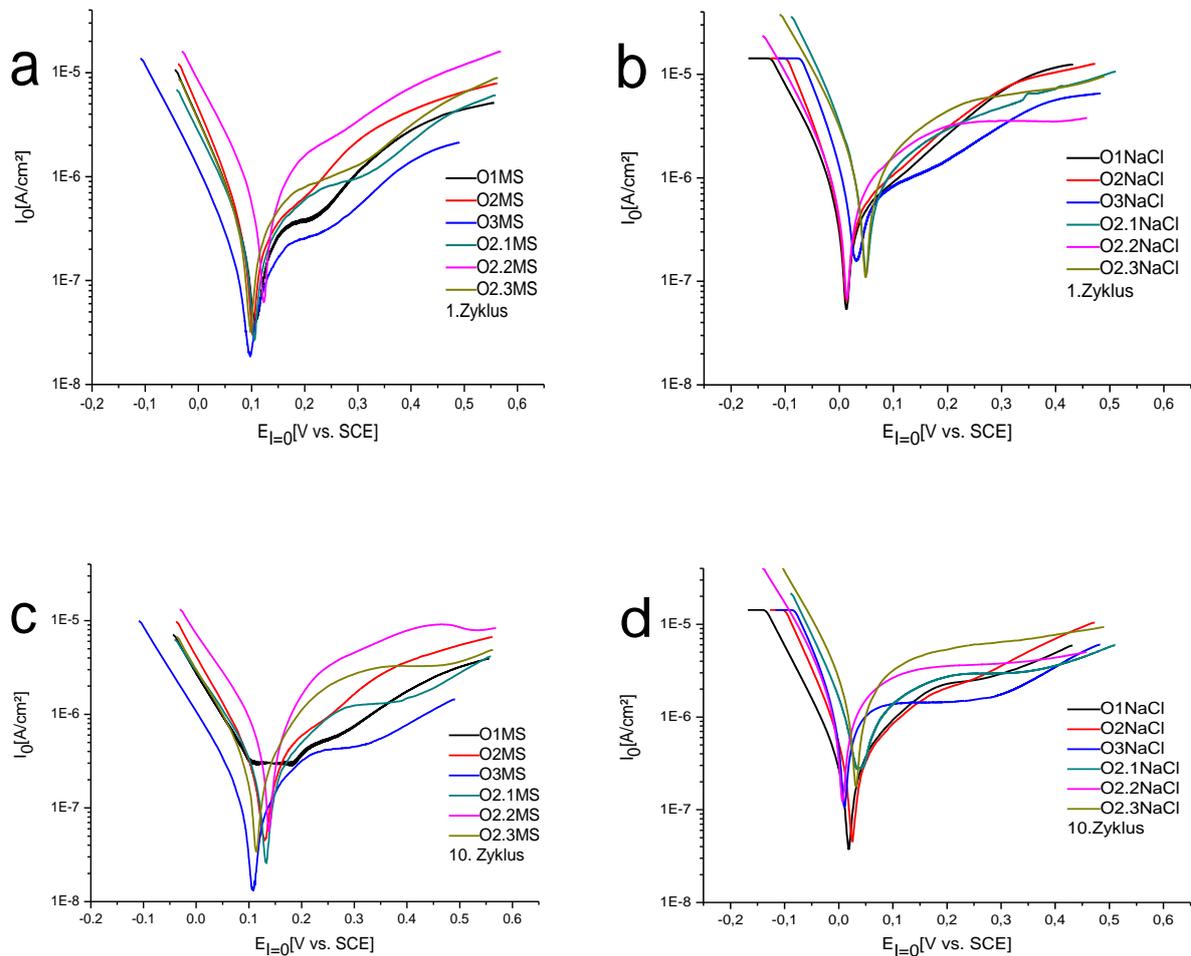


Abb. 49: geglättete Messkurven Short range cyclic voltammetry von Olympia[®]

a) Messdurchlauf 1, alle Messflecken in Kontakt mit MS

c) Messdurchlauf 10, alle Messflecken in Kontakt mit MS

b) Messdurchlauf 1, alle Messflecken in Kontakt mit NaCl

d) Messdurchlauf 10, alle Messflecken in Kontakt mit NaCl

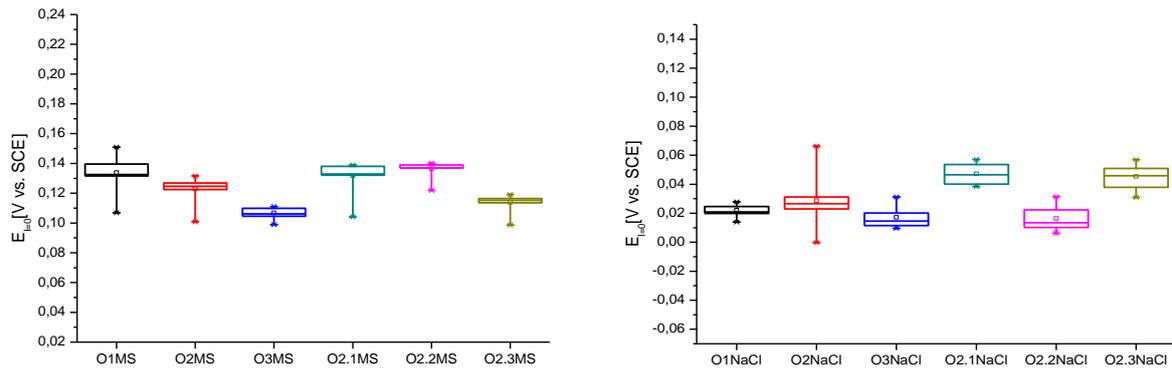


Abb. 50: Nullstrompotentiale erster bis zehnter Zyklus Short range cyclic voltammetry von Olympia[®], links in Kontakt mit MS, rechts in Kontakt mit NaCl

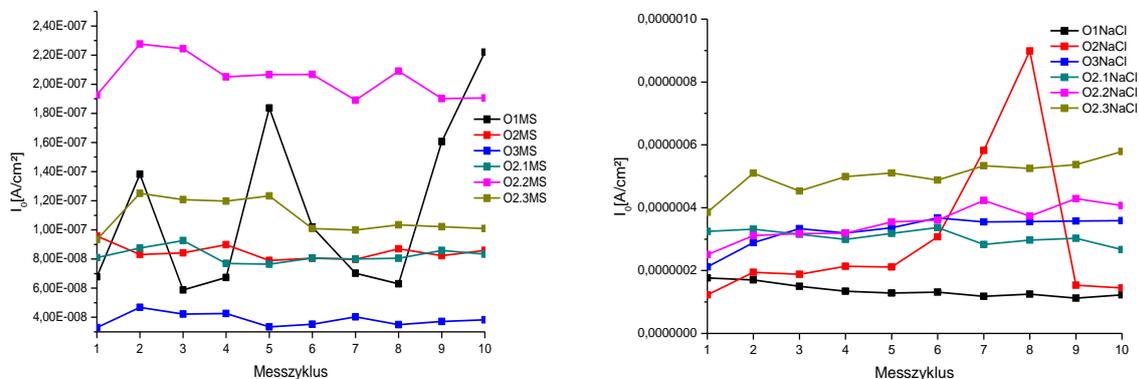


Abb. 51: Austauschstromdichte I_0 vom ersten bis zum letzten Zyklus Short range cyclic voltammetry von Olympia[®], links in Kontakt mit MS, rechts in Kontakt mit NaCl

5.5.3.2 Long range cyclic voltammetry: (Polarisationsbereich ± 1 V)

Der Verlauf der Messkurven unter Verwendung von MS und NaCl ist gut reproduzierbar (Abb.52). Die Nullstromdurchläufe sind konstant innerhalb einer Probe, unterscheiden sich jedoch zu dem anderen Probenkörper (Abb.53). Die $E_{I=0}$ Werte liegen unter Verwendung von MS mit durchschnittlich $-0,39$ V im ersten bzw. $-0,43$ V im fünften Zyklus wesentlich kathodischer im Vergleich zu den Messungen in NaCl mit im Durchschnitt $-0,11$ V im ersten bzw. $-0,12$ V im fünften Messdurchlauf. Während bei den Messungen in MS die Stromstärke im Durchschnitt um eine Zehnerpotenz steigt von $3,98E-06$ A/cm² auf $2,23E-05$ A/cm², bleibt die Stromstärke unter Verwendung von NaCl weitgehend stabil mit anfangs $4,20E-06$ A/cm² auf $3,65E-06$ A/cm² (Abb.54). Auffällig bei der Messung in MS ist, dass auf der Legierungsprobe 1 die Stromstärken

bei gleichem Ausgangswert wesentlich stärker ansteigen, im Vergleich zur Legierungsprobe 2.

Je nach verwendeten Elektrolyten ändert sich der Polarisationswiderstand. Während er gemessen in NaCl im Verlauf der Messung ansteigt von 4,84 k Ω auf 6,86 k Ω , sinkt der Polarisationswiderstand unter Verwendung von MS von anfangs 3,70 k Ω auf 0,56 k Ω .

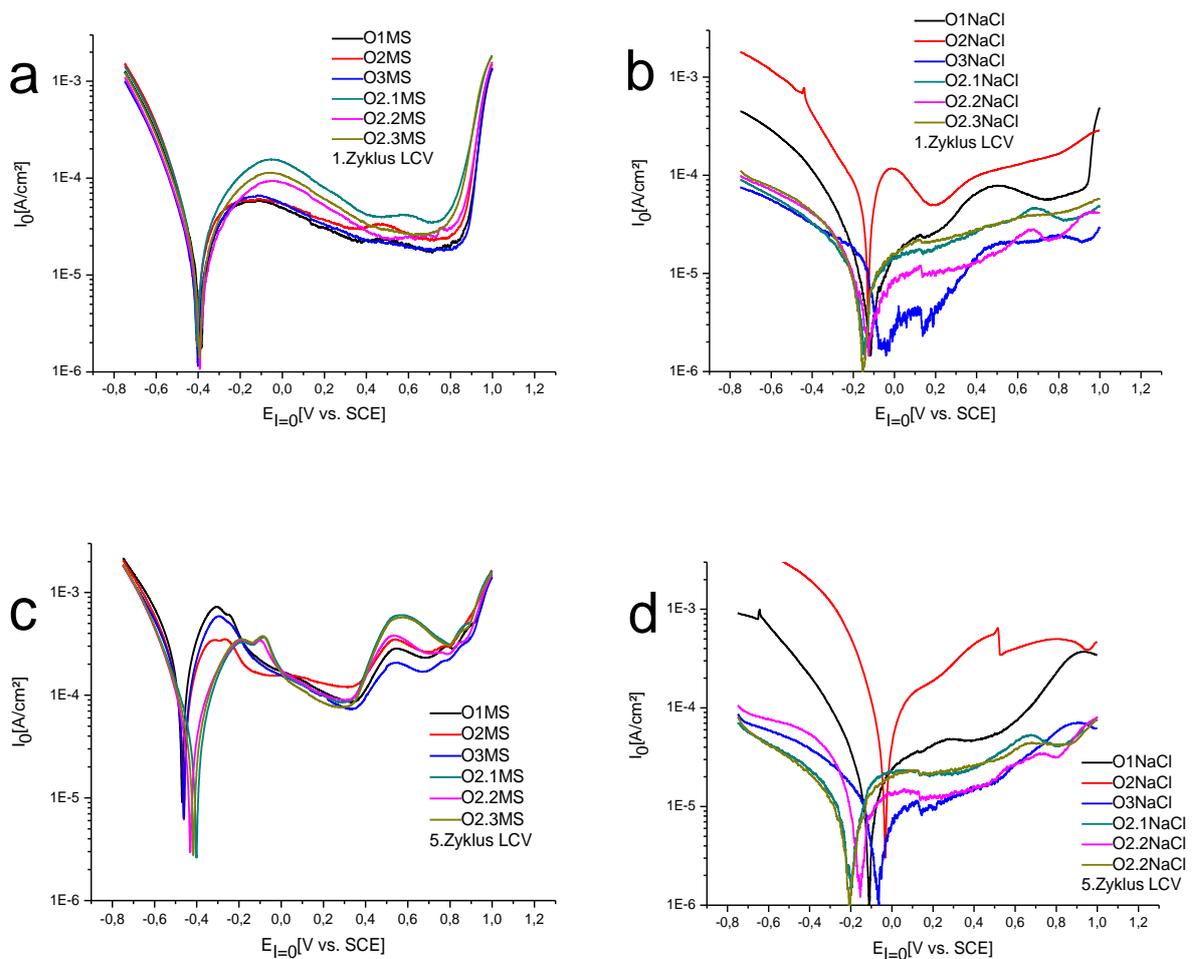


Abb. 52: geglättete Messkurven Long range cyclic voltammetry (LCV) von Olympia[®]

a) 1.Messdurchlauf in Kontakt mit MS

b) 1.Messdurchlauf in Kontakt mit NaCl

c) 5.Messdurchlauf in Kontakt mit MS

d) 5.Messdurchlauf in Kontakt mit NaCl

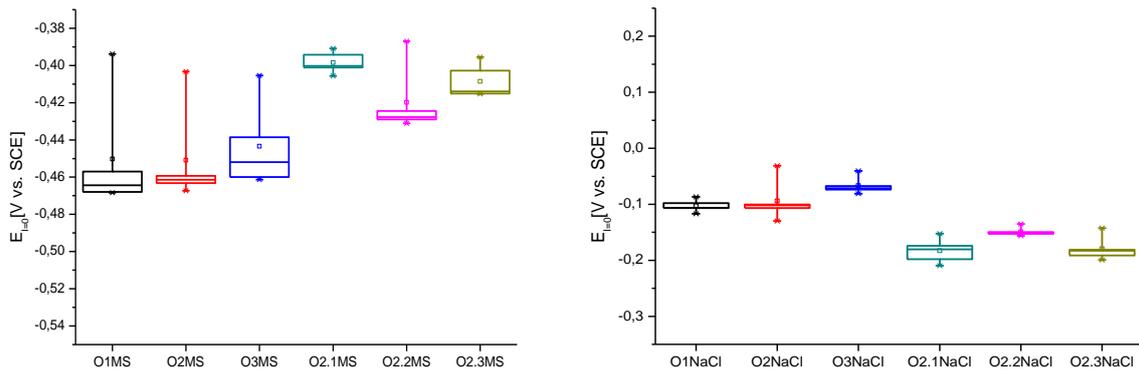


Abb. 53: Nullstrompotentiale vom 1.-5. Zyklus Long range cyclic voltammetry von Olympia[®], links in Kontakt mit MS und rechts in Kontakt mit NaCl

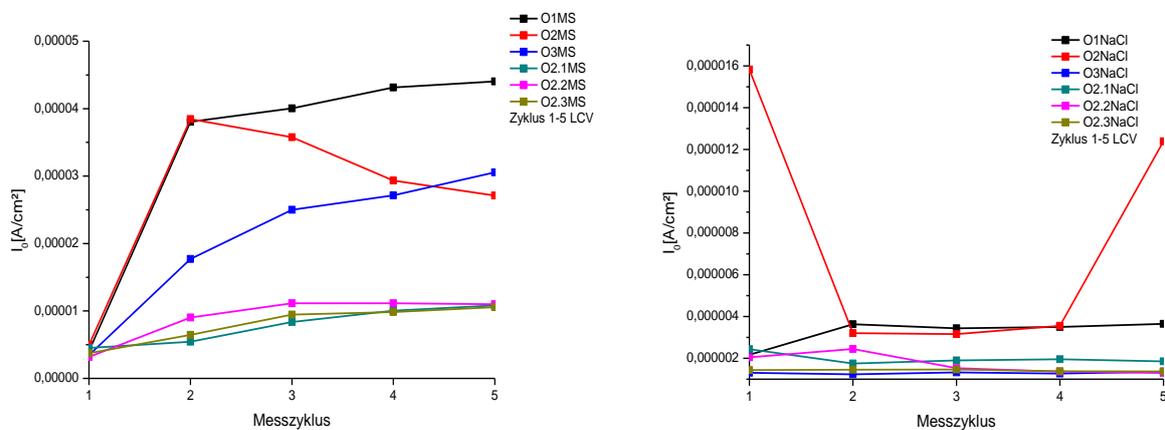


Abb. 54: Austauschstromdichte I_0 1.-5. Zyklus Long range cyclic voltammetry von Olympia[®], links in Kontakt mit MS und rechts in Kontakt mit NaCl

5.5.4 REM/ EDX

Die polierte Oberfläche unterscheidet sich von den Herstellerangaben durch einen um 4 at% höheren Goldanteil und einen 3 at% niedrigeren Palladiumanteil. Die Zusammensetzung der Oberfläche nach den Messungen in NaCl entspricht nahezu identisch der polierten Oberfläche. Der Goldanteil nach den Messungen in MS ist um 2 at% gegenüber der polierten Oberfläche gestiegen, der Palladiumanteil um 0,8 at% gesunken (Abb.55). In Abbildung 56 werden die Korngrenzen des Metallgefüges nach der elektrochemischen Oberflächenbelastung sichtbar.

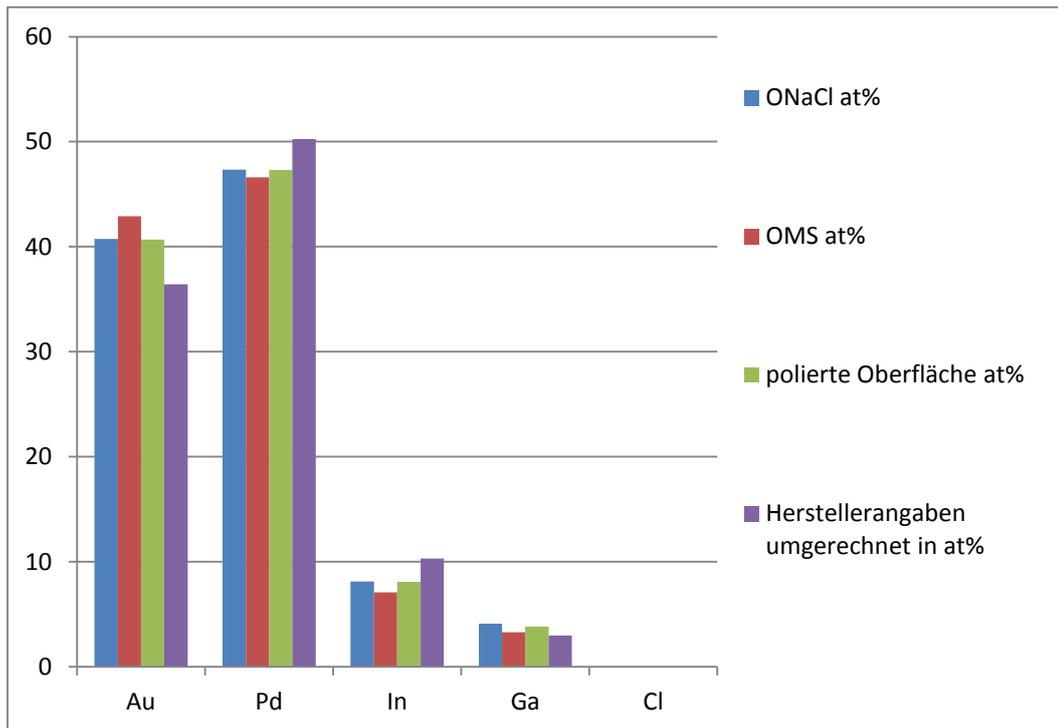


Abb. 55: Zusammensetzung von Olympia[®] ermittelt durch EDX-Messung

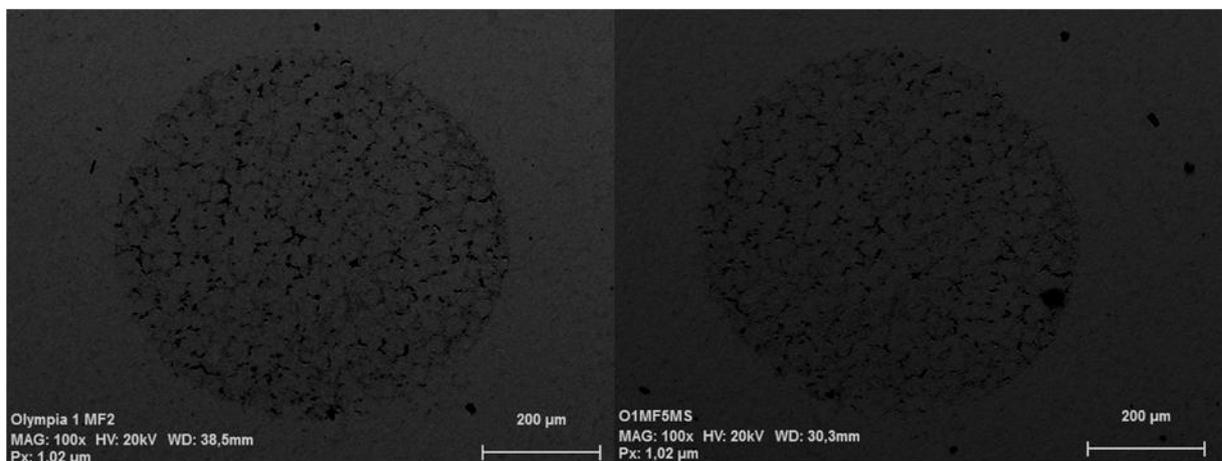


Abb. 56: REM-Aufnahmen von Olympia[®] mit 200-facher Vergrößerung auf Probe 1, links Messfleck 2 gemessen in NaCl, rechts Messfleck 2 gemessen in MS

6. Diskussion

6.1 Diskussion der Methodik

Ziel dieser Arbeit ist es, mit Hilfe eines neuen Messprotokolls reproduzierbare Bewertungen von Dentallegierungen zu ermöglichen, um deren Korrosionsstabilität möglichst präzise einschätzen zu können. In der Literatur finden sich zahlreiche elektrochemische Untersuchungen von unterschiedlich zusammengesetzten Legierungen. Die meisten Studien orientieren sich bei der Durchführung an der ISO 10271. Auf die Korrosion haben verschiedene Parameter Einfluss (Abb.57).

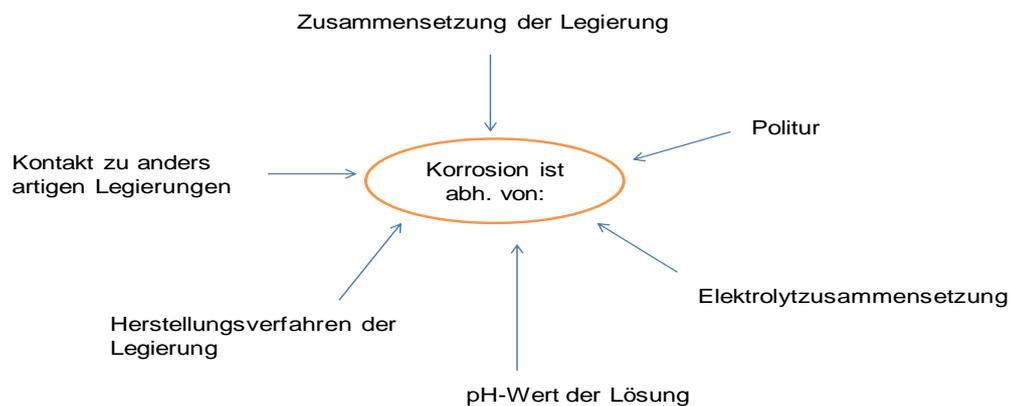


Abb. 57: schematische Darstellung möglicher Parameter, die die Korrosion beeinflussen

So haben Herstellung und Vorbehandlung der Proben großen Einfluss auf das Korrosionsverhalten und die Zelltoxizität [9,28, 31, 47, 54]. Die Zusammensetzung der Oberfläche einer Legierung kann sich verarbeitungsbedingt, wie in diesem Fall durch einen simulierten Keramikbrand, verändern [9, 22]. Diese Wärmebehandlung kann Ausscheidungen und Gefügeveränderungen provozieren. Unedle Legierungsbestandteile können beim Abkühlprozess an die Oberfläche diffundieren und sich dort anreichern und somit das Korrosionspotential entscheidend verändern. Auch die Politur hat Einfluss auf die Korrosionsneigung. Studien haben gezeigt, dass die

Oberflächenvergütung durch Polieren den Korrosionswiderstand erhöht [12, 66]. Jedoch finden sich in der Literatur unterschiedliche Polierprotokolle. Um vergleichbare Ergebnisse zu produzieren, ist ein standardisiertes reproduzierbares Polierprotokoll wünschenswert, was im Rahmen dieser Untersuchungen durch den Einsatz einer Poliermaschine erreicht wurde.

Wie die Ergebnisse aus der EDX-Analyse zeigen, stimmen die Oberflächenzusammensetzungen der polierten Proben mit den Herstellerangaben gut überein. Dennoch sind in Abhängigkeit vom Messfleck Abweichungen in der Oberflächenzusammensetzung zu beobachten, wie das Beispiel von KinPalla[®] in Abbildung 58 verdeutlicht. Diese können unter anderem auf die Wärmebehandlung im Rahmen des simulierten Keramikbrandes zurück zu führen sein [9]. Inhomogenitäten können zu unterschiedlichen Korrosionsaktivitäten führen [60]. „Dies zeigt, dass die Oberflächenzusammensetzung, worunter man die an der Legierungsoberfläche vorliegende Zusammensetzung und auch die damit verbundene Bildung von Oxidschichten versteht, auf ein und derselben Legierungsoberfläche nicht zwangsläufig einheitlich sein müssen“ [41].

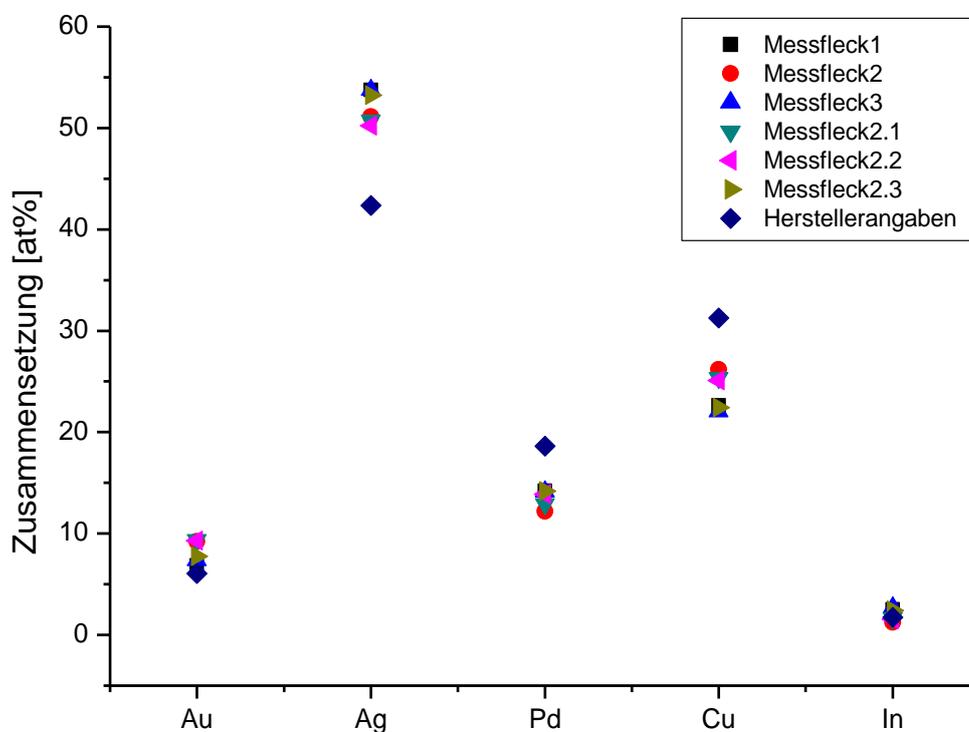


Abb. 58: Oberflächenzusammensetzung in at% von KinPalla[®] in Abhängigkeit vom Messfleck nach Politur im Vergleich zu den Herstellerangaben

Aufgrund der kleinen Messfläche des Mini-Cell-Systems können mehrere Stellen eines Prüfkörpers untersucht werden. „Stellt man in einer Grafik alle Messkurven von der Oberfläche ein und derselben Probe gegenüber, so erhält man Einblick in die Variabilität wie auch Stabilität der untersuchten Legierungsprobe [41]“.

Entscheidend für die elektrochemische Bewertung von Legierungen ist die Zusammensetzung, welche vom Hersteller häufig in Gewichtsprozent angegeben wird. Das eigentliche Mengenverhältnis der Bestandteile wird jedoch erst nach der Umrechnung in Atomprozent deutlich. So verändert sich das Verhältnis von leichten zu schweren Elementen deutlich, wie in der Tabelle 3 für die hier untersuchten Legierungen zusammengestellt zu sehen ist. Die Zusammensetzung, angegeben in Atomprozent, ist eine grundlegende Voraussetzung für das Verständnis der Korrosionsprozesse und deren Interpretation [34,41].

Da die ISO 10271 nur von einem einzigen Messzyklus ausgeht, bleibt die Frage offen, wie sich Legierungen nach mehrfacher, zyklischer, elektrochemischer Belastung verhalten. Eine mehrfache zyklische, elektrochemische Polarisation ist mit einem künstlichen Alterungsprozess vergleichbar.

Studien belegen, dass im Mund Potentiale vom 500 mV möglich sind [53]. Somit scheint es sinnvoll, Legierungen bei physiologischen möglichen Potentialen zu untersuchen. Möglicherweise verhalten sie sich im Vergleich zu den hohen Potentialen von 1000 mV, wie sie von der ISO 10271 gefordert werden, anders.

Neben der zyklischen Voltammetrie liefert die elektrochemische Impedanzspektroskopie zusätzliche Einblicke in Korrosionsprozesse und Passivierungsvorgänge [46]. Wie zuvor für die zyklischen Voltammetrie beschrieben, hängen auch im Falle der Impedanzspektroskopie die bewertbaren Prozesse von der Vorbehandlung und damit der Oberflächenbeschaffenheit der Probe ab. Da diese, wie zuvor beschrieben, von Messfleck zu Messfleck variieren kann, resultieren daraus unterschiedliche Verläufe der Impedanzspektren. Dies hat dann Einfluss auf die Wahl der zur Interpretation genutzten Ersatzschaltbilder. Aus diesen können Schlüsse darüber gezogen werden, ob die Oberfläche intakt ist, mit Poren versehen ist, oder eine Deckschicht besitzt [27]. Galo et al. haben zur Erklärung der Impedanzspektren ein einfaches Schaltbild verwendet [21]. Grundig et. al. konnten jedoch belegen, dass im Falle der hier untersuchten Legierungen unterschiedliche Schaltbilder zur Anwendung kommen müssen, um die komplexen Vorgänge an der Oberfläche erklären zu können [27].

Bei dem Vergleich der Daten der Impedanzspektroskopie mit denen der zyklischen Voltammetrie muss beachtet werden, dass bei der zyklischen Voltammetrie bereits nach dem ersten Messzyklus die Legierungsoberfläche elektrochemisch vorbelastet ist. Die so veränderte Oberflächenzusammensetzung kann zu Veränderungen der Korrosionseigenschaften führen. Diese Vermutung wird in dieser Studie bestätigt. Unabhängig von der Legierung sind die Polarisationswiderstände, die mit Hilfe der Impedanzspektroskopie ermittelt wurden, höher im Vergleich zu den Werten, die durch die zyklische Voltammetrie bestimmt wurden (Abb.59).

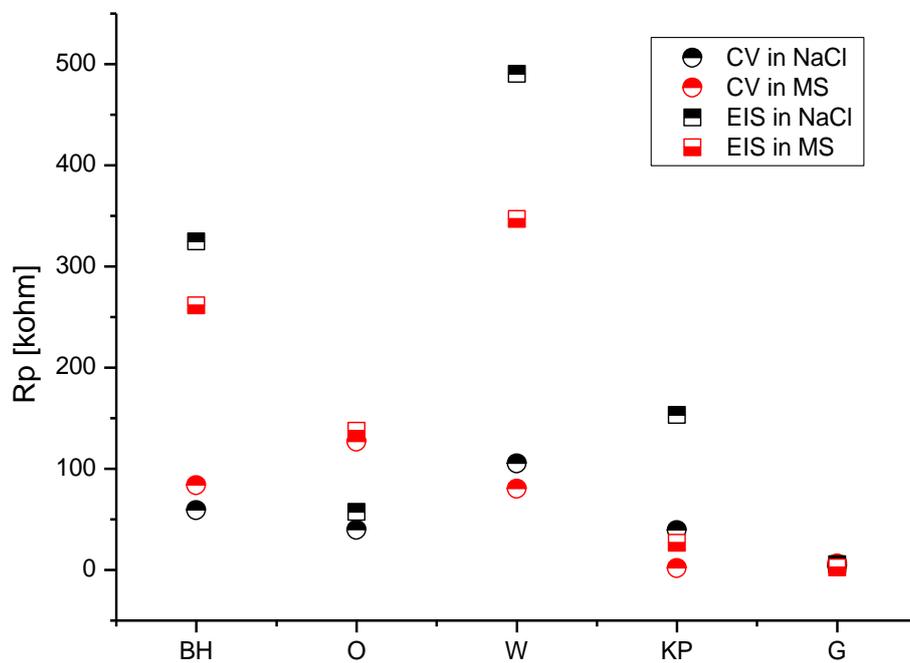


Abb. 59: Vergleich der Polarisationswiderstände ermittelt durch Impedanzspektroskopie (EIS) mit dem ersten Zyklus der Short range cyclic voltammetry (SCV) gemessen in NaCl (schwarz) und MS (rot)

Im Gegensatz zu dieser Studie hat Grundig [27] nach der zyklischen Voltammetrie die Impedanzspektroskopie durchgeführt. Wie zu erwarten war, sind in dieser Studie die Polarisationswiderstände unabhängig von der verwendeten Legierung höher (Abb.60), da auf einer polierten, elektrochemisch unbelasteten Oberfläche gemessen wurde.

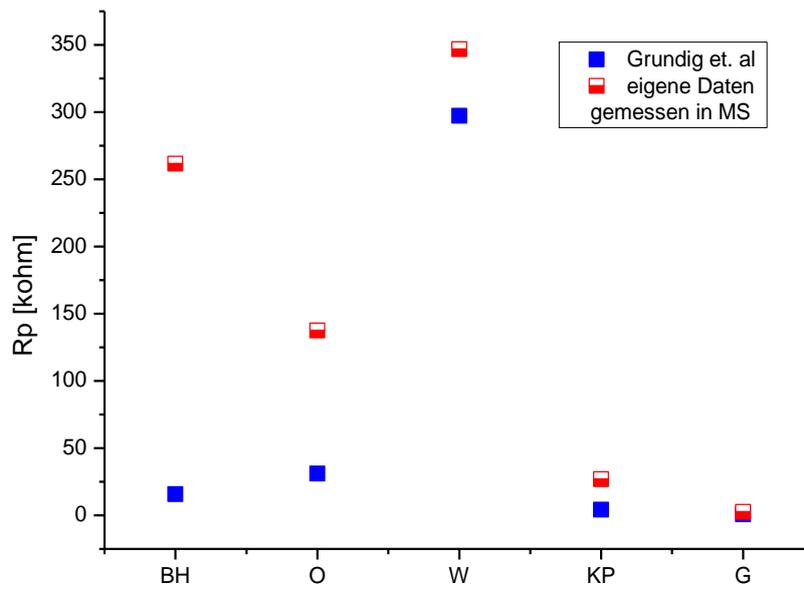


Abb. 60: Vergleich der Polarisationswiderstände ermittelt durch Impedanzspektroskopie nach zyklischer Voltammetrie (Grundig [27]) in blau und vor zyklischer Voltammetrie (eigene Daten) in rot, gemessen in MS

Diese Resultate zeigen, dass die Impedanzspektroskopie vorhersagbare, reproduzierbare Ergebnisse liefert und durch die entsprechenden Schaltbilder Einblicke auf den Aufbau möglicher Deckschichten zulässt, was detailliertere Einblicke in das Korrosionsverhalten von Dentallegierungen ermöglicht. Da bei der Impedanzspektroskopie das Gleichgewichtspotential an der Grenzfläche zwischen Material und Elektrolyt nur geringfügig ausgelenkt wird, kann diese Untersuchungsmethode als das elektrochemische Äquivalent zum klassischen Immersionstest angesehen werden. Letzterer erfährt jedoch keine kontrollierbare Stimulation.

Zunächst werden alle Legierungen erst einzeln bewertet und anschließend gegenübergestellt.

6.2 Diskussion der Ergebnisse

6.2.1 Co-Cr-Legierung (Wirobond LFC[®])

Wirobond LFC[®] ist ein klassischer Vertreter von Co-Cr-Legierungen. Diverse Studien belegen das Passivierungsverhalten der Legierung und der damit verbundenen guten Korrosionsstabilität [64, 52, 21, 36, 43, 27]. Zu diesem Ergebnis kommt auch diese Studie. Trotz mehrfacher elektrochemischer Belastung über zehn Messzyklen bei der Short range cyclic voltammetry bleibt der Korrosionswiderstand unabhängig vom pH-Wert und des Messortes konstant. Lediglich an zwei Messflecken der zweiten Probe gemessen in MS wurden erhöhte Stromstärken im Verlauf der Messung detektiert (Abb.11). Dies gibt einen Hinweis auf eine mögliche verarbeitungsbedingte Veränderung der Legierungsoberfläche, die zu einer Verringerung der Korrosionsstabilität nach „Alterung“ führt. Die anderen Kurven haben ein erkennbares Rauschen, was auf einen geringen Stromfluss schließen lässt und somit auf eine intakte Passivschicht hindeutet. Der I-E-Kurvenverlauf von Wirobond LFC[®] zeigt kein Aktiv-Passiv-Übergang, was auf eine schützende Cr-Oxidschicht schließen lässt [41]. Die großen Messzyklen mit Messpotentialen ± 1000 mV könnten bei korrosionsstabilen Legierungen wie Wirobond LFC[®] mit zehnfach höheren Stromstärken im Vergleich zu den kleinen Messzyklen, Grenzverhalten simulieren, die unter realen Mundmilieubedingungen durch z. B. Kratzen der Oberfläche durch antagonistischen Kontakt entstehen können. Das Kratzen könnte, wie auch bei hohen Potentialen bis ± 1000 mV zur Entfernung der schützenden Deckschicht führen. Diese Annahme wird in dieser Studie nicht belegt. Unabhängig von der Messdauer und dem verwendeten Elektrolyt bleiben die hier untersuchten Proben der Co-Cr-Legierung passiv, was auf eine homogene Oberfläche schließen lässt. Größere Schwankungen des Polarisationswiderstandes können auf unterschiedlich dicke Oxidschichten auf der Legierungsoberfläche deuten. Die größere Streuung der Stromstärke bei der Short range cyclic voltammetry (Abb.11) im Vergleich zur Long range cyclic voltammetry im Verlauf der Messung (Abb.14) deuten auf die Notwendigkeit hin, Messungen bei biologisch möglichen Potentialen durchzuführen. Aufgrund der hohen Potentialeinstellung von ± 1000 mV wird die Legierungsoberfläche aktiver/reaktiver wodurch kleinste Unterschiede zwischen den Messflecken egalisiert werden könnten. Dies könnte als Erklärung dienen, weshalb in dieser Studie keine Polarisationswiderstände mit Hilfe der

Long range cyclic voltammetry ermittelt werden konnte. Durch das hohe Potential kommt es zum Verrauschen der Kurven (Abb.12), was die Auswertung der gewonnenen Daten erschwert. Die Short range cyclic voltammetry könnte somit genauere, differenziertere Ergebnisse in Hinblick auf das Korrosionsverhalten produzieren. Wirobond LFC[®] hat schlussfolgernd aus den Messergebnissen eine gute Korrosionsbeständigkeit auf Grund der Bildung einer Passivschicht. Sie stellt die eigentliche elektrochemisch aktive Oberfläche, erhöht den Polarisationswiderstand und wirkt somit der Korrosion entgegen. Die Passivschicht scheint aus einer Mischoxidschicht bestehend aus Fe-Oxid, Cr-Oxid und Co-Oxid zusammengesetzt zu sein [27].

6.2.2 Cu-Al-Legierung (Gaudent S[®])

Gaudent S[®] als Vertreter von Cu-Al-Legierungen wird in der Literatur als stark korrosionsanfällig beschrieben [29, 38, 67, 27]. Zu diesem Ergebnis kommt auch diese Studie. Gaudent S[®] reagiert zu Beginn der Messungen im sauren pH-Wert stärker als im neutralen pH-Bereich, jedoch nähern sich die Stromstärken zum Ende der Messungen an (Abb.21). Somit scheint der pH-Wert von MS nur zu Beginn Einfluss auf die Stromstärke und somit die Korrosionsgeschwindigkeit zu nehmen. Die Oberfläche korrodiert bei den hohen Potentialen wesentlich stärker, als bei niedrigen Potentialen (Abb.62 / Abb.63). Die Polarisationswiderstände sowohl bei den kleinen, wie auch bei den grossen Messzyklen sinken am stärksten vom ersten zum zweiten Messdurchlauf ab (Abb.61). Danach sinken sie zwar weiter kontinuierlich, aber deutlich langsamer.

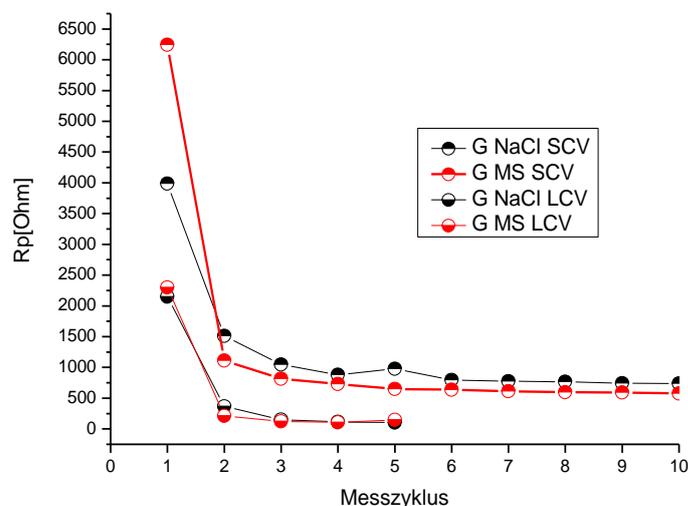


Abb. 61: Gegenüberstellung der Polarisationswiderstände von Gaudent S[®] ermittelt durch Short range cyclic voltammetry (SCV) und Long range cyclic voltammetry (LCV) gemessen in MS und NaCl im Verlauf der Messzyklen

Die Ergebnisse durch elektrochemische Untersuchungen belegen, wie schon von Wataha und Strietzel [49, 55] mit Hilfe des Immersionstest beschrieben, dass nach anfänglicher zum Teil starker Korrosion und damit auftretendem Materialverlust, dieser mit der Zeit deutlich abnimmt. Aluminium scheint besonders anfällig bei niedrigen pH-Werten zu sein, da es als erstes aus der Legierung herausgelöst wird. Die EDX Daten unterstützen diese Vermutung. Sie belegen, dass der Aluminium-Gehalt nach den Messung, unabhängig von dem Elektrolyten, stark abgenommen hat (Abb.25) Kupfer hat sich dagegen an der Oberfläche angereichert. Die Anreicherung von Kupfer nach elektrochemischer Belastung ist pH-Wert abhängig. Während Kupfer im sauren pH-Bereich in Lösung geht, bildet es im pH-neutralen Milieu eine rote Kupfer-I-Oxidschicht (Cu_2O) auf der Oberfläche aus. Dies wird durch die EDX-Analyse bestätigt. Die Kupferanreicherung ist kritisch zu bewerten. Studien belegen, dass dieses Element inflammatorisch auf das parodontale Gewebe [24] und zytotoxisch [39, 40, 51] auf Zellen wirken kann. Die Anzahl der freigesetzten Ionen spielt in Hinblick auf die Toxizität die entscheidende Rolle [24]. Die direkte Verknüpfung von Legierung und Allergiepoteential sowie auch das Auftreten sehr unterschiedlicher Empfindungen der Patienten wurde im Rahmen einer Studie von Schwickerath [45] belegt.

Das Herauslösen von unedlen Bestandteilen wie zytotoxisches Aluminium und Kupfer aus Legierungen, unabhängig von deren eigentlichen Gehalt machen deutlich, wie vielfältig die Einflussmöglichkeiten auf die Stabilität von Dentallegierungen sind [25, 57, 58, 59]. Aufgrund der Ergebnisse dieser Studie sollte Gaudent S[®] im Dentalbereich keine Anwendung mehr finden.

6.2.3 Ag-Cu-Pd-Legierung (KinPalla[®])

KinPalla[®], eine goldreduzierte Ag-Cu-Pd Legierung, wird in der Literatur als korrosionsanfällig beschrieben [41, 27, 50, 65]. Die Ergebnisse dieser Studie deuten auf eine Abhängigkeit der Korrosionsstabilität von der Potentialeinstellung und dem verwendeten Elektrolyten hin. Während KinPalla[®] bei Potentialen von ± 1000 mV unabhängig vom pH-Wert einen geringen Polarisationswiderstand aufweist (Abb.62), scheint es bei einem biologisch möglichen Potential von ± 500 mV nur unter Verwendung von MS korrosionsanfällig, wohingegen der Polarisationswiderstand im pH-neutralen Milieu gemessen in NaCl mit denen der Edelmetalllegierung Olympia[®] vergleichbar ist (Abb.63). Dies könnte, wie zuvor bei Wirobond LFC[®] beschrieben, darauf hinweisen, dass durch das hohe Messpotential von ± 1000 mV die Legierungsoberfläche so stark polarisiert wird, dass kleinste Unterschiede im elektrochemischen Verhalten unterdrückt werden. Der innerhalb der ersten drei Messzyklen zu beobachtende Anstieg der Austauschstromdichte bei der Short range cyclic voltammetry gemessen in MS (Abb.31) ist wahrscheinlich auf das Herauslösen des Kupfers und Silbers in Verbindung mit der Bildung einer Silberchloridschicht auf der Oberfläche zurückzuführen, die eine weitere Korrosion erschwert. Dies wird durch die EDX-Daten gestützt, die zeigen, dass der Anteil an Silber an der Legierungsoberfläche nach den Messungen unabhängig vom Elektrolyten stark ansteigt, wohingegen der Kupfer-Anteil um dreiviertel sinkt (Abb.35). Der pH-Wert im Mund ist im Ruhezustand neutral und liegt bei 6,8 [1], kann aber durch exogene Faktoren, wie saure Getränke oder Speisen deutlich sinken. Ein großes Problem stellt auch die Spaltkorrosion dar, wo der pH-Wert unabhängig von der restlichen Umgebung, stark abfallen kann [30]. Die Menge der freigesetzten Ionen ist bei einem pH-Wert von 2,3 am größten [45]. Dies kann in Fall von KinPalla[®] zu massiven Korrosionserscheinungen führen, wie diese Studie mit den Ergebnissen belegt. Neben der aus der Korrosion resultierenden Kupferoxidation kommt es zu einer Silberoxidation. In der Studie von Contreras et. al. wurde 2010 belegt, das Silber sogar toxischer ist, als Kupfer [15].

6.2.4 Au-Pt-Legierung (BioHerador N[®]) und Au-Pd-Legierung (Olympia[®])

Die Legierungen BioHerador N[®] und Olympia[®] sind Edelmetalllegierungen, bei denen kein Korrosionspotential, sondern nur ein so genanntes Null-Strom-Potential $E_{i=0}$ bestimmt wird. Die an dieser Stelle aus dem Polarisationswiderstand ermittelte Austauschstromdichte I_0 gibt dann Auskunft über die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung an dieser Oberfläche [41]. Zahlreiche Studien belegen die hohe Korrosionsresistenz hochedler Legierungen [5, 17, 52, 44, 27], was durch die Ergebnisse dieser Studie bestätigt wird (Abb. 62/63). Sowohl bei dem hochgoldhaltigen BioHerador N[®], als auch bei dem hochpalladiumhaltigen Olympia[®] verändern sich die Polarisationswiderstände bei der Short range cyclic voltammetry nicht oder steigen, unabhängig vom pH-Wert (Abb. 63). Die Oberflächen sind bei beiden Legierungen inaktiv. Die EDX-Analyse bestätigt das. Die Oberflächenzusammensetzung hat sich nach elektrochemischer Belastung nicht oder nur geringfügig verändert (Abb.45/Abb.55). Somit scheint bei EM-Legierung nicht die Art der Zusammensetzung, sondern der Anteil an Edelmetallen Einfluss auf die Korrosionsneigung der Legierung zu haben. Dies belegt eine Studie von Fujita [20], in der verschiedene Au-Cu-Legierungen untersucht wurden mit dem Resultat, dass nicht die Menge des stark korrodierenden Kupfers Einfluss auf den Korrosionswiderstand hat, sondern die Menge an Gold. Je mehr Goldanteile, desto höher der Polarisationswiderstand. Bei der Long range cyclic voltammetry hingegen spielt offenbar der pH-Wert eine Rolle in Hinblick auf das elektrochemische Verhalten der Legierung (Abb.62). Bei beiden Edelmetalllegierungen gemessen in NaCl bleiben die Stromstärken konstant. Der Polarisationswiderstand erhöht sich sogar während der Messung. Anders verhalten sich sowohl Olympia[®], als auch BioHerador N[®] in MS. So steigt die Stromstärke sowohl bei Olympia[®], als auch bei BioHerador N[®] um ein zehnfaches (Abb.44/Abb.54). Dies kann durch die hohe Konzentration an Protonen im MS-Elektrolyt erklärt werden, wodurch es zu einer erhöhten Wasserstoffentwicklung kommt, was im Patientenmund im Kontakt mit andersartigen Legierungen zu negativen Korrosionseigenschaften führen kann. De March konnte in einer Studie von 2009 mit Hilfe von Polarisationskurven belegen, dass edle Metalle in Legierungen nur bei sehr hohen Potentialen oxidieren, die ausschließlich unter Laborbedingungen möglich sind [17]. Die unterschiedlichen Polarisationswiderstände bei edlen Legierungen wie etwa BioHerador N[®] könnten mit der unterschiedlichen Wasserstoffaktivität auf der Legierungsoberfläche zusammenhängen.

Je nachdem, ob im Fall von BioHerador N[®] Platin oder Gold mit Wasserstoff oxidiert, kommt es zu Messschwankungen mit daraus resultierenden unterschiedlichen Stromstärken bzw. Polarisationswiderständen.

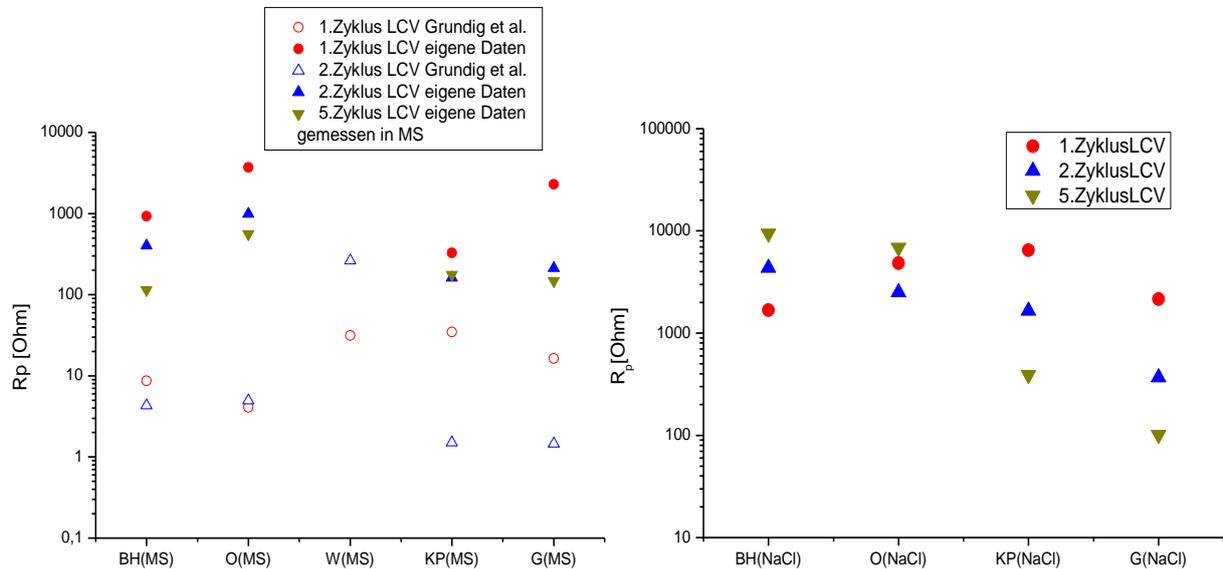


Abb. 62: Vergleich der Polarisationswiderstände ermittelt durch Long range cyclic voltammetry (LCV), links gemessen in MS, rechts gemessen in NaCl

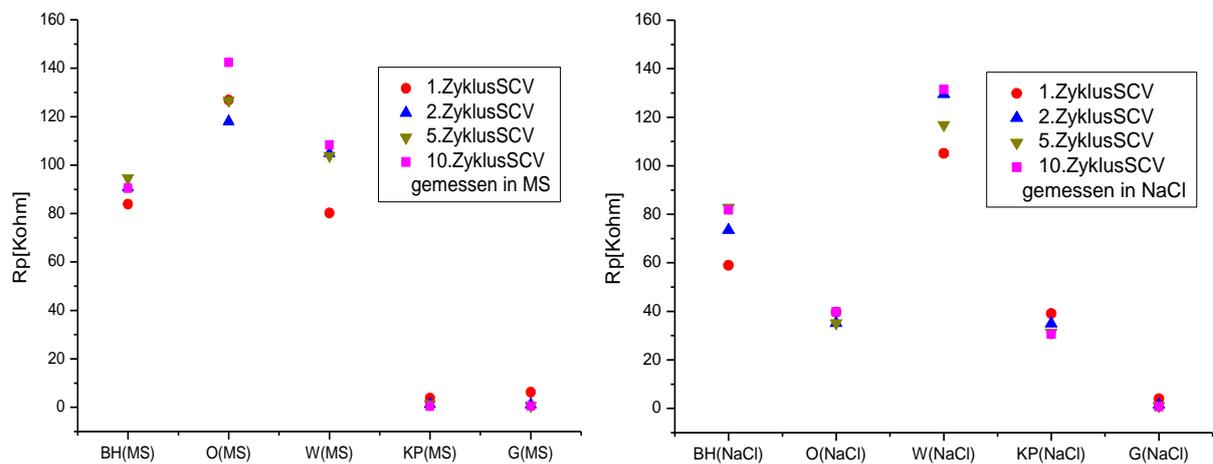


Abb. 63: Vergleich der Polarisationswiderstände ermittelt durch Short range cyclic voltammetry (SCV), links gemessen in MS, rechts gemessen in NaCl

6.3 Schlussfolgerung

Alle untersuchten Legierungen verhalten sich so, wie durch das Literaturstudium vorab zu erwarten war, mit Ausnahme von KinPalla[®]. Durch den hohen Anteil an Kupfer wurde erwartet, dass es auch im pH-neutralen Milieu bei biologisch möglichen Potentialen von ± 500 mV korrosionsanfällig ist. Diese Annahme wird durch die Ergebnisse dieser Arbeit nicht gestützt. Der Polarisationswiderstand ist im pH-neutralen Milieu mit denen von der Edelmetalllegierung Olympia[®] vergleichbar, wohingegen gemessen in MS bei gleichem Potential die Ag-Cu-Pd –Legierung genauso korrosionsanfällig wie die Cu-Al- Legierung Gaudent S[®] ist (Abb. 63). Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass zu einer genauen Charakterisierung einer Legierung bei einem physiologisch möglichen Potential unter Verwendung von Elektrolyten mit unterschiedlichen pH-Werten gemessen werden sollte. Da es im Laufe der Messungen teilweise erhebliche Veränderungen der Stromstärke und des Polarisationswiderstandes gibt (Abb.62/Abb.63), scheint es notwendig, mehrere Polarisationszyklen zu durchfahren. Die aus den Messdurchläufen gewonnen Daten lassen somit auf Beständigkeit von Deckschichten schließen. Besonders bei Gaudent S[®] und KinPalla[®] wird ersichtlich, wie anfällig Legierungen durch mehrfache elektrochemische Belastungen, was eine künstliche Alterung simuliert, sind. Wirobond LFC[®] als NEM-Legierung ist aufgrund der Passivierung, BioHerador N[®] und Olympia[®] aufgrund des hohen Edelmetallanteils als korrosionsstabil einzuschätzen. Bei allen Legierungen hatte die mehrfache zyklische Voltammetrie mit der höhere Potentialeinstellung von ± 1000 mV zu veränderten Stromstärken und Polarisationswiderständen geführt. Die hohe Potentialeinstellung könnte Grenzverhalten simulieren, wie Sie im Mund durch Abrieb der Legierungsoberflächen durch antagonistischen Kontakt entstehen können. Dies kann zur Entfernung schützender Deckschichten oder anhaftender Korrosionsprodukte führen, welche dann im Speichel in Lösung gehen können [2, 58]. Somit sind die an der Oberfläche haftenden Deckschichten und Korrosionsprodukte in der Praxis von großer Bedeutung in Hinblick auf die Biokompatibilität einer Legierung. Wie stabil die schützenden Deckschichten unter Mundmilieubedingungen sind, sollte Gegenstand zukünftiger Forschung sein.

Bleibt die Frage offen, wie viele Messzyklen nötig sind, um eine Legierung möglichst genau in Hinblick auf ihr Korrosionspotential einschätzen zu können. Bei der Entscheidung über die Anzahl notwendiger Messzyklen deuten speziell die Ergebnisse

von Gaudent S[®] darauf hin, dass ein einziger Polarisationszyklus wie von der ISO 10271 vorgeschrieben, nicht ausreichend ist. Die größten Veränderungen laufen bis zum vierten Zyklus ab, danach stellt sich ein konstanter Zustand ein (Abb.21). Gleiches gilt für KinPalla[®] in MS (Abb.31). Eventuelle Schwankungen beziehungsweise Peaks während der Messung könnten mit Oberflächeninhomogenitäten während des Messzyklus erklärt werden, die beim folgenden Messdurchlauf bereinigt sind. Als Beispiel für diese Messschwankungen dient die erste Probe von Olympia[®] auf dem zweiten Messfleck in NaCl gemessen. Nach dem sechsten Zyklus steigt die Stromstärke deutlich an, um nach dem achten Durchlauf wieder auf sein Anfangsniveau zu sinken (Abb.51). Schlussfolgernd aus den Daten sollten für eine detailliertere Charakterisierung einer Legierung in Bezug auf deren Korrosionseigenschaft mit reproduzierbaren, vergleichbaren Ergebnissen mindestens fünf Messzyklen durchgeführt werden mit einem physiologisch möglichen Potential von ± 500 mV, anschließend weitere fünf Messzyklen mit einem Potential von ± 1000 mV, um Grenzverhalten zu simulieren, wie von der ISO 10271 vorgeschrieben. Dabei sollten mindestens zwei Elektrolytlösungen mit unterschiedlichem pH-Wert verwendet werden. Die Impedanzspektroskopie vor und nach der zyklischen Voltammetrie liefert zusätzlich detaillierte Informationen über das chemische Verhalten der Grenzfläche zwischen Legierung und Elektrolyt und erscheint als sinnvolle Ergänzung zur zyklischen Voltammetrie. Für die Empfehlung einer Erweiterung der ISO 10271 bedarf es weiterer Studien um letztendlich Untersuchungen am realen metallischen Zahnersatz mit konsistenten, vergleichbaren Ergebnissen durchführen zu können.

7. Zusammenfassung

Zur Bestimmung der Korrosionsstabilität dentaler Legierungen mit Hilfe elektrochemischer Untersuchungsmethoden findet sich in der Literatur eine Vielzahl von Studien. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse bei gleicher Legierungszusammensetzung ist aufgrund unterschiedlicher Parameter wie Probenvorbereitung, Messaufbau, Messprotokoll und Elektrolytzusammensetzung nicht gewährleistet. Ziel dieser Arbeit ist mit Hilfe eines neu entwickelten Messprotokolls eine vergleichbare Bewertung von Dentallegierungen und deren Reproduzierbarkeit zu ermöglichen. Die ISO 10271 schreibt nur einen Polarisationszyklus bei einem Potential von ± 1000 mV zur elektrochemischen Bewertung von Dentallegierungen vor. In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss von der Messdauer, der Potentialeinstellung und dem pH-Wert auf die Korrosionsbeständigkeit und der damit einhergehenden Biokompatibilität untersucht, was detailliertere Informationen in Hinblick auf die Korrosionseigenschaften dentaler Legierungen liefern könnte.

Dafür werden fünf unterschiedlich zusammengesetzte Dentallegierungen (1. Au-Pt, 2. Au-Pd, 3. Cu-Al, 4. Ag-Cu-Pd, 5. Co-Cr) mit Hilfe des Mini-Cell-Systems elektrochemisch unter Verwendung von 1% NaCl mit einem pH-Wert von 7 und 0,1M Milchsäure / 0,1M NaCl mit einem pH-Wert von 2,3 belastet. Nach einstündiger Ruhepotentialmessung und anschließender Impedanzspektroskopie folgt die zyklische Voltammetrie. Dabei werden, abweichend von der ISO 10271, aufeinanderfolgend zehn Messzyklen bei einem biologisch möglichen Potential von ± 500 mV und fünf Messzyklen bei dem von der ISO 10271 geforderten Potential von ± 1000 mV durchgeführt. Vor und nach den elektrochemischen Messungen werden als Kontrolluntersuchungen REM-Aufnahmen und EDX-Analysen auf der Legierungsoberfläche durchgeführt, um Korrosionsprozesse darzustellen.

Unabhängig von der verwendeten Legierung sind die Messungen gut reproduzierbar. Die Ergebnisse zeigen eine gute Korrosionsstabilität hochedler Legierungen (Au-Pd und Au-Pt) und der passivierenden Co-Cr-Legierung auch nach mehrfacher elektrochemischer Belastung, was einer künstlichen Alterung entsprechen könnte, unabhängig vom angelegten Potential. Die Korrosionsresistenz der Ag-Cu-Pd-Legierung ist im pH-neutralen Milieu bei einem angelegten Potential von ± 500 mV mit denen der hochedlen Legierungen vergleichbar, ist jedoch nicht alterungsbeständig. Die Cu-Al-Legierung ist unabhängig vom angelegten Potential und verwendeten

Elektrolyten korrosionsanfällig. Der Korrosionswiderstand der Cu-Al-Legierung sinkt im Verlauf der Messungen zwar kontinuierlich, jedoch am stärksten vom ersten zum vierten Messdurchlauf.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass Potentialeinstellung, Messdauer und pH-Wert des Elektrolyten Einfluss auf das Korrosionsverhalten von Legierungen hat, unabhängig von deren Zusammensetzung. Somit scheint eine Erweiterung des Messprotokolls der ISO 10271 sinnvoll, um detailliertere Informationen über die Korrosionsprozesse dentaler Legierungen zu erhalten.

Für die Empfehlung einer Erweiterung der ISO 10271 bedarf es weiterer Studien, um die Biokompatibilität der im Patientenmund eingesetzten Legierungen genauer einschätzen zu können.

8. Literaturverzeichnis

1. Aframain DJ, Davidowitz T, Benoliel R. The distribution of oral mucosal pH values in healthy saliva secretors. *Oral Dis.* 2006 Jul; 12(4):420-3. *Oral Diseases Volume 12, Issue 4, pages 420–423, July 2006*
2. Al-Hity RR, Kappert HF, Viennot S. Corrosion resistance measurements of dental alloys, are they correlated? *Dent Mater* 2007; 23:679-87.
3. American Dental Association status report on the occurrence of galvanic corrosion in the mouth and its potential effects. Council on Dental Materials, Instruments and Equipment. *J Am Dent Assoc*, 1987; 783-7.
4. Arvidson K, Johansson EG. Galvanic currents between dental alloys in vitro. *Scand J Dent Res* 1985; 93:467-73
5. Ayad MF, Vermilyea SG, Rosenstiel SF. Corrosion behavior of as-received and previously cast high noble alloy. *J Prosthet Dent.* 2008 Jul;100(1):34-40
6. Bard A, Faulkner L. *Electrochemical methods: fundamentals and applications.* New York: Wiley 2006.
7. Bayramoğlu G, Alemdaroğlu T, Kedici S. The effect of pH on the corrosion of dental metal alloys. *J Oral Rehabil.* 2000 Jul; 27(7):563-75.
8. Bergman M. Corrosion in the oral cavity--potential local and systemic effects. *Int Dent J* 1986; 36:41-4.
9. Berzins DW, Kawashima I, Graves R, Sarkar NK. Heat treatment effects on electrochemical corrosion parameters of high-Pd alloys. *J Mater Sci Mater Med* 2008; 19:335B341.
10. Biokompatibilität und Korrosion zahnärztlicher Legierungen *Zahntechnik* 1990; 47:291-3.
11. Biocompatibility of dental alloys. *J Am Dent Assoc* 2002; 133:759.
12. Burnat B, Walkowiak-Przybyło M, Błaszczuk T, Klimek L. Corrosion behaviour of polished and sandblasted titanium alloys in PBS solution. *Acta Bioeng Biomech.* 2013; 15(1):87-95.
13. Cai Z, Vermilyea SG, Brantley WA. In vitro corrosion resistance of high-palladium dental casting alloys. *Dental Materials* 1999; 15:202-10.
14. Coca I, Lotzmann U, Pöggeler R. Long-term experience with telescopically retained overdentures (double crown technique). *Eur J Prosthodont Restor Dent* 2000; 8:33-7.
15. Contreras RG, Sakagami H, Nakajima H, Shimada J. Type of cell death induced by various metal cations in cultured human gingival fibroblasts. *In Vivo.* 2010 Jul-Aug; 24(4):513-7.

16. Corso PP, German RM, Simmons HD. Corrosion Evaluation of Gold-Based Dental Alloys. *J Dent Res* 1985; 64:854-9.
17. De March P, Berthod P, Haux E, Greset V. Corrosion of some selected ceramic alloys used in fixed partial dentures and their postsolder joints in a synthetic neutral saliva. *Eur J Oral Sci* 2009; 117: 76–85.
18. Eichner K, Kappert HF. Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung. Band 1 Grundlagen und ihre Verarbeitung. Stuttgart: Georg Thieme Verlag;2000.
19. Forna N, Burlui V, Aelenei N, et al. Some aspects concerning the electrochemical corrosion of the Gaudent S[®] dental alloy. *Rev Med Chir Soc Med Nat Iasi* 2001; 105:151-6.
20. Fujita T, Shiraishi T, Takuma Y, Hisatsune K. Corrosion resistance evaluation of Pd-free Ag-Au-Pt-Cu dental alloys. *Dental Materials Journal* 2011; 30(2): 136–142
21. Galo R, Ribeiro RF, Rodrigues RC, Rocha LA et al. Effects of chemical composition on the corrosion of dental alloys. *Braz Dent J* 2012; 23:141B148.
22. Galo R, Rocha LA, Faria AC, Silveira RR et al. Influence of the casting processing route on the corrosion behavior of dental alloys. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl.* 2014 Dec; 45:519-23.
23. Geis-Gerstorfer J, Greener EH. Der Einfluss des Mo-Gehaltes und des pH Wertes auf die Korrosion von Ni-20Cr-Mo-Dentallegierungen. *Dtsch Zahnärztl Z* 1989; 44:863-6.
24. Geurtsen W. Biocompatibility of dental casting alloys. *Crit Rev Oral Biol Med.* 2002; 13 (1):71-84.
25. Grether N. Biocompatibility, allergies and corrosion resistance. A report on a series of international conferences on 1 September 1993 organized by Metaux Precieux SA Metalor, Neuchatel. *Schweiz Monatsschr Zahnmed* 1994; 104:128-9.
26. Grosogeat B, Reclaru L, Lissac M, et al. Measurement and evaluation of galvaniccorrosion between titanium/Ti6Al4V implants and dental alloys by electrochemicaltechniques and auger spectrometry. *Biomaterials* 1999;20:933-41.
27. Grundig M, Müller WD. Vergleichende elektrochemische Untersuchungen zur Korrosionsstabilitä dentaler Legierungen an Proben eines ISO Round Robin Tests. Diss.,HU Berlin 2013
28. Horasawa N, Marek M. The effect of recasting on corrosionof a silver- palladium alloy. *Dent Mater* 2004; 20:352B357.
29. Johansson BI, Lucas LC, Lemons JE. Corrosion of copper, nickel, and gold dental casting alloys: an in vitro and in vivo study. *J Biomed Mater Res.* 1989 Dec; 23 (A3 Suppl):349-61.

30. Jones DA. Principles and prevention of corrosion. New York: Macmillan; 1992.
31. Kaneko T, Hattori M, Hasegawa K, Yoshinari M et al. Influence of finishing on the electrochemical properties of dental alloys. Bull Tokyo Dent Coll 2000; 41:49B57.
32. Kedici SP, Aksüt AA, Kılıçarslan MA, Bayramoğlu G et al. Corrosion behaviour of dental metals and alloys in different media. J Oral Rehabil. 1998 Oct; 25 (10):800-8.
33. DIN ISO 10271 Korrosionsstabilität von Dentallegierungen 2005.
34. Kratzenstein B, Geis-Gersdorfer J, Weber H. Effect of recasting non-precious alloys on their corrosion resistance. Dtsch Zahnarztl Z 1987; 42:949B952.
35. Lemons JE, Lucas LC, Johansson BI. Intraoral corrosion resulting from coupling dental implants and restorative metallic systems. Implant Dent 1992; 1:107-12.
36. Li H, Du H, Gao M, Chen C, Lin Y. Comparative electrochemical corrosion study of three metals for dental applications Hua Xi Kou Qiang Yi Xue Za Zhi. 2011 Oct; 29 (5):481-4.
37. Lu Y, Chen W, Ke W, Wu S. Nickel-based (Ni–Cr and Ni–Cr–Be) alloys used in dental restorations may be a potential cause for immune-mediated hypersensitivity. ScienceDirect Medical Hypotheses 73 (2009) 716–717
38. Mareci D, Ungureanu G, Aelenei N et al. EIS diagnosis of some dental alloys in artificial saliva. Environmental Engineering and Management Journal July/August 2007, Vol.6, No.4, 313-31
39. Meng H, Han D, Zhan DS. Effects of different dental alloys on cytotoxic and apoptosis related genes expression of mouse fibroblast cells L929. Zhonghua Kou Qiang Yi Xue Za Zhi. 2009 Aug;44(8):497-501.
40. Milheiro A, Nozaki K, Kleverlaan CJ, Muris J, et al. In vitro cytotoxicity of metallic ions released from dental alloys. Odontology. 2014 Dec 31. [Epub ahead of print]
41. Mueller WD. Elektrochemische Charakterisierung metallischer Biomaterialien mit Hilfe des Mini-Cell-Systems. Habilitationsschrift; 2008.
42. Mueller WD. Zum Stellenwert der Korrosion bei metallhaltigen Zahnersatz. Umwelt-Medizin-Gesellschaft;26;4/2013: 252-256
43. Reclaru L, Heinz Lüthy, Pierre-Yves Eschler et al. Corrosion behavior of cobalt–chromium dental alloys doped with precious metals. Biomaterials 26 (2005) 4358–4365
44. Schmidli F, Jungo M, Jäger K et al. Bestimmung der Korrosionsbeständigkeit von Dentallegierungen mit einer neuartigen Messmethode. Schweiz Monatsschr Zahnmed Vol. 119 6/2009

45. Schwickerath H. Verträglichkeit von Dentallegierungen unter besonderer Berücksichtigung "alternativer" Verfahren zur Diagnostik, Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben. Köln: Deutscher Ärzte-Verlag GmbH; 1998.
46. Sharma M, Kumar AV, Singh N. Electrochemical corrosion behavior of dental/implant alloys in saline medium. *J Mater Sci Mater Med* 2008; 19:2647-2653.
47. Sjögren G, Sletten G, Dahl JE. Cytotoxicity of dental alloys, metals, and ceramics assessed by Millipore filter, agar overlay, and MTT tests. *J Prosthet Dent* 2000; 84:229-236.
48. Stegeman. Klassifizierung zahnärztlicher Legierungen 1960
49. Strietzel R. In-vitro-Korrosion von Dental-Legierungen und Amalgamen. Berlin: Freie Universität zu Berlin, 1999
50. Syverud M, Dahl JE, Herø H, Morisbak E. Corrosion and biocompatibility testing of palladium alloy castings. *Dent Mater.* 2001 Jan; 17(1):7-13.
51. Takasusuki N, Ida Y, Hirose Y et al. In vitro corrosion of dental Au-based casting alloys in polyvinylpyrrolidone-iodine solution. *Dent Mater J.* 2013; 32 (3):390-7.
52. Tuna SH, Pekmez NO, Keyf F, Canli F. The influence of the pure metal components of four different casting alloys on the electrochemical properties of the alloys. *Dental Materials* 25 (2009) 1096–1103
53. Velten D, Biehl V, Aubertin F, Valeske B et al. Preparation of TiO₂ layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization. *J Biomed Mater Res* 2002; 59:18-28.
54. Viennot S, Lissac M, Malquarti G et al. Influence of casting procedures on the corrosion resistance of clinical dental alloys containing palladium. *Acta Biomater* 2006; 2:321-330.
55. Wataha JC, Lockwood PE, Nelson SK. Initial versus subsequent release of elements from dental casting alloys. *J Oral Rehabil* 1999; 26:798-803.
56. Wataha JC, Malcolm CT, Hanks CT. Correlation between cytotoxicity and the elements released by dental casting alloys. *Int J Prosthodont* 1995; 8:9-14.
57. Wataha JC. Biocompatibility of dental casting alloys: A review. *J Prost Dent* 2000; 83:223-34.
58. Wataha JC, Craig RG, Hanks CT. The effects of cleaning on the kinetics of in vitro metal release from dental casting alloys. *J Dent Res* 1992; 71:1417-22.

-
59. Wataha JC, Nelson SK, Lockwood PE. Elemental release from dental casting alloys into biological media with and without protein. *Dent Mater* 2001; 17:409-14.
 60. Wataha JC, Malcolm CT. Effect of alloy surface composition on release of elements from dental casting alloys. *J Oral Rehabil* 1996; 23:583-589.
 61. Weber H. Corrosion properties of dental alloy. *Dtsch Zahnarztl* 1985;40:254-60
 62. Weber H, Fraker AC. SEM studies of in vitro-corroded nickel-chrome alloys. *Dtsch Zahnarztl. Z* 1981; 36:11-4
 63. Wirz J, Steinemann S. The corrosion process in the mouth. *Phillip J Restaur Zahnmed* 1987; 4:81-85.
 64. Wu Z, Xu S, Li W et al. Study on corrosion resistance of three non-noble porcelain alloys. *Hua Xi Kou Qiang Yi Xue Za Zhi*. 2011 Oct; 29(5):485-7, 493.
 65. Wright DC, Gallant RF, Spangberg L. Correlation of corrosion behavior and cytotoxicity in Au-Cu-Ag ternary alloys. *Journal of Biomedical Materials Research* Volume 16, Issue 4, pages 509–517, July 1982
 66. Zeroual R, El Adioui S, Kaoun K et al. Electrochemical evaluation of the alloy cobalt-chromium in a synthetic salivary solution. *Dakar Med*. 2008; 53(3):183-91.
 67. Zhang Q, Hua Y, Zhou Z.. Corrosion Properties of Copper, Nickel, and Titanium in Alkylimidazolium Chloroaluminate Based Ionic Liquids. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013)10239 -10249

9. Anhang

Tab.14: Nullstrompotentiale $E_{I=0}$ in Volt pro Messfleck und Messzyklus von Wirobond LFC[®] in MS (Short range cyclic voltammetry)

Messzyklus	W1MS	W2MS	W3MS	W2.1MS	W2.2MS	W2.3MS
1.	-0,125	-0,194	-0,181	-0,212	-0,353	-0,257
2.	-0,138	-0,220	-0,176	-0,221	-0,357	-0,259
3.	-0,191	-0,254	-0,176	-0,234	-0,360	-0,261
4.	-0,213	-0,267	-0,175	-0,252	-0,359	-0,261
5.	-0,196	-0,287	-0,178	-0,263	-0,363	-0,267
6.	-0,171	-0,287	-0,181	-0,306	-0,365	-0,269
7.	-0,208	-0,281	-0,184	-0,304	-0,367	-0,267
8.	-0,205	-0,276	-0,186	-0,291	-0,366	-0,273
9.	-0,216	-0,296	-0,183	-0,312	-0,369	-0,273

Tab.15: Austauschstromdichte I_0 [A/cm²] pro Messfleck und Messzyklus von Wirobond LFC[®] in MS (Short range cyclic voltammetry)

Messzyklus	W1MS	W2MS	W3MS	W2.1MS	W2.2MS	W2.3MS
1.	1,82E-07	1,02E-07	1,83E-07	9,35E-08	7,33E-07	9,28E-07
2.	1,69E-07	8,87E-08	1,46E-07	8,95E-08	7,81E-07	7,54E-07
3.	5,06E-08	6,21E-08	1,42E-07	1,89E-07	7,58E-07	8,91E-07
4.	8,43E-08	1,15E-07	1,38E-07	1,81E-07	8,02E-07	1,03E-06
5.	1,34E-07	2,08E-07	1,20E-07	1,16E-07	7,67E-07	1,04E-06
6.	2,37E-07	8,75E-08	1,33E-07	1,17E-07	7,64E-07	1,02E-06
7.	1,44E-07	6,25E-08	1,52E-07	5,16E-08	8,09E-07	1,19E-06
8.	1,58E-07	2,28E-07	1,49E-07	1,01E-07	7,30E-07	1,24E-06
9.	1,51E-07	1,83E-07	1,43E-07	1,04E-07	7,02E-07	1,40E-06
10.	1,22E-07	1,51E-07	1,19E-07	1,03E-07	6,80E-07	1,29E-06

Tab.16: Nullstrompotentiale $E_{I=0}$ in Volt pro Messfleck und Messzyklus von Wirobond LFC[®] in MS (Long range cyclic voltammetry)

Messzyklus	W1MS	W2MS	W3MS	W2.1MS	W2.2MS	W2.3MS
1.	-0,515	-0,500	-0,456	-0,514	-0,488	-0,381
2.	-0,544	-0,292	-0,327	-0,565	-0,423	-0,323
3.	-0,576	-0,238	-0,285	-0,495	-0,400	-0,313
4.	-0,549	-0,318	-0,319	-0,514	-0,384	-0,415
5.	-0,554	-0,234	-0,334	-0,523	-0,387	-0,374

Tab.17: Austauschstromdichte I_0 [A/cm²] pro Messfleck und Messzyklus von Wirobond LFC[®] in MS (Long range cyclic voltammetry)

Messzyklus	W1MS	W2MS	W3MS	W2.1MS	W2.2MS	W2.3MS
1.	1,89E-06	2,96E-06	1,57E-06	1,25E-06	3,23E-06	4,88E-06
2.	1,26E-06	1,53E-06	1,38E-06	1,50E-06	1,38E-06	4,49E-06
3.	1,51E-06	1,29E-06	1,48E-06	1,10E-06	1,10E-06	3,97E-06
4.	1,54E-06	1,27E-06	1,30E-06	1,35E-06	1,58E-06	1,59E-06
5.	1,23E-06	1,07E-06	1,20E-06	1,47E-06	1,49E-06	1,47E-06

Tab.18: Polarisationswiderstand R_p in k Ω pro Messfleck und Messzyklus von Wirobond LFC[®] in MS (Short range cyclic voltammetry)

Messzyklus	W1MS	W2MS	W3MS	W2.1MS	W2.2MS	W2.3MS
1.	127,44	143,12	58	130,96	12,72	9,36
2.	197,92	159,04	65,12	183,68	11,92	11,68
3.	264,64	251,44	65,76	157,76	11,76	10,16
4.	193,2	158,16	68,8	125,6	11,92	8,56
5.	236,8	167,12	68,4	130,48	11,84	8,56
6.	238,88	232,88	67,44	110,72	12,08	8,64
7.	300,56	231,76	68,24	160,72	12,08	7,52
8.	267,6	99,04	68,48	183,52	12,24	7,21
9.	381,68	151,68	67,2	139,6	12,4	6,48
10.	260,32	132,72	72,16	165,6	12,4	6,92

Tab.19: Nullstrompotentiale $E_{I=0}$ in Volt pro Messfleck und Messzyklus von Wirobond LFC[®] in NaCl (Short range cyclic voltammetry)

Messzyklus	W1NaCl	W2NaCl	W3NaCl	W2.1NaCl	W2.2NaCl	W2.3NaCl
1.	-0,202	-0,266	-0,243	-0,152	-0,197	-0,172
2.	-0,205	-0,278	-0,248	-0,172	-0,170	-0,145
3.	-0,204	-0,272	-0,252	-0,152	-0,180	-0,149
4.	-0,214	-0,280	-0,256	-0,148	-0,185	-0,150
5.	-0,208	-0,286	-0,257	-0,150	-0,180	-0,141
6.	-0,215	-0,282	-0,260	-0,145	-0,184	-0,156
7.	-0,205	-0,289	-0,256	-0,157	-0,179	-0,142
8.	-0,216	-0,287	-0,261	-0,155	-0,180	-0,153
9.	-0,230	-0,295	-0,268	-0,158	-0,184	-0,148
10.	-0,215	-0,289	-0,267	-0,161	-0,181	-0,156

Tab.20: Austauschstromdichte I_0 [A/cm²] pro Messfleck und Messzyklus von Wirobond LFC[®] in NaCl (Short range cyclic voltammetry)

Messzyklus	W1NaCl	W2NaCl	W3NaCl	W2.1NaCl	W2.2NaCl	W2.3NaCl
1.	1,04E-07	1,26E-07	1,67E-07	1,14E-07	1,06E-07	1,91E-07
2.	7,89E-08	2,08E-07	1,35E-07	1,92E-07	3,74E-08	1,82E-08
3.	9,16E-08	1,13E-07	1,44E-07	1,25E-07	2,06E-07	6,31E-08
4.	1,26E-07	1,48E-07	1,34E-07	1,25E-07	6,68E-08	1,21E-07
5.	5,83E-08	1,16E-07	1,49E-07	7,55E-08	2,50E-07	1,12E-07
6.	8,39E-08	1,41E-07	1,29E-07	1,49E-07	2,57E-07	1,85E-07
7.	1,37E-07	1,56E-07	1,53E-07	1,39E-07	4,45E-08	7,63E-08
8.	6,52E-08	1,33E-07	1,73E-07	1,06E-07	2,35E-07	2,01E-07
9.	1,10E-07	1,40E-07	1,30E-07	1,53E-07	2,33E-07	4,97E-08
10.	1,29E-07	1,32E-07	1,27E-07	8,20E-08	1,40E-07	2,44E-07

Tab.21: Nullstrompotentiale $E_{I=0}$ in Volt pro Messfleck und Messzyklus von Wirobond LFC[®] in NaCl (Long range cyclic voltammetry)

Messzyklus	W1NaCl	W2NaCl	W3NaCl	W2.1NaCl	W2.2NaCl	W2.3NaCl
1.	-0,666	-0,540	-0,477	-0,504	-0,516	-0,399
2.	-0,550	-0,511	-0,443	-0,489	-0,490	-0,405
3.	-0,577	-0,537	-0,451	-0,490	-0,510	-0,426
4.	-0,597	-0,537	-0,504	-0,512	-0,525	-0,457
5.	-0,664	-0,545	-0,419	-0,524	-0,547	-0,463

Tab.22: Austauschstromdichte I_0 [A/cm²] pro Messfleck und Messzyklus von Wirobond LFC[®] in NaCl (Long range cyclic voltammetry)

Messzyklus	W1NaCl	W2NaCl	W3NaCl	W2.1NaCl	W2.2NaCl	W2.3NaCl
1.	1,35E-06	1,65E-06	1,32E-06	1,18E-06	1,60E-06	1,19E-06
2.	1,37E-06	1,24E-06	1,41E-06	1,54E-06	1,61E-06	1,54E-06
3.	1,40E-06	1,20E-06	1,55E-06	1,22E-06	1,42E-06	1,46E-06
4.	1,19E-06	1,06E-06	1,75E-06	8,63E-07	1,48E-06	1,39E-06
5.	1,36E-06	1,21E-06	1,50E-06	1,32E-06	1,72E-06	1,41E-06

Tab.23: Polarisationswiderstand R_p in k Ω pro Messfleck und Messzyklus von Wirobond LFC[®] in NaCl (Short range cyclic voltammetry)

Messzyklus	W1NaCl	W2NaCl	W3NaCl	W2.1NaCl	W2.2NaCl	W2.3NaCl
1.	33,36	77,28	60,56	119,92	134,8	204,88
2.	39,12	81,44	66,48	143,52	203,12	243,28
3.	44,16	80,4	74,72	101,04	229,84	222,64
4.	37,76	83,52	69,04	96,8	263,04	250,96
5.	37,12	77,36	65,84	114,16	222,24	184,16
6.	32,96	74,72	72,72	103,04	256,96	208,32
7.	29,04	77,28	74,64	129,04	240,96	174,08
8.	28,24	80,56	80,72	111,92	242,16	227,76
9.	45,52	92,96	69,28	149,84	237,92	179,68
10.	48,4	78,8	75,76	110,16	239,68	236

Tab.24: Nullstrompotentiale $E_{l=0}$ in Volt pro Messfleck und Messzyklus von Gaudent S[®] in MS (Short range cyclic voltammetry)

Messzyklus	G1MS	G2MS	G3MS	G2.1MS	G2.2MS	G2.3MS
1.	-0,217	-0,214	-0,240	-0,316	-0,281	-0,275
2.	-0,168	-0,148	-0,148	-0,153	-0,155	-0,151
3.	-0,159	-0,140	-0,143	-0,145	-0,148	-0,144
4.	-0,160	-0,139	-0,143	-0,142	-0,144	-0,142
5.	-0,153	-0,135	-0,138	-0,143	-0,142	-0,141
6.	-0,153	-0,135	-0,139	-0,138	-0,142	-0,139
7.	-0,149	-0,134	-0,137	-0,137	-0,141	-0,139
8.	-0,147	-0,134	-0,136	-0,136	-0,140	-0,140
9.	-0,147	-0,135	-0,135	-0,137	-0,143	-0,139
10.	-0,145	-0,134	-0,136	-0,135	-0,142	-0,139

Tab.25: Austauschstromdichte I_0 [A/cm²] pro Messfleck und Messzyklus von Gaudent S[®] in MS (Short range cyclic voltammetry)

Messzyklus	G1MS	G2MS	G3MS	G2.1MS	G2.2MS	G2.3MS
1.	2,47E-06	1,48E-06	1,13E-06	9,31E-07	8,95E-07	1,02E-06
2.	6,73E-06	9,20E-06	9,46E-06	8,24E-06	9,51E-06	8,97E-06
3.	8,75E-06	1,42E-05	1,25E-05	1,11E-05	1,34E-05	1,12E-05
4.	9,59E-06	1,39E-05	1,42E-05	1,37E-05	1,57E-05	1,36E-05
5.	9,69E-06	1,63E-05	1,59E-05	1,26E-05	1,62E-05	1,32E-05
6.	1,10E-05	1,79E-05	1,58E-05	1,41E-05	1,70E-05	1,53E-05
7.	1,04E-05	1,84E-05	1,62E-05	1,48E-05	1,79E-05	1,57E-05
8.	1,17E-05	1,90E-05	1,85E-05	1,57E-05	1,92E-05	1,53E-05
9.	1,22E-05	1,79E-05	1,81E-05	1,47E-05	1,80E-05	1,63E-05
10.	1,30E-05	1,71E-05	1,67E-05	1,59E-05	1,88E-05	1,58E-05

Tab.26: Nullstrompotentiale $E_{l=0}$ in Volt pro Messfleck und Messzyklus von Gaudent S[®] in MS (Long range cyclic voltammetry)

Messzyklus	G1MS	G2MS	G3MS	G2.1MS	G2.2MS	G2.3MS
1.	-0,178	-0,169	-0,169	-0,181	-0,183	-0,179
2.	-0,098	-0,122	-0,127	-0,096	-0,118	-0,110
3.	-0,076	-0,098	-0,096	-0,091	-0,085	-0,091
4.	-0,070	-0,088	-0,093	-0,087	-0,076	-0,081
5.	-0,061	-0,086	-0,088	-0,079	-0,069	-0,073

Tab.27: Austauschstromdichte I_0 [A/cm²] pro Messfleck und Messzyklus von Gaudent S[®] in MS (Long range cyclic voltammetry)

Messzyklus	G1MS	G2MS	G3MS	G2.1MS	G2.2MS	G2.3MS
1.	3,61E-06	5,95E-06	5,88E-06	3,51E-06	5,11E-06	4,87E-06
2.	5,85E-05	3,75E-05	3,68E-05	6,26E-05	7,11E-05	4,65E-05
3.	1,07E-04	7,09E-05	7,56E-05	8,00E-05	9,94E-05	7,75E-05
4.	1,01E-04	8,20E-05	7,95E-05	9,57E-05	1,20E-04	9,24E-05
5.	1,16E-04	9,30E-05	7,71E-05	1,00E-04	1,31E-04	1,02E-04

Tab.:28 Polarisationswiderstand R_p in k Ω pro Messfleck und Messzyklus von Gaudent S[®] in MS (Short range cyclic voltammetry)

Messzyklus	G1MS	G2MS	G3MS	G2.1MS	G2.2MS	G2.3MS
1	4,615	5,098	4,449	4,450	2,123	16,720
2	1,376	0,958	1,030	1,225	0,971	1,104
3	1,072	0,702	0,734	0,876	0,695	0,821
4	1,008	0,628	0,662	0,755	0,619	0,718
5	0,933	0,578	0,594	0,744	0,573	0,683
6	0,837	0,556	0,582	0,672	0,550	0,637
7	0,806	0,529	0,551	0,638	0,536	0,614
8	0,773	0,526	0,532	0,630	0,516	0,604
9	0,773	0,516	0,532	0,619	0,515	0,590
10	0,726	0,510	0,536	0,596	0,500	0,583

Tab.29: Polarisationswiderstand R_p in k Ω pro Messfleck und Messzyklus von Gaudent S[®] in MS (Long range cyclic voltammetry)

Zyklus	G1MS	G2MS	G3MS	G2.1MS	G2.2MS	G2.3MS
1	5,315	1,829	1,075	1,793	1,489	2,299
2	0,151	0,233	0,325	0,150	0,219	0,203
3	0,100	0,129	0,180	0,114	0,093	0,124
4	0,084	0,100	0,148	0,110	0,075	0,112
5	0,081	0,107	0,452	0,094	0,074	0,095

Tab.30: Nullstrompotentiale $E_{I=0}$ in Volt pro Messfleck und Messzyklus von Gaudent S[®] in NaCl (Short range cyclic voltammetry)

Messzyklus	G1NaCl	G2NaCl	G3NaCl	G2.1NaCl	G2.2NaCl	G2.3NaCl
1.	-0,266	-0,305	-0,304	-0,315	-0,290	-0,322
2.	-0,165	-0,298	-0,224	-0,281	-0,204	-0,175
3.	-0,158	-0,281	-0,198	-0,224	-0,186	-0,173
4.	-0,152	-0,266	-0,192	-0,209	-0,181	-0,168
5.	-0,150	-0,256	-0,187	-0,205	-0,178	-0,165
6.	-0,150	-0,244	-0,188	-0,198	-0,175	-0,163
7.	-0,149	-0,233	-0,190	-0,195	-0,179	-0,164
8.	-0,149	-0,232	-0,188	-0,196	-0,178	-0,164
9.	-0,149	-0,230	-0,187	-0,193	-0,179	-0,163
10.	-0,149	-0,225	-0,186	-0,195	-0,177	-0,163

Tab.31: Austauschstromdichte I_0 [A/cm²] pro Messfleck und Messzyklus von Gaudent S[®] in NaCl (Short range cyclic voltammetry)

Messzyklus	G1NaCl	G2NaCl	G3NaCl	G2.1NaCl	G2.2NaCl	G2.3NaCl
1.	1,14E-06	1,42E-05	2,52E-06	4,46E-06	2,69E-06	1,63E-06
2.	1,29E-05	1,37E-05	4,20E-06	3,24E-06	5,57E-06	1,24E-05
3.	1,79E-05	1,49E-05	6,79E-06	5,18E-06	9,57E-06	1,50E-05
4.	2,15E-05	1,31E-05	7,74E-06	5,98E-06	1,14E-05	1,63E-05
5.	2,25E-05	1,21E-05	8,45E-06	6,71E-06	1,27E-05	1,83E-05
6.	2,25E-05	1,14E-05	8,70E-06	7,71E-06	1,32E-05	1,83E-05
7.	2,39E-05	1,03E-05	9,66E-06	8,63E-06	1,26E-05	1,88E-05
8.	2,44E-05	1,12E-05	9,09E-06	7,88E-06	1,27E-05	1,95E-05
9.	2,42E-05	1,11E-05	9,55E-06	9,02E-06	1,29E-05	2,05E-05
10.	2,59E-05	1,10E-05	1,01E-05	8,47E-06	1,33E-05	2,06E-05

Tab.32: Nullstrompotentiale $E_{I=0}$ in Volt pro Messfleck und Messzyklus von Gaudent S[®] in NaCl (Long range cyclic voltammetry)

Messzyklus	G1NaCl	G2NaCl	G3NaCl	G2.1NaCl	G2.2NaCl	G2.3NaCl
1.	-0,187	-0,263	-0,168	-0,234	-0,203	-0,196
2.	-0,153	-0,187	-0,126	-0,166	-0,164	-0,161
3.	-0,112	-0,151	-0,097	-0,129	-0,126	-0,126
4.	-0,102	-0,141	-0,094	-0,107	-0,112	-0,111
5.	-0,101	-0,314	-0,089	-0,104	-0,105	-0,107

Tab.33: Austauschstromdichte I_0 [A/cm²] pro Messfleck und Messzyklus von Gaudent S[®] in NaCl (Long range cyclic voltammetry)

Messzyklus	G1NaCl	G2NaCl	G3NaCl	G2.1NaCl	G2.2NaCl	G2.3NaCl
1.	9,05E-06	8,33E-06	6,13E-06	3,21E-06	4,80E-06	6,55E-06
2.	3,39E-05	3,33E-05	3,22E-05	2,98E-05	3,14E-05	2,85E-05
3.	9,23E-05	5,37E-05	7,20E-05	7,97E-05	8,18E-05	8,39E-05
4.	1,09E-04	7,85E-05	7,47E-05	1,07E-04	9,77E-05	1,04E-04
5.	1,04E-04	2,52E-05	7,65E-05	1,02E-04	1,03E-04	1,04E-04

Tab.34: Polarisationswiderstand R_p in k Ω pro Messfleck und Messzyklus von Gaudent S[®] in NaCl (Short range cyclic voltammetry)

Messfleck	G1NaCl	G2NaCl	G3NaCl	G2.1NaCl	G2.2NaCl	G2.3NaCl
1	7,456	0,654	4,100	3,159	3,139	5,406
2	0,684	0,676	2,413	2,604	1,908	0,786
3	0,502	0,642	1,438	2,113	0,968	0,624
4	0,435	0,678	1,204	1,535	0,870	0,559
5	0,405	0,749	1,126	1,448	0,823	0,513
6	0,388	0,782	1,094	1,281	0,744	0,492
7	0,380	0,870	0,997	1,200	0,727	0,487
8	0,374	0,790	1,051	1,198	0,720	0,470
9	0,365	0,830	0,964	1,105	0,718	0,470
10	0,358	0,808	0,964	1,144	0,702	0,463

Tab.35: Polarisationswiderstand R_p in k Ω pro Messfleck und Messzyklus von Gaudent S[®] in NaCl (Long range cyclic voltammetry)

Zyklus	G1NaCl	G2NaCl	G3NaCl	G2.1NaCl	G2.2NaCl	G2.3NaCl
1	1,180	3,852	2,814	1,246	1,246	2,586
2	0,214	0,265	0,527	0,426	0,426	0,348
3	0,165	0,126	0,230	0,134	0,134	0,105
4	0,113	0,124	0,161	0,094	0,094	0,093
5	0,094	0,112	0,127	0,127	0,087	0,091

Tab.36: Nullstrompotentiale $E_{I=0}$ in Volt pro Messfleck und Messzyklus von KinPalla® in MS (Short range cyclic voltammetry)

Messzyklus	KP1MS	KP2MS	KP3MS	KP2.1MS	KP2.2MS	KP2.3MS
1.	0,059	0,147	-0,061	0,027	-0,130	-0,014
2.	0,044	0,052	0,006	0,027	-0,149	0,039
3.	0,050	0,047	0,002	0,015	-0,159	0,040
4.	0,058	0,049	0,000	0,018	-0,162	0,047
5.	0,064	0,051	0,006	0,022	-0,147	0,052
6.	0,071	0,053	0,007	0,026	-0,139	0,052
7.	0,077	0,054	0,009	0,027	-0,127	0,058
8.	0,078	0,054	0,011	0,031	-0,078	0,059
9.	0,083	0,054	0,014	0,034	-0,124	0,062
10.	0,084	0,054	0,013	0,039	-0,132	0,065

Tab.37: Austauschstromdichte I_0 [A/cm²] pro Messfleck und Messzyklus von KinPalla® in MS (Short range cyclic voltammetry)

Messzyklus	KP1MS	KP2MS	KP3MS	KP2.1MS	KP2.2MS	KP2.3MS
1.	3,26E-06	1,85E-06	7,29E-07	2,29E-06	3,34E-06	1,14E-06
2.	3,61E-05	1,18E-05	1,73E-06	2,29E-06	1,37E-06	1,55E-05
3.	6,05E-05	5,22E-05	2,65E-06	3,70E-06	2,35E-06	7,79E-05
4.	6,10E-05	6,89E-05	3,34E-06	4,18E-06	2,31E-06	8,48E-05
5.	6,36E-05	7,34E-05	3,97E-06	4,68E-06	2,80E-06	8,26E-05
6.	6,41E-05	7,56E-05	4,21E-06	5,21E-06	3,87E-06	8,84E-05
7.	6,68E-05	7,70E-05	4,73E-06	5,45E-06	5,45E-06	8,37E-05
8.	6,54E-05	7,77E-05	4,95E-06	7,13E-06	9,36E-06	8,42E-05
9.	6,62E-05	8,03E-05	4,86E-06	8,96E-06	5,37E-06	7,61E-05
10.	6,80E-05	8,14E-05	4,67E-06	2,11E-05	3,48E-06	7,90E-05

Tab.38: Nullstrompotentiale $E_{I=0}$ in Volt pro Messfleck und Messzyklus von KinPalla® in MS (Long range cyclic voltammetry)

Messzyklus	KP1MS	KP2MS	KP3MS	KP2.1MS	KP2.2MS	KP2.3MS
1.	-0,478	-0,474	-0,439	-0,463	-0,208	-0,468
2.	-0,480	-0,472	-0,481	-0,485	-0,156	-0,480
3.	-0,460	-0,465	-0,470	-0,465	-0,085	-0,465
4.	-0,459	-0,465	-0,472	-0,467	-0,095	-0,477
5.	-0,463	-0,467	-0,468	-0,460	-0,100	-0,475

Tab.39: Austauschstromdichte I_0 [A/cm²] pro Messfleck und Messzyklus von KinPalla[®] in MS (Long range cyclic voltammetry)

Messzyklus	KP1MS	KP2MS	KP3MS	KP2.1MS	KP2.2MS	KP2.3MS
1.	4,57E-05	4,48E-05	1,42E-05	2,56E-05	1,00E-05	6,31E-05
2.	4,61E-05	3,75E-05	7,48E-05	6,82E-05	7,76E-06	6,99E-05
3.	4,27E-05	3,82E-05	5,80E-05	4,55E-05	2,46E-05	5,60E-05
4.	5,29E-05	4,00E-05	6,36E-05	4,52E-05	2,05E-05	6,39E-05
5.	5,21E-05	4,40E-05	6,52E-05	4,10E-05	2,35E-05	7,63E-05

Tab.40: Polarisationswiderstand R_p in k Ω pro Messfleck und Messzyklus von KinPalla[®] in MS (Short range cyclic voltammetry)

Messzyklus	KP1MS	KP2MS	KP3MS	KP2.1MS	KP2.1MS	KP2.3MS
1	2,65568	0,40344	9,52	1,44008	0,37088	8,08
2	0,19592	0,61256	5,09808	1,5576	0,15704	0,4088
3	0,1356	0,1468	4,00536	3,58336	0,23408	0,09464
4	0,1388	0,11616	3,99184	2,27056	0,16208	0,09064
5	0,14208	0,11176	5,41064	2,01816	0,198	0,0904
6	0,14152	0,11008	2,6204	1,82896	0,21512	0,09104
7	0,13992	0,1092	2,66944	1,44496	0,12784	0,09368
8	0,13688	0,10888	2,42912	1,3852	0,16632	0,09664
9	0,13608	0,10824	1,96808	0,79744	0,17312	0,09904
10	0,1356	0,10776	2,02976	0,30912	0,15072	0,10032

Tab.41: Polarisationswiderstand R_p in k Ω pro Messfleck und Messzyklus von KinPalla[®] in MS (Long range cyclic voltammetry)

Messzyklus	KP1MS	KP2MS	KP3MS	KP2.1MS	KP2.2MS	KP2.3MS
1	0,201	0,209	0,720	0,369	0,243	0,142
2	0,196	0,228	0,126	0,128	0,195	0,132
3	0,210	0,247	0,164	0,202	0,201	0,157
4	0,177	0,231	0,141	0,200	0,187	0,169
5	0,176	0,215	0,143	0,215	0,192	0,140

Tab.42: Nullstrompotentiale $E_{I=0}$ in Volt pro Messfleck und Messzyklus von KinPalla[®] in NaCl (Short range cyclic voltammetry)

Messzyklus	KP1NaCl	KP2NaCl	KP3NaCl	KP2.1NaCl	KP2.2NaCl	KP2.3NaCl
1.	-0,094	-0,102	-0,135	-0,154	-0,107	-0,169
2.	-0,079	-0,092	-0,115	-0,144	-0,103	-0,069
3.	-0,072	-0,085	-0,098	-0,146	-0,095	-0,067
4.	-0,072	-0,084	-0,090	-0,147	-0,093	-0,069
5.	-0,073	-0,083	-0,092	-0,143	-0,088	-0,070
6.	-0,074	-0,081	-0,095	-0,148	-0,087	-0,074
7.	-0,074	-0,084	-0,096	-0,150	-0,089	-0,054
8.	-0,076	-0,082	-0,097	-0,152	-0,091	-0,077
9.	-0,077	-0,084	-0,095	-0,150	-0,083	-0,089
10.	-0,074	-0,085	-0,095	-0,151	-0,083	-0,098

Tab.43: Austauschstromdichte I_0 [A/cm²] pro Messfleck und Messzyklus von KinPalla[®] in NaCl (Short range cyclic voltammetry)

Messzyklus	KP1NaCl	KP2NaCl	KP3NaCl	KP2.1NaCl	KP2.2NaCl	KP2.3NaCl
1.	1,97E-07	2,28E-07	2,85E-07	2,20E-07	2,26E-07	1,84E-07
2.	2,79E-07	3,30E-07	2,58E-07	2,44E-07	1,76E-07	4,76E-07
3.	2,97E-07	3,61E-07	2,88E-07	2,66E-07	2,03E-07	4,22E-07
4.	3,03E-07	3,60E-07	2,89E-07	2,77E-07	1,92E-07	3,45E-07
5.	3,27E-07	3,47E-07	2,79E-07	2,80E-07	2,14E-07	3,65E-07
6.	3,43E-07	3,64E-07	2,84E-07	3,01E-07	1,90E-07	3,09E-07
7.	3,11E-07	3,49E-07	3,04E-07	2,95E-07	1,80E-07	5,75E-07
8.	3,41E-07	3,93E-07	3,12E-07	3,08E-07	2,11E-07	4,43E-07
9.	3,30E-07	3,88E-07	3,08E-07	2,95E-07	1,84E-07	4,45E-07
10.	3,31E-07	3,88E-07	3,03E-07	3,16E-07	2,03E-07	4,80E-07

Tab.44: Nullstrompotentiale $E_{I=0}$ in Volt pro Messfleck und Messzyklus von KinPalla[®] in NaCl (Long range cyclic voltammetry)

Messzyklus	KP1NaCl	KP2NaCl	KP3NaCl	KP2.1NaCl	KP2.2NaCl	KP2.3NaCl
1.	-0,342	-0,333	-0,332	-0,178	-0,163	-0,181
2.	-0,596	-0,148	-0,701	-0,514	-0,073	-0,242
3.	-0,134	-0,042	-0,117	-0,032	-0,029	-0,169
4.	-0,112	-0,114	-0,100	-0,050	-0,057	-0,174
5.	-0,132	-0,143	-0,116	-0,089	-0,095	-0,182

Tab.45: Austauschstromdichte I_0 [A/cm²] pro Messfleck und Messzyklus von KinPalla® in NaCl (Long range cyclic voltammetry)

Messzyklus	KP1NaCl	KP2NaCl	KP3NaCl	KP2.1NaCl	KP2.2NaCl	KP2.3NaCl
1.	1,66E-06	1,53E-06	1,74E-06	1,03E-06	1,26E-06	2,57E-06
2.	5,55E-06	1,19E-06	7,55E-06	3,58E-06	2,77E-06	8,51E-06
3.	2,23E-05	2,06E-05	2,20E-05	1,39E-05	2,13E-05	2,34E-05
4.	2,69E-05	2,15E-05	2,23E-05	2,06E-05	2,59E-05	2,64E-05
5.	3,80E-05	2,87E-05	3,68E-05	1,75E-05	1,67E-05	2,55E-05

Tab.46: Polarisationswiderstand R_p in k Ω pro Messfleck und Messzyklus von KinPalla® in NaCl (Short range cyclic voltammetry)

Messzyklus	KP1NaCl	KP2NaCl	KP3NaCl	KP2.1NaCl	KP2.2NaCl	KP2.3NaCl
1	44,08	37,6	32,8	40,56	39,6	39,92
2	33,04	25,84	34,16	35,44	46,96	34,24
3	33,6	25,28	31,92	33,6	43,28	33,12
4	29,52	24,56	30,24	32	46,24	31,68
5	28,64	25,2	31,12	31,52	40,08	31,36
6	27,6	24,32	29,68	31,44	44,88	30,96
7	26,96	25,12	30,64	29,92	45,84	29,68
8	28,24	22,88	30,32	29,6	41,04	29,36
9	26,32	22,8	31,76	29,36	44,96	29,2
10	26,48	23,92	31,36	29,2	44	28,72

Tab.47: Polarisationswiderstand R_p in k Ω pro Messfleck und Messzyklus von KinPalla® in NaCl (Long range cyclic voltammetry)

Messzyklus	KP1NaCl	KP2NaCl	KP3NaCl	KP2.1NaCl	KP2.2NaCl	KP2.3NaCl
1	17,200	2,495	5,768	5,301	2,816	5,201
2	1,739	2,790	0,787	1,511	0,638	2,436
3	0,258	0,453	0,553	0,704	0,435	0,322
4	1,202	0,865	0,208	0,610	0,702	0,475
5	0,365	0,478	0,304	0,562	0,431	0,198

Tab.48: Nullstrompotentiale $E_{I=0}$ in Volt pro Messfleck und Messzyklus von BioHerador® in MS (Short range cyclic voltammetry)

Messzyklus	BH1MS	BH2MS	BH3MS	BH2.1MS	BH2.2MS	BH2.3MS
1.	0,057	0,079	0,052	0,078	0,076	0,116
2.	0,057	0,091	0,063	0,112	0,114	0,199
3.	0,068	0,092	0,056	0,113	0,106	0,163
4.	0,065	0,099	0,061	0,122	0,105	0,120
5.	0,064	0,090	0,067	0,127	0,116	0,139
6.	0,061	0,092	0,066	0,133	0,090	0,169
7.	0,061	0,090	0,060	0,134	0,083	0,183
8.	0,060	0,092	0,060	0,140	0,112	0,140
9.	0,061	0,101	0,066	0,143	0,098	0,127
10.	0,058	0,083	0,057	0,132	0,106	0,170

Tab.49: Austauschstromdichte I_0 [A/cm²] pro Messfleck und Messzyklus von BioHerador® in MS (Short range cyclic voltammetry)

Messzyklus	BH1MS	BH2MS	BH3MS	BH2.1MS	BH2.2MS	BH2.3MS
1.	1,12E-07	1,95E-07	1,24E-07	3,05E-07	1,83E-07	1,62E-07
2.	1,12E-07	8,07E-08	1,49E-07	2,65E-07	1,27E-07	2,25E-07
3.	1,49E-07	8,98E-08	1,60E-07	2,97E-07	2,93E-07	5,42E-08
4.	1,35E-07	1,59E-07	1,32E-07	3,55E-07	1,22E-07	3,03E-07
5.	1,52E-07	1,67E-07	1,18E-07	3,14E-07	1,20E-07	2,75E-07
6.	1,21E-07	1,54E-07	1,23E-07	3,13E-07	2,25E-07	1,12E-07
7.	1,25E-07	1,46E-07	1,06E-07	3,03E-07	2,91E-07	1,81E-07
8.	1,27E-07	9,22E-08	1,32E-07	2,94E-07	2,17E-07	4,97E-08
9.	1,30E-07	1,62E-07	1,37E-07	2,92E-07	2,89E-07	2,18E-07
10.	1,36E-07	1,82E-07	1,50E-07	2,68E-07	1,02E-07	1,79E-07

Tab.50: Nullstrompotentiale $E_{I=0}$ in Volt pro Messfleck und Messzyklus von BioHerador® in MS (Long range cyclic voltammetry)

Messzyklus	BH1MS	BH2MS	BH3MS	BH2.1MS	BH2.2MS	BH2.3MS
1.	-0,414	-0,446	-0,441	-0,045	-0,433	-0,421
2.	-0,459	-0,484	-0,461	-0,123	-0,489	-0,487
3.	-0,470	-0,497	-0,483	-0,056	-0,499	-0,497
4.	-0,478	-0,500	-0,492	-0,063	-0,503	-0,501
5.	-0,482	-0,501	-0,496	-0,466	-0,504	-0,503

Tab.51: Austauschstromdichte I_0 [A/cm²] pro Messfleck und Messzyklus von BioHerador[®] in MS (Long range cyclic voltammetry)

Messzyklus	BH1MS	BH2MS	BH3MS	BH2.1MS	BH2.2MS	BH2.3MS
1.	2,17E-05	1,56E-05	1,34E-05	3,75E-06	1,03E-05	1,06E-05
2.	9,80E-05	6,86E-05	3,96E-05	4,90E-06	8,33E-05	1,00E-04
3.	1,13E-04	8,10E-05	6,68E-05	4,85E-06	8,31E-05	1,03E-04
4.	1,11E-04	8,53E-05	7,34E-05	4,83E-06	8,38E-05	1,01E-04
5.	1,12E-04	8,21E-05	8,36E-05	1,03E-04	7,97E-05	9,33E-05

Tab.52: Polarisationswiderstand R_p in k Ω pro Messfleck und Messzyklus von BioHerador[®] in MS (Short range cyclic voltammetry)

Messzyklus	BH1MS	BH2MS	BH3MS	BH2.1MS	BH2.2MS	BH2.3MS
1.	69,2	104,24	82,16	28,72	54,08	164,56
2.	84,32	101,36	75,44	33,04	91,84	158,24
3.	70,16	105,36	91,6	27,84	110,56	116,24
4.	67,92	104,48	68,48	24,88	77,28	178,4
5.	69,2	107,52	72	27,68	86,48	204,64
6.	68,24	107,36	70,8	27,52	151,44	202
7.	68,88	108,32	85,68	27,44	153,12	201,6
8.	69,68	101,6	70,88	30,16	113,36	166,72
9.	71,68	106,56	72,4	29,2	129,28	165,84
10.	67,12	108,96	63,92	32	102,88	167,76

Tab.53: Polarisationswiderstand R_p in k Ω pro Messfleck und Messzyklus von BioHerador[®] in MS (Long range cyclic voltammetry)

Messzyklus	BH1MS	BH2MS	BH3MS	BH2.1MS	BH2.2MS	BH2.3MS
1	0,468	0,611	0,713	1,832	0,991	0,976
2	0,398	0,137	0,234	1,445	0,110	0,091
3	0,227	0,113	0,136	0,531	0,106	0,089
4	0,217	0,107	0,116	1,420	0,109	0,090
5	0,172	0,109	0,112	0,088	0,112	0,093

Tab.54: Nullstrompotentiale $E_{I=0}$ in Volt pro Messfleck und Messzyklus von BioHerador® in NaCl (Short range cyclic voltammetry)

Messzyklus	BH1NaCl	BH2NaCl	BH3NaCl	BH2.1NaCl	BH2.2NaCl	BH2.3NaCl
1.	0,047	0,044	0,044	0,034	0,032	0,028
2.	0,048	0,047	0,054	0,043	0,021	0,037
3.	0,050	0,046	0,057	0,038	0,011	0,040
4.	0,039	0,037	0,073	0,025	0,003	0,032
5.	0,035	0,035	0,063	0,038	-0,007	0,044
6.	0,030	0,034	0,063	0,025	-0,011	0,035
7.	0,026	0,033	0,068	0,036	-0,014	0,032
8.	0,042	0,034	0,064	0,038	-0,016	0,031
9.	0,033	0,032	0,061	0,034	-0,017	0,031
10.	0,071	0,042	0,065	0,037	-0,016	0,030

Tab.55: Austauschstromdichte I_0 [A/cm²] pro Messfleck und Messzyklus von BioHerador® in NaCl (Short range cyclic voltammetry)

Messzyklus	BH1NaCl	BH2NaCl	BH3NaCl	BH2.1NaCl	BH2.2NaCl	BH2.3NaCl
1.	2,86E-07	1,66E-07	1,85E-07	1,15E-07	1,69E-07	1,69E-07
2.	2,46E-07	1,22E-07	1,42E-07	8,30E-08	2,27E-07	1,22E-07
3.	2,07E-07	1,07E-07	1,38E-07	1,39E-07	2,14E-07	1,03E-07
4.	2,55E-07	1,07E-07	2,12E-07	1,86E-07	1,99E-07	2,01E-07
5.	2,48E-07	1,18E-07	1,17E-07	1,87E-07	2,19E-07	1,24E-07
6.	2,57E-07	1,15E-07	1,54E-07	1,82E-07	2,19E-07	1,16E-07
7.	3,27E-07	1,09E-07	1,32E-07	6,81E-08	2,57E-07	1,04E-07
8.	1,94E-07	1,10E-07	1,68E-07	7,85E-08	2,26E-07	2,27E-07
9.	1,94E-07	1,10E-07	1,94E-07	7,96E-08	2,34E-07	2,17E-07
10.	1,93E-07	9,68E-08	1,36E-07	1,14E-07	2,40E-07	1,50E-07

Tab.56: Nullstrompotentiale $E_{I=0}$ in Volt pro Messfleck und Messzyklus von BioHerador® in NaCl (Long range cyclic voltammetry)

Messzyklus	BH1NaCl	BH2NaCl	BH3NaCl	BH2.1NaCl	BH2.2NaCl	BH2.3NaCl
1.	-0,088	-0,171	-0,022	-0,151	-0,068	-0,095
2.	-0,107	-0,188	-0,142	-0,154	-0,098	-0,111
3.	-0,104	-0,161	-0,126	-0,112	-0,077	-0,128
4.	-0,095	-0,184	-0,120	-0,089	-0,098	-0,141
5.	-0,085	-0,195	-0,114	-0,063	-0,114	-0,149

Tab.57: Austauschstromdichte I_0 [A/cm²] pro Messfleck und Messzyklus von BioHerador[®] in NaCl (Long range cyclic voltammetry)

Messzyklus	BH1NaCl	BH2NaCl	BH3NaCl	BH2.1NaCl	BH2.2NaCl	BH2.3NaCl
1.	2,92E-06	1,19E-06	3,01E-05	1,92E-06	1,68E-06	1,19E-06
2.	1,85E-06	8,03E-06	1,99E-06	7,56E-07	1,44E-06	1,56E-06
3.	1,12E-06	1,01E-06	3,11E-06	1,25E-06	2,39E-06	2,24E-06
4.	1,16E-06	1,24E-06	3,64E-06	1,45E-06	2,18E-06	1,79E-06
5.	1,72E-06	1,00E-06	3,58E-06	1,42E-06	1,62E-06	1,34E-06

Tab.58: Polarisationswiderstand R_p in k Ω pro Messfleck und Messzyklus von BioHerador[®] in NaCl (Short range cyclic voltammetry)

Messzyklus	BH1NaCl	BH2NaCl	BH3NaCl	BH2.1NaCl	BH2.2NaCl	BH2.3NaCl
1.	33,36	58,88	46,56	83,2	49,44	82,56
2.	39,12	76,88	73,2	119,52	41,12	91,44
3.	44,16	83,36	66,96	98,64	42,64	101,44
4.	37,76	86,8	78,56	128,72	45,28	154,56
5.	37,12	82,16	88,32	138,24	38,96	111,76
6.	32,96	84	67,52	124,4	37,92	101,52
7.	29,04	86,16	64,64	152,8	35,2	90,56
8.	28,24	85,2	65,44	123,6	37,92	118
9.	45,52	84	51,04	124,72	37,6	117,84
10.	48,4	88,24	74,8	153,36	38	87,68

Tab.59: Polarisationswiderstand R_p in k Ω pro Messfleck und Messzyklus von BioHerador[®] in NaCl (Long range cyclic voltammetry)

Messzyklus	BH1NaCl	BH2NaCl	BH3NaCl	BH2.1NaCl	BH2.2NaCl	BH2.3NaCl
1	1,423	2,655	0,294	4,187	1,147	0,400
2	4,033	3,148	12,560	1,950	1,501	2,902
3	3,655	8,160	1,905	1,470	1,853	0,723
4	0,405	4,874	1,359	1,058	1,432	1,497
5	1,392	8,240	8,080	36,224	1,497	1,630

Tab.60: Nullstrompotentiale $E_{I=0}$ in Volt pro Messfleck und Messzyklus von Olympia® in MS (Short range cyclic voltammetry)

Messzyklus	O1MS	O2MS	O3MS	O2.1MS	O2.2MS	O2.3M
1.	0,107	0,101	0,099	0,104	0,122	0,099
2.	0,151	0,122	0,103	0,134	0,136	0,118
3.	0,131	0,123	0,111	0,138	0,137	0,119
4.	0,132	0,125	0,110	0,139	0,139	0,115
5.	0,134	0,126	0,111	0,138	0,137	0,116
6.	0,132	0,125	0,107	0,132	0,140	0,115
7.	0,132	0,127	0,105	0,130	0,137	0,115
8.	0,133	0,122	0,106	0,138	0,139	0,114
9.	0,147	0,127	0,110	0,133	0,137	0,114
10.	0,140	0,132	0,106	0,132	0,140	0,113

Tab.61: Austauschstromdichte I_0 [A/cm²] pro Messfleck und Messzyklus von Olympia® in MS (Short range cyclic voltammetry)

Messzyklus	O1MS	O2MS	O3MS	O2.1MS	O2.2MS	O2.3M
1.	6,79E-08	9,58E-08	3,29E-08	8,09E-08	1,93E-07	9,32E-08
2.	1,38E-07	8,31E-08	4,68E-08	8,76E-08	2,28E-07	1,25E-07
3.	5,88E-08	8,42E-08	4,23E-08	9,26E-08	2,24E-07	1,21E-07
4.	6,73E-08	8,98E-08	4,26E-08	7,70E-08	2,05E-07	1,20E-07
5.	1,84E-07	7,90E-08	3,34E-08	7,64E-08	2,07E-07	1,23E-07
6.	1,02E-07	8,05E-08	3,52E-08	8,06E-08	2,07E-07	1,01E-07
7.	7,03E-08	7,98E-08	4,03E-08	8,01E-08	1,89E-07	1,00E-07
8.	6,29E-08	8,70E-08	3,50E-08	8,06E-08	2,09E-07	1,03E-07
9.	1,61E-07	8,23E-08	3,71E-08	8,58E-08	1,90E-07	1,02E-07
10.	2,22E-07	8,58E-08	3,83E-08	8,33E-08	1,91E-07	1,01E-07

Tab.62: Nullstrompotentiale $E_{I=0}$ in Volt pro Messfleck und Messzyklus von Olympia® in MS (Long range cyclic voltammetry)

Messzyklus	O1MS	O2MS	O3MS	O2.1MS	O2.2MS	O2.3MS
1.	-0,394	-0,403	-0,405	-0,406	-0,387	-0,396
2.	-0,457	-0,467	-0,439	-0,391	-0,424	-0,403
3.	-0,464	-0,463	-0,452	-0,394	-0,428	-0,414
4.	-0,468	-0,459	-0,460	-0,400	-0,429	-0,415
5.	-0,468	-0,461	-0,461	-0,401	-0,431	-0,415

Tab.63: Austauschstromdichte I_0 [A/cm²] pro Messfleck und Messzyklus von Olympia® in MS (Long range cyclic voltammetry)

Messzyklus	O1MS	O2MS	O3MS	O2.1MS	O2.2MS	O2.3M
1.	4,06E-06	4,96E-06	3,43E-06	4,52E-06	3,18E-06	3,73E-06
2.	3,81E-05	3,84E-05	1,77E-05	5,45E-06	9,04E-06	6,44E-06
3.	4,01E-05	3,58E-05	2,50E-05	8,36E-06	1,12E-05	9,45E-06
4.	4,31E-05	2,93E-05	2,71E-05	1,01E-05	1,12E-05	9,85E-06
5.	4,40E-05	2,71E-05	3,05E-05	1,08E-05	1,10E-05	1,06E-05

Tab.64: Polarisationswiderstand R_p in k Ω pro Messfleck und Messzyklus von Olympia® in MS (Short range cyclic voltammetry)

Messzyklus	O1MS	O2MS	O3MS	O2.1MS	O2.2MS	O2.3MS
1.	139,44	98,8	268,16	45,36	117,84	91,2
2.	127,84	110,96	238,64	37,76	113,2	79,36
3.	143,44	110	239,12	39,68	116	78,96
4.	137,04	106,08	254,4	41,44	124,48	79,76
5.	155,2	109,52	252,32	41,76	121,6	79,28
6.	154,32	106,72	264,56	43,12	122,56	82,4
7.	131,28	111,36	253,6	44,24	118,88	91,76
8.	140,24	103,28	361,52	44,88	126,56	93,04
9.	146,16	104,24	292,64	45,44	124,48	88,16
10.	155,2	106,4	333,76	45,76	119,28	93,92

Tab.65: Polarisationswiderstand R_p in k Ω pro Messfleck und Messzyklus von Olympia® in MS (Long range cyclic voltammetry)

Messzyklus	O1MS	O2MS	O3MS	O2.1MS	O2.2MS	O2.3MS
1.	2,543	1,542	7,663	2,235	5,877	2,370
2.	0,240	0,234	0,505	2,107	0,955	1,899
3.	0,234	0,256	0,354	1,071	0,885	1,030
4.	0,210	0,302	0,325	0,949	0,918	1,123
5.	0,216	0,323	0,302	0,882	0,808	0,820

Tab.66: Nullstrompotentiale $E_{I=0}$ in Volt pro Messfleck und Messzyklus von Olympia® in NaCl (Short range cyclic voltammetry)

Messzyklus	O1NaCl	O2NaCl	O3NaCl	O2.1NaCl	O2.2NaCl	O2.3NaCl
1.	0,014	0,013	0,031	0,048	0,010	0,051
2.	0,025	0,031	0,024	0,057	0,031	0,057
3.	0,028	0,031	0,020	0,056	0,031	0,056
4.	0,027	0,028	0,019	0,054	0,022	0,051
5.	0,024	0,027	0,016	0,050	0,018	0,049
6.	0,021	0,045	0,013	0,046	0,013	0,046
7.	0,023	0,066	0,015	0,043	0,014	0,043
8.	0,020	0,000	0,011	0,040	0,010	0,038
9.	0,019	0,024	0,012	0,038	0,008	0,033
10.	0,020	0,023	0,009	0,038	0,006	0,031

Tab.67: Austauschstromdichte I_0 [A/cm²] pro Messfleck und Messzyklus von Olympia® in NaCl (Short range cyclic voltammetry)

Messzyklus	O1NaCl	O2NaCl	O3NaCl	O2.1NaCl	O2.2NaCl	O2.3NaCl
1.	1,77E-07	1,23E-07	2,12E-07	3,25E-07	2,50E-07	3,85E-07
2.	1,70E-07	1,95E-07	2,89E-07	3,32E-07	3,12E-07	5,10E-07
3.	1,50E-07	1,88E-07	3,33E-07	3,16E-07	3,17E-07	4,53E-07
4.	1,34E-07	2,14E-07	3,19E-07	2,99E-07	3,19E-07	4,99E-07
5.	1,29E-07	2,11E-07	3,36E-07	3,18E-07	3,55E-07	5,10E-07
6.	1,31E-07	3,07E-07	3,68E-07	3,37E-07	3,61E-07	4,88E-07
7.	1,18E-07	5,82E-07	3,55E-07	2,83E-07	4,23E-07	5,34E-07
8.	1,25E-07	8,99E-07	3,56E-07	2,97E-07	3,73E-07	5,25E-07
9.	1,12E-07	1,53E-07	3,58E-07	3,02E-07	4,29E-07	5,37E-07
10.	1,23E-07	1,45E-07	3,59E-07	2,67E-07	4,07E-07	5,79E-07

Tab.68: Nullstrompotentiale $E_{I=0}$ in Volt pro Messfleck und Messzyklus von Olympia® in NaCl (Long range cyclic voltammetry)

Messzyklus	O1NaCl	O2NaCl	O3NaCl	O2.1NaCl	O2.2NaCl	O2.3NaCl
1.	-0,117	-0,130	-0,040	-0,152	-0,135	-0,142
2.	-0,107	-0,102	-0,081	-0,174	-0,153	-0,181
3.	-0,098	-0,100	-0,074	-0,180	-0,150	-0,183
4.	-0,087	-0,107	-0,068	-0,198	-0,156	-0,191
5.	-0,106	-0,031	-0,071	-0,210	-0,151	-0,199

Tab.69: Austauschstromdichte I_0 [A/cm²] pro Messfleck und Messzyklus von Olympia® in NaCl (Long range cyclic voltammetry)

Messzyklus	O1NaCl	O2NaCl	O3NaCl	O2.1NaCl	O2.2NaCl	O2.3NaCl
1.	2,16E-06	1,58E-05	1,30E-06	2,44E-06	2,05E-06	1,44E-06
2.	3,63E-06	3,20E-06	1,24E-06	1,75E-06	2,45E-06	1,46E-06
3.	3,44E-06	3,15E-06	1,32E-06	1,90E-06	1,53E-06	1,47E-06
4.	3,50E-06	3,55E-06	1,27E-06	1,95E-06	1,36E-06	1,38E-06
5.	3,65E-06	1,24E-05	1,36E-06	1,85E-06	1,30E-06	1,37E-06

Tab.70: Polarisationswiderstand R_p in k Ω pro Messfleck und Messzyklus von Olympia® in NaCl (Short range cyclic voltammetry)

Messzyklus	O1NaCl	O2NaCl	O3NaCl	O2.1NaCl	O2.2NaCl	O2.3NaCl
1	54,4	48,16	42,24	29,68	39,12	24,48
2	54,8	47,52	33,76	27,12	29,6	18,24
3	60,08	48,4	30,08	28,64	29,12	19,52
4	66,64	43,2	29,04	29,52	27,04	17,68
5	66,88	44,96	27,84	28,08	25,84	17,52
6	70,16	30,72	27,28	25,76	24,64	18,32
7	71,36	15,04	35,44	31,68	23,76	16,4
8	77,04	10,16	26,88	31,2	23,04	16,24
9	81,04	61,6	27,04	30,56	22,08	18,24
10	76,48	64,56	26,4	33,52	21,68	15,92

Tab.71: Polarisationswiderstand R_p in k Ω pro Messfleck und Messzyklus von Olympia® in NaCl (Long range cyclic voltammetry)

Messzyklus	O1NaCl	O2NaCl	O3NaCl	O2.1NaCl	O2.2NaCl	O2.3NaCl
1	5,271	0,616	12,240	2,953	3,806	4,160
2	3,389	2,402	3,157	1,126	0,793	4,188
3	2,312	3,389	2,265	5,775	1,578	1,752
4	1,918	2,055	1,759	2,666	0,622	2,812
5	6,035	0,799	10,880	9,120	4,003	10,320

Lebenslauf

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

Publikation

Die vorliegende Arbeit wurde in Form einer Posterpräsentation mit Vortrag im Rahmen des Dentsply-Hochschulförderpreises am 09.11. 2013 auf dem deutschen Zahnärztetag in Frankfurt a.M. veröffentlicht unter dem Titel: "Bewertung der Korrosionsstabilität dentaler Legierungen mit Hilfe elektrochemischer Untersuchungsmethoden."

Eidesstattliche Versicherung

„Ich, Björn Dziedo, versichere an Eides statt durch meine eigenhändige Unterschrift, dass ich die vorgelegte Dissertation mit dem Thema: "Vergleichbare Bewertung der Korrosionseigenschaft dentaler Legierungen mit Hilfe eines neuen Messprotokolls für elektrochemische Untersuchungen" 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 (siehe „Uniform Requirements for Manuscripts (URM)“ des ICMJE -www.icmje.org) kenntlich gemacht. Die Abschnitte zu Methodik (insbesondere praktische Arbeiten, Laborbestimmungen, statistische Aufarbeitung) und Resultaten (insbesondere Abbildungen, Graphiken und Tabellen) entsprechen den URM (s.o) und 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. Sämtliche Publikationen, die aus dieser Dissertation hervorgegangen sind und bei denen ich Autor bin, entsprechen den URM (s.o) und werden von mir verantwortet.

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

Datum:

Unterschrift:

Anteilerklärung an erfolgten Publikationen

Björn Dziedo hatte folgenden Anteil an der folgenden Publikation:

Publikation 1:

Autoren: Dziedo B, Müller WD, Grundig M

Titel: : "Bewertung der Korrosionsstabilität dentaler Legierungen mit Hilfe elektrochemischer Untersuchungsmethoden."

Anlass: Die vorliegende Arbeit wurde in Form einer Posterpräsentation mit Vortrag im Rahmen des Dentsply-Hochschulförderpreises am 09.11. 2013 auf dem deutschen Zahnärztetag in Frankfurt a.M. veröffentlicht.

Beitrag: Björn Dziedo oblag die Verantwortung der Datenerhebung, Datenauswertung, sowie die Erstellung des Posters und Präsentation der vorliegenden Arbeit

Unterschrift des Doktoranden

Danksagung

Ich möchte mich sehr herzlich bei Prof (UH) Priv.-Doz. Dr. rer.nat. W.-D. Müller für die Überlassung des Themas und die vielen aufschlussreichen, wie auch inspirierenden Gespräche bedanken.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Frau Schöpf für die Unterstützung bei all den kleinen Problemen, die sich im Laufe der Zeit ergeben haben.

Zu guter Letzt bedanke ich mich bei meiner Familie für die immerwährende, bedingungslose Unterstützung.