Aus dem Zentrum für Zahn-, Mund- & Kieferheilkunde
der Medizinischen Fakultät Charité – Universitätsmedizin Berlin

DISSERTATION

Entwicklung eines Protokolls zur Bewertung des korrosionsbedingten Massenverlusts von reinem Kupfer, einer Ag-Cu-Pd- und einer Cu-Al-Dentallegierung während elektrochemischer Korrosionsmessungen mithilfe des Mini-Cell-Systems

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

vorgelegt der Medizinischen Fakultät
Charité – Universitätsmedizin Berlin

von

Annemarie Drews

aus Potsdam

Datum der Promotion: 02.03.2018

Inhaltsverzeichnis

Abstrakt V

Abstract VII

1 EINLEITUNG 1

2 LITERATUR 3

2.1 Rolle des Kupfers im menschlichen Organismus 4

2.1.1 Regulierung des Kupferhaushalts 6

2.1.2 Lokale und systemische Störungen durch freie Kupferionen 7

2.1.3 Diffusionswege der Korrosionsprodukte in der Mundhöhle und mögliche Schutzmechanismen vor überschüssigen Cu-Ionen 10

2.2 Korrosionsformen und klinische Randspalten an dentalen Restaurationen 12

2.3 Korrosionsanalysen von Dentallegierungen 15

2.3.1 in-vitro Korrosionsanalysen 15

2.3.2 in-vivo Korrosionsanalysen 16

3 PROBLEM- UND ZIELSTELLUNG 17

4 AUFGABENSTELLUNG 18

5 MATERIAL UND METHODEN 20

5.1 Darstellung der Untersuchungsmethoden 20

5.2 Mini-Cell-System (MCS) 21

5.2.1 Aufbau des Mini-Cell-Systems 21

5.2.2 Ruhepotential (E_{OCP} [V] vs. SCE) 24

5.2.3 Potentiostatische Polarisationen 24

5.2.4 Zyklische Voltammetrie 24

5.3 Probenvorbereitung und Elektrolytauswahl 25

5.4 Einordnung der Untersuchungsmethoden in das Protokoll für den Versuchsablauf 27

5.5 Elektrochemisches Messprotokoll für das Mini-Cell-System und Berechnung der Massenkonzentrationen c_{MCS} 29

5.5.1 Reinstkupfer 29

5.5.2 Kupferhaltige Dentallegierungen 31

5.6 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) 33
5.7 InfiniteFocus (Alicona) 34
5.8 Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Analyse 35

6 ERGEBNISSE 37
6.1 Messungen am Reinstkupfer 37
6.1.1 Elektrochemische Analyse (MCS) 37
6.1.1.1 Ruhepotential (E_{OCP} [V] vs. SCE) 38
6.1.1.2 Potentiostatische Polarisationen 40
6.1.1.3 Zyklische Voltammetrie 45
6.1.2 Lösungsanalyse (ICP-MS) 47
6.1.3 Volumenanalyse (InfiniteFocus) 48
6.1.4 EDX-Analyse 51
6.2 Messungen an kupferhaltigen Dentallegierungen 53
6.2.1 Ag-Cu-Pd-Dentallegierung (KinPalla®) 54
6.2.1.1 Elektrochemische Analyse (MCS) 54
6.2.1.1.1 Ruhepotential (E_{OCP} [V] vs. SCE) 54
6.2.1.1.2 Potentiostatische Polarisationen 57
6.2.1.1.3 Zyklische Voltammetrie 61
6.2.1.2 Lösungsanalyse (ICP-MS) 64
6.2.1.3 Volumenanalyse (InfiniteFocus) 68
6.2.1.4 EDX-Analyse 70
6.2.2 Cu-Al-Dentallegierung (Gaudent S®) 72
6.2.2.1 Elektrochemische Analyse (MCS) 73
6.2.2.1.1 Ruhepotential (E_{OCP} [V] vs. SCE) 73
6.2.2.1.2 Potentiostatische Polarisationen 75
6.2.2.1.3 Zyklische Voltammetrie 80
6.2.2.2 Lösungsanalyse (ICP-MS) 83
6.2.2.3 Volumenanalyse (InfiniteFocus) 87
6.2.2.4 EDX-Analyse 89

7 DISKUSSION 92
7.1 Kritische Wertung der Untersuchungsmethoden 93
7.2 Charakterisierung der analysierten Proben 96

7.2.1 Reinstkupfer 96
7.2.2 KinPalla® und Gaudent S® 100
7.3 Weiterführende Fragestellungen und Untersuchungen 105
7.4 Fazit 107

8 ZUSAMMENFASSUNG 108

9 LITERATURVERZEICHNIS 110

10 ABBILDUNGSVERZEICHNIS 115

11 TABELLENVERZEICHNIS 120

12 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS 122

13 ANHANG 123

14 LEBENSLAUF 127

15 EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG 128

16 PUBLIKATIONEN 129

17 DANKSAGUNG 130

Abstrakt

Entwicklung eines Protokolls zur Bewertung des korrosionsbedingten Massenverlusts von reinem Kupfer, einer Ag-Cu-Pd- und einer Cu-Al-Dentallegierung während elektrochemischer Korrosionsmessungen mithilfe des Mini-Cell-Systems

Einleitung: Die Verwendung kupferhaltiger Dentallegierungen ist kritisch zu betrachten, denn sie geben nachweislich Cu-Ionen in die orale Umgebung ab. In erhöhten Mengen können freie Cu-Ionen zelltoxisch wirken und pathologische Prozesse begünstigen.
Anliegen dieser Arbeit war es, ein Protokoll zur Bewertung der korrosionsbedingten Freisetzung von Cu-Ionen während elektrochemischer Korrosionsmessungen am Beispiel von Kupfer und zwei kupferhaltigen Dentallegierungen zu erstellen und zu überprüfen. Hierbei sollte verifiziert werden, ob sich das Mini-Cell-System (MCS) zur Evaluation des korrosionsbedingten Massenverlusts eignet.
Material und Methoden: Reines Cu, eine Ag-Cu-Pd- und Cu-Al-Dentallegierung wurden mithilfe des Mini-Cell-Systems bei unterschiedlichen Potentialen polarisiert. Zu dieser elektrochemischen Charakterisierung der Untersuchungsmaterialen erfolgte in programmierter Abfolge die Aufnahme des Ruhepotentials (E_{OCP} [V] vs. SCE), der halblogarithmischen I-E-Diagramme aus der zyklischen Voltammetrie (CV) sowie der I-t-Kurven aus den potentiostatischen Polarisationen. Anhand des Faraday-Gesetzes sollte über die transportierte Ladungsmenge Q der elektrochemischen Messung auf den korrosionsbedingten Massenverlust geschlossen werden.
Zur Gegenüberstellung des berechneten Massenverlusts mithilfe der Ladungsmenge wurde eine Lösungsanalyse in Form einer ICP-MS-Elementaranalyse des in der MCS-Analytik verwendeten Elektrolyten herangezogen. Mögliche Korrosionslöcher und Ablagerungen unlöslicher Produkte wurden durch eine Analyse der Oberflächenstruktur mit dem InfiniteFocus (Alicona) ermittelt. Die EDX-Analyse identifizierte die elementare Zusammensetzung der Oberfläche vor und nach der elektrochemischen Analyse.
Ergebnisse: Bei der Untersuchung am Reinstkupfer konnte die theoretische Massenkonzentration der im Kontaktbereich zwischen Metalloberfläche und Elektrolyten bewegten Ionen direkt über das Faraday-Gesetz berechnet werden. Es wurde gezeigt, dass sich große Mengen Cu-Ionen während der elektrochemischen Messung korrosionsbedingt von der Oberfläche lösen. Die tatsächliche Konzentration freier Cu-Ionen im Elektrolyten, bestimmt mit

der ICP-MS, lag nach den Polarisationen unterhalb der berechneten Massenkonzentration. Mithilfe des InfiniteFocus und der EDX-Analyse konnte ein großer Teil der Ionen in gebundener und unlöslicher Form auf der Oberfläche des Kupfers sowie der untersuchten Legierungen nachgewiesen werden.

Bei den Legierungen sollten aus den Informationen der ICP-MS die Ladungen der in den Elektrolyten freigesetzten Elemente ermittelt werden, um sie mit den elektrochemischen Ergebnissen des MCS vergleichen zu können, sodass differenzierte Aussagen bezüglich des korrosionsbedingten Massenverlusts möglich sind.

Es empfiehlt sich die zyklische Voltammetrie den potentiostatischen Polarisationen voranzustellen.

Schlussfolgerung: Das in dieser Arbeit entwickelte Protokoll ist für die Bewertung des korrosionsbedingten Massenverlusts geeignet. Mithilfe des Mini-Cell-Systems und in Kombination mit einer Lösungs- und Oberflächenanalytik kann eine Einschätzung getroffen werden, wie viele Ionen korrosionsbedingt während der elektrochemischen Untersuchung frei werden.

Schlüsselwörter: Mini-Cell-System (MCS), Korrosion, Kupfer, kupferhaltige Dentallegierungen

Abstract

Development of a protocol for evaluation of corrosion-induced mass loss of pure copper, an Ag-Cu-Pd- and Cu-Al alloy during electrochemical measurements under application of Mini-Cell-System

Introduction: The use of copper-containing dental alloys has to be assessed critically, since they verifiably expose Cu-ions into the oral environment. In increased amounts, free Cu-ions may have a cytotoxic impact which favors pathological processes.

The aim of this study was to develop a protocol for evaluation the exposition of free Cu-ions because of corrosion as the example of copper and two copper-containing alloys during electrochemical measurements.

Material and methods: Pure Cu, an Ag-Cu-Pd and Cu-Al alloy were polarized by using the Mini-Cell-System at various potentials. In a programmed sequence, the open circuit potential (E_{OCP} [V] vs. SCE), the cyclic voltammetry and potentiostatic polarizations were performed. On the basis of Faraday's Law, it was possible to conclude on the transported charge quantity Q upon the corrosion-induced mass loss.

In order to compare the theoretically calculated mass loss, an ICP-MS-elementary analysis of the applied electrolytes in the MCS-analysis was used. Potential corrosion holes and deposits of insoluble substances were detected by applying the InfiniteFocus (Alicona). The EDX-analysis identified the structure of the surface before and after the electrochemical analysis.

Results: In the test with the pure copper, the theoretical mass concentration of the ions moved in contact area between the metal surface and the electrolytes could be calculated directly by means of Faraday's Law. Substantial quantities of free Cu-ions were detected in the elementary analysis of the ICP-MS. Subsequent to the polarizations, the actual rate of release of free Cu-ions was found to remain below the theoretically calculated mass concentration. The InfiniteFocus and the EDX-analysis resulted in a large proportion of the ions in bound and insoluble form upon the surface of copper and also the copper-containing alloys.

In the case of the alloys, the charge of the released elements in the electrolyte was supposed to be extracted from the information of the ICP-MS, in order to be able to compare them to the electrochemical results thereafter. It is recommend to put the cyclic voltammetry before the potentiostatic polarization.

Conclusion: The protocol can evaluate the corrosion-induced mass loss. By means of the Mini-Cell-System and the combination of a solution and surface analysis provides a comprehensive assessment as to how many ions will released from dental alloys of corrosive processes during electrochemical measurements.
Keywords: Mini-Cell-System (MCS), corrosion, copper, copper-containing dental alloys

1 Einleitung

Kupferhaltige Dentallegierungen werden in der Zahnmedizin im Rahmen edelmetallhaltiger prothetischer Restaurationen, zur konservierenden Versorgung kariös bedingter Kavitäten oder in der dento-maxillären Orthopädie eingesetzt [1-7].

Die Zusammensetzung der dentalen Konstruktionen wird oftmals vom Zahnarzt, Zahntechniker sowie Patienten zu wenig hinterfragt, sodass die Insertion unterschiedlicher Legierungen in die Mundhöhle des Patienten erfolgt. Daraus resultiert die im Volksmund bekannte „Mundbatterie". Studien belegen, dass korrosionsbedingt freie Cu-Ionen aus dentalen Legierungen in die orale Umgebung penetrieren [8-13].

Kupfer ist für den menschlichen Organismus unverzichtbar und erfüllt eine Reihe lebenserhaltender Funktionen, jedoch kann Kupfer in seiner freien Form und in erhöhten Mengen zelltoxisch wirken und pathologische Prozesse begünstigen [14-21].

Trotz zahlreicher Untersuchungen dentaler Legierungen vor Markteinführung hinsichtlich ihrer Korrosionsstabilität stehen Krankheitsbilder im Zusammenhang mit korrosiven Erscheinungen, die auf der Oberfläche der inserierten Füllungen, Kronen, Brücken oder Prothesen erkennbar sind. Korrelationen zwischen Erkrankungen und freien Cu-Ionen werden in der Literatur zunehmend thematisiert [1, 13, 22-24]. Zum jetzigen Zeitpunkt existieren jedoch wenige Publikationen und geeignete Analyseverfahren, die gezielt die Menge der Metallionen, die aufgrund korrosiver Prozesse frei werden, untersuchen und darüber Auskunft geben, in welchem Ausmaß die stetig frei werdenden Cu-Ionen aus den dentalen Legierungen den menschlichen Organismus belasten können.

Ziel dieser Untersuchung war es, ein Protokoll zur Bewertung der korrosionsbedingten Freisetzung von Cu-Ionen während elektrochemischer Korrosionsmessungen am Beispiel von Kupfer und zwei kupferhaltigen Dentallegierungen zu generieren. In Frage kommend hierfür erschien das von Müller (2008) beschriebene Mini-Cell-System (MCS) [25], ein elektrochemisches Analyseverfahren, das Korrosionsanalysen auf kleinsten Oberflächen erlaubt. Es sollte verifiziert werden, ob sich das MCS zur Evaluation des korrosionsbedingten Massenverlusts eignet und mithilfe der gemessenen Korrosionsströme und der Ladung auf die Konzentration von Kupferionen, die sich während der Untersuchung durch die provozierten korrosiven Prozesse von der Oberfläche lösen, geschlossen werden kann.

Mithilfe einer Lösungsanalytik in Form einer ICP-MS (engl.: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) wurde in einer Elementaranalyse des Elektrolyten aus der elektrochemischen

Messung die tatsächliche Menge der in Lösung diffundierten Korrosionsprodukte identifiziert. Zudem wurde eine Analyse der Oberflächenstruktur herangezogen, um die Zusammensetzung der Legierungsoberfläche vor und nach den Polarisationen zu bestimmen und mögliche Korrosionsauflagerungen und -löcher zu überprüfen.

Im Ergebnis aller Untersuchungen war das MCS als Methode zu bewerten und zu qualifizieren, um Korrosionsanalysen auf Zahnersatz zu ermöglichen und mithilfe des Protokolls Aussagen über die Korrosionsstabilität im Hinblick auf die korrosionsbedingte Freisetzung von Cu-Ionen während der elektrochemischen Messungen treffen zu können.

2 Literatur

Kupferhaltige Dentallegierungen werden in der Prothetik als Kronen- und Brückengerüste für festsitzenden und herausnehmbaren Zahnersatz verwendet [1-4]. Außerdem sind entsprechende Legierungen in der Kieferorthopädie in Form von Loten und in der Zahnerhaltung von Amalgamen zur Füllung der Kavitäten kariöser Läsionen zu finden [5-7]. Der Zusatz von Kupfer verleiht der Legierung Festigkeit, eine ästhetische Farbgebung, antimikrobielle Eigenschaften und eine gute Polierbarkeit, was zur Minimierung der Plaqueadhärenz beiträgt [26-29].
In 35,2 % der im Dental Vademekum 2009/2010 (DDV) auf Au-, Pd- und Ag-Basis gelisteten Edelmetalllegierungen ist Kupfer vorhanden [30].
Cu ist im Wesentlichen bei den nicht aufbrennfähigen Au-Basis-Gusslegierungen vertreten, wovon 78,57 % zwischen 2,3-17 wt% Cu enthalten. Als Beispiel ist hier die Au-Ag-Pd-Legierung zu nennen, deren mechanische Festigkeit, Härte und Duktilität durch Kupfer sowie von Zink beeinflusst wird [31]. 18,75 % der im DDV genannten Aufbrennkeramiklegierungen auf Au-Basis (z.B. Au-Pt-Pd-Cu-Legierung) zeigen einen Cu-Anteil zwischen 0,1 und 19,5 wt%. Daneben existieren universelle Legierungen, d.h. die für die Verblendung mit niedrigschmelzenden Keramiken angebotenen universell verwendbaren Legierungen (z.B. Au-Ag-Pt-Cu-Legierung), wovon 23,21 % einen Cu-Gehalt von 2,9 bis 7,5 wt% aufweisen.
Entsprechend der Empfehlung des damaligen Bundesgesundheitsamts (BGA) sollten Pd-Cu-Legierungen präventiv nicht zum Einsatz kommen, da Hinweise gegenüber Unverträglichkeiten vorliegen [6, 32].
Ein weiteres Anwendungsgebiet von Kupfer ist der Einsatz als schmelzintervallsenkender Legierungszusatz bei den Dentalloten (z.B. Au-Ag-Cu-, Ag-Cu-Legierung) [31]. In 59,17 % der im DDV genannten Dentallote ist Cu mit einem Gehalt von < 0,1 bis 30,5 wt% enthalten.

Hinsichtlich der zu erwartenden Freisetzung von Kupferionen aus Dentallegierungen muss berücksichtigt werden, dass die Angaben zur Legierungszusammensetzung in Gewichtsprozent (wt%) den tatsächlichen Gehalt an Kupfer in den Edelmetalllegierungen verzerren, wie die in Tab. 1 exemplarische Zusammenstellung von Cu-haltigen Legierungen bekannter Hersteller zeigt. Im Falle von Aurofluid 3 (Metalor Technologies International SA, Marin, Switzerland) ist der atomare Cu-Gehalt in Atomprozent (at%) mehr als doppelt so hoch wie der in Gewichtsprozent.

Studien verdeutlichen, dass Kupferionen aufgrund korrosiver Prozesse in die Umgebung abgegeben werden [8-11]. Pathologien, die in Verbindung mit Kupfer stehen, rücken zunehmend in den Fokus wissenschaftlicher Untersuchungen [14-17, 19, 20, 33, 34]. Ebenso werden lokale und systemische Erkrankungen diskutiert, die direkt mit korrosionsbedingten, freien Cu- Ionen korrelieren [1, 13, 22-24].

Es sind daher die Ungleichgewichte im Kupferhaushalt interessant, die es ermöglichen, dass Kupfer bzw. freie Kupferionen angereichert werden und zu lokalen sowie systemischen Interferenzen führen. In diesem Zusammenhang soll im folgenden Abschnitt der Metabolismus des Kupfers näher beleuchtet werden. Die Aufnahme, Wirkung und Ausscheidung von Cu werden exemplarisch dargestellt. Anschließend werden mögliche Erkrankungen, die mit überschüssigen, freien Cu-Ionen in Verbindung stehen, erläutert.

Tab. 1: Beispielhafte Auswahl kupferhaltiger Dentallegierungen zur Verdeutlichung der Diskrepanz zwischen der Angabe der Legierungszusammensetzung in wt% und at% [30, 35, 36]

Legierung	Hersteller		Zusammensetzung									
			Au	Pd	Ag	Pt	Cu	Al	Zn	In	Ir	Sonstige
Gaudent S	Ivoclar	wt-%					82,7	10				Ni,Fe,Mn
		at-%					73,17	20,84				
KinPalla	Ivoclar	wt-%	12	20	46		20			2		
		at-%	6,05	18,61	42,35		31,26			1,73		
Aurofluid 3	Metalor	wt-%	71	2	9	2	14,5		1,5			Ru
		at-%	49,78	2,6	11,52	1,42	31,51		3,17			
Modulor 3	Cendres Metaux	wt-%	65	2,5	17,8	0,45	13		1,2		0,05	
		at-%	44,35	3,16	22,18	0,31	27,5		2,47		0,03	
Bio Maingold SG	Heraeus	wt-%	71		12,3	4	12,2		0,5		0,1	
		at-%	51,85		16,4	2,95	27,62		1,1		0,07	
Wegold B-SG	Wegold	wt-%	71		12,3	4	12,1		0,5		0,1	
		at-%	51,97		16,44	2,96	27,45		1,1		0,08	
Argenco Bio 1	Argen	wt-%	71,9		10,9	4,1	11,5		0,8		0,1	Sn
		at-%	53,09		14,7	3,06	26,32		1,78		0,08	
Biolor SG	Degussa Dental	wt-%	71		14	3,9	10		1		0,1	
		at-%	52,74		18,99	2,93	23,03		2,24		0,08	
Platinor G4	Heimerle und Meule	wt-%	69,8	2	13,6	4	9,1		1,5			
		at-%	51,67	2,74	18,38	2,99	20,88		3,34			
Orplid G1	Hafner	wt-%	71,9		11	7,5	9		0,5		0,1	
		at-%	55,71		15,56	5,87	21,61		1,17		0,08	
Alphador Inlay	Schütz Dental	wt-%	77	1	13,5		7,9		0,4			Sn
		at-%	59,52	1,43	19,06		18,93		0,93			
Mainbond EH	Heraeus	wt-%	70		13,4	8,5	7,5		0,5		0,1	
		at-%	54,73		19,13	6,71	18,17		1,18		0,08	

2.1 Rolle des Kupfers im menschlichen Organismus

Kupfer gehört zu den essentiellen Spurenelementen und spielt eine wichtige Rolle in der Homöostase unseres Organismus, was auf seine Funktion als Cofaktor und integraler Bestandteil einer Reihe von für den Metabolismus bedeutsamen Metalloenzymen zurückzuführen ist [17, 37-43]. Die Tab. 2 zeigt verschiedene kupferabhängige Metalloenzyme. So ist Kupfer Bestandteil im Komplex IV der Atmungskette, am Eisenhaushalt sowie

Bindegewebsstoffwechsel beteiligt und bei der Synthese von Melanin und Katecholamine involviert. Nicht spezifisch gebundenes Kupfer kommt im Plasma mit einer Konzentration von 0,05-0,15 µg/ml vor [14, 44]. Die im Körper befindliche Gesamtmenge liegt bei ca. 1,5 mg/kg Körpergewicht [38, 39, 45, 46]. Für Erwachsene wird empfohlen täglich 1-1,5 mg zu sich zu nehmen [45, 47], was in der Regel über eine ausgewogene und abwechslungsreiche Ernährung erreicht wird. Kupferreiche Nahrungsmittel sind Leber, Innereien, Linsen, Erbsen, Bohnen, Meeresfische, Huhn, Nüsse, Schokolade und Vollkornerzeugnisse. Die Scientific Committee on Food (SCF) warnt vor einer Aufnahme von mehr als 5 mg/d (Tolerable Upper Intake Level of Copper) [47]. Eine gesteigerte Aufnahme kann durch Komplexierung der Kupferionen mit Proteinen sowie Zitrat- und Oxalatverbindungen erfolgen, wohingegen Kalzium- und Zinkionen, Phytate und Faserstoffe eine Resorption von Cu im Gastrointestinaltrakt (GIT) vermindern können [45].

Tab. 2: Übersicht kupferabhängiger Metalloenzyme mit Lokalisation und Funktion [21]

Enzym	**Lokalisation**	**Funktion**
Cytochrom-C-Oxidase [17, 37-42]	Mitochondrien	Komplex IV der Atmungskette; oxidative Phosphorylierung (zellulärer Energiestoffwechsel)
Superoxiddismutase [17, 37-43]	Zytosol, Plasma, Mitochondrien	Entgiftung von Superoxidradikalen (Schutz vor oxidativen Stress)
Caeruloplasmin [37, 38, 40, 41, 43]	Plasma	Eisen- und Kupferhaushalt, oxidativer Schutz, Akut-Phase-Protein
Ferroxidase II [39]	Plasma	Oxidation $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ (Eisenstoffwechsel)
Lysyloxidase [38, 39, 41, 42]	Haut, Knochen, Knorpel, andere Gewebe	Bindegewebsstoffwechsel, Quervernetzung von Elastin- und Kollagenfibrillen
Tyrosinase [37-39, 42]	Vesikel im Zytoplasma der Melanozyten	Melaninbiosynthese (Pigmentierung Haut, Haare, Aderhaut)
Dopamin-β-Hydroxylase [38, 39, 41, 42]	Nebennierenmark, Zentrales Nervensystem (ZNS)	Synthese von Katecholaminen wie Dopamin, Adrenalin, Noradrenalin
Monoaminooxidase (MAO) [39, 40, 42]	Mitochondrien, insb. Neurone des ZNS	Abbau Katecholamine
Aminoxidase [39, 41, 42]	Mitochondrien	Oxidation primärer Amine wie Histamin, Serotonin
Uricase [37]	Niere, Leber	Abbau Harnsäure zu Allantoin (Endprodukt des Abbaus von Purinbasen)
Peptidylglycin-α-midierende Monooxygenase [40, 41, 43]	Plasma	Aktivierung von neuroendokrinen Peptiden

2.1.1 Regulierung des Kupferhaushalts

Neben den positiven Effekten auf den Organismus können freie Kupferionen in erhöhten Mengen jedoch zelltoxisch wirken und pathologische Prozesse begünstigen (siehe Kap. 2.1.2). Es ist zu erwarten, dass Regulationsmechanismen zur Vermeidung von Cu-Anreicherungen und zur Kontrolle des Cu-Spiegels im Metabolismus existieren. Das Schema der Abb. 1 gibt einen Überblick über die gastrointestinale Adsorption, den Transport von Cu-Ionen in die Zellen und in den Blutkreislauf sowie über den Regulations- und Kontrollzyklus für den Cu-Haushalt in der Leber.

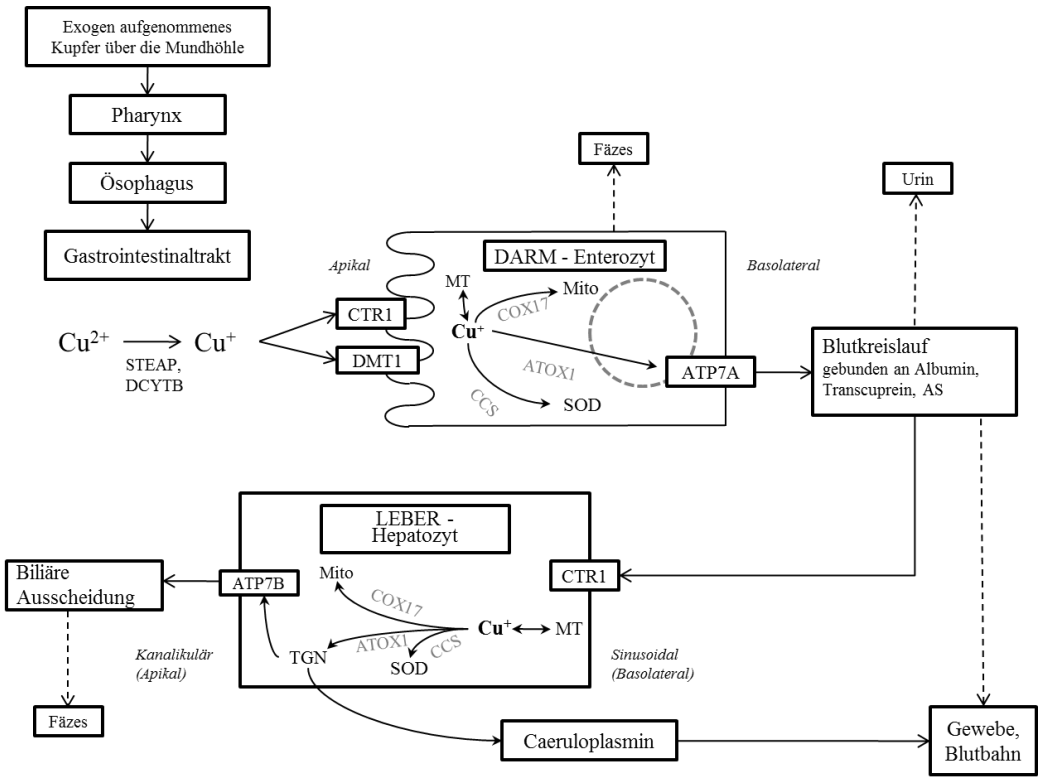


Abb. 1: Übersicht des Kupferhaushalts im menschlichen Organismus

Die exogen aufgenommenen Kupferionen werden an der Darmwand mithilfe von Steap- und Dcytb-Proteinen reduziert und durch die luminal lokalisierten Transporter wie CTR1 und DMT1 in den Enterozyten aufgenommen. Über Proteine wie Metallothionein (MT) können die Cu-Ionen zwischengespeichert sowie durch Metallochaperone (ATOX1, CCS, COX17) zu Zielenzymen (Mitochondrien (Mito), Superoxiddismutase (SOD)) befördert werden. Über die kupferspezifische ATPasen (ATP7A) gelangen die Cu-Ionen in den Blutkreislauf und werden proteingebunden zur Leber oder bereits in die unterschiedlichen Gewebe transportiert. Im Hepatozyten findet ein ähnlicher Mechanismus wie in der Darmzelle statt. Der größte Teil der Cu-Ionen wird über das trans-Golgi-Netzwerk (TGN) in das Caeruloplasmin (CP) eingebaut. Beim Kupferüberschuss folgt eine biliäre Ausscheidung über ATP7B.

(Generelle Quellen: [16, 19, 21, 39, 40, 48-54])

Neben der CTR1-Adsorption ist die Aufnahme von Cu über den Transporter DMT1 möglich [39, 48, 52, 55, 56], welches für die Resorption von Fe^{2+} im Enterozyten bekannt ist. In der Studie von Arredondo et al. (2003) wurde anhand von Caco-2-Zellen ermittelt, dass ca. 50 % der Kupferionen über DMT1 aufgenommen werden [48]. Neuere Untersuchungen identifizieren zudem einen zum CTR1 homologen Kupfertransporter CTR2 [19, 55, 57]. Andere Autoren weisen auf weitere, noch unbekannte Transporter hin und verdeutlichen, dass die Kontrolle und Aufnahme von Kupferionen noch nicht vollständig erforscht ist [52].
Ebenso ist nicht geklärt, inwiefern die Leber Signale erhält, wenn beispielsweise korrosionsbedingt freie Kupferionen außerhalb des Gastrointestinaltrakts aufgenommen werden, im Überschuss vorliegen und so möglicherweise die bisher bekannten Regulationsmechanismen verändert.

2.1.2 Lokale und systemische Störungen durch freie Kupferionen

Da Kupfer in zwei unterschiedlichen Oxidationsstufen vorkommt, bildet es einen idealen Partner für Redoxreaktionen ($E°(Cu^{+}/Cu^{2+})$ = 0,15 V) und übernimmt eine katalytische Funktion in mehreren biochemischen Reaktionen im menschlichen Organismus [16, 58]. So fungieren Cu-Ionen als Cofaktor der Superoxiddismutase zur Entgiftung von Superoxidradikalen [37-43]. Kupfer kann in erhöhten Mengen jedoch Radikale produzieren (ROS, engl. reactive oxygen species), die oxidativen Stress begünstigen [14-17].

Prooxidative Effekte

Steht Sauerstoff als Reaktionspartner zur Verfügung, können reaktive Sauerstoffspezies wie Singulettsauerstoff oder Superoxidanionen durch freie Kupferionen, in der Funktion als biochemischer Katalysator, gebildet werden [15, 24, 47]. In der Fenton- und Haber-Weiss-Reaktion beeinflusst Kupfer zudem die Bildung von Hydroxylradikalen [15-18, 40]. Monovalentes Kupfer reagiert in der Fenton-Reaktion mit Wasserstoffperoxid zu den toxischen Hydroxylradikalen ($OH^{\bullet}$) (Formel 2.1). In der Haber-Weiss-Reaktion katalysieren die Cu-Ionen die Entstehung von Hydroxylradikale, indem Superoxidradikale mit Wasserstoffperoxid reagieren (Formel 2.2).

Fenton-Reaktion: $$Cu^{+} + H_2O_2 \rightarrow Cu^{2+} + OH^{\bullet} + OH^{-}$$ (2.1)

Haber-Weiss-Reaktion: $$O_2^{\bullet-} + H_2O_2 \rightarrow O_2 + OH^{\bullet} + OH^{-}$$ (2.2)

Die Sauerstoffradikale können Strangbrüche in der DNA, Veränderungen der DNA-Basen und Fehlbildungen induzieren, von Proteinen das aktive Zentrum und Raumstrukturen manipulieren [40, 47]. In der Studie von Brewer et al. (2010) wird beschrieben, dass eine durch Kupferionen kontinuierliche Produktion toxischer Radikale eine Zerstörung der Mitochondrien bewirkt, sodass der Alterungsprozess beschleunigt wird [14]. Ebenso steigt durch den von Kupferionen verursachten oxidativen Stress und die einsetzende Lipidperoxidation (LDL, engl.: Low Density Lipoprotein) das Risiko für Arteriosklerose und deren Folgeerkrankungen [14, 17, 19, 20, 59].

Neurodegenerative Erkrankungen

Neurodegenerative Erkrankungen wie Alzheimer, Parkinson oder Prionenkrankheit werden in Studien mit freien Cu-Ionen in Zusammenhang gebracht [14-17, 19, 20, 33, 34]. So übernehmen Kupfer und Eisen eine wichtige Funktion in der Induktion der Aggregation der Aβ-Plaques [33]. Dabei wird eine stetige Verschlechterung der kognitiven Leistungsfähigkeit durch Ablagerungen der senilen Plaques im Gehirn eingeleitet, sodass ein selektiver Verlust an Neuronen und eine herabgesetzte synaptische Dichte zustande kommen.

Ebenso korreliert die Prionenkrankheit, die als Creutzfeld-Jakob-Krankheit bekannt ist, mit freien Cu-Ionen. Neben der Affinität des Prion-Proteins zum Kupfer wurde festgestellt, dass Cu die Endozytose des Prionen-Proteins von der Zelloberfläche stimuliert [60, 61].

Zusammenhang zwischen Kupfer- und Eisenstoffwechsel

Kupfer ist maßgeblich für die Ferroxidaseeigenschaft des in der Leber synthetisierten Kupferspeicherproteins Caeruloplasmin (CP) verantwortlich. In der Literatur werden bezüglich der Bindung der im Plasma befindlichen Cu-Ionen am CP unterschiedliche Angaben getroffen, diese schwanken zwischen 65 bis 95 % [37, 39, 41, 50, 56]. Die Bedeutung für den Eisenstoffwechsel wird an einer autosomal-rezessiv vererbten Aceruloplasminämie reflektiert, da die Mutation des Caeruloplasmin-Gens der in Studien getesteten Mäuse eine Beeinträchtigung in der Eisenmobilisation hervorrief [16, 56, 62]. Ein Transport von Fe durch das Transferrin ist nur im Fe-III-Zustand möglich und dementsprechend abhängig von der im CP konsekutiven Reduktion Cu^{2+} zu Cu^{+} [63] (Formel 2.3 und 2.4). Es konnte zudem nachgewiesen werden, dass Fe^{2+} und Cu^{+} um die Bindungsstelle am DMT1 konkurrieren [48, 56].

Oxidation: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$ (2.3)

Reduktion: $CP\ (Cu^{2+}) + e^{-} \rightarrow CP\ (Cu^{+})$ (2.4)

Neben der Verflechtung zwischen dem Kupfer- und Eisenhaushalt findet man auch Wechselwirkungen zwischen Zink und Kupfer. Überschüssiges Zink verhindert eine ausreichende Resorption von Kupferionen durch die Darmwand [64]. Da Kupfer für die Eisenaufnahme benötigt wird, resultiert durch eine erhöhte Menge an Zink indirekt eine Eisenmangelanämie [64].

Immunologische Reaktionen

Abhängig von der Immuntoleranz prägen immer häufiger Immunreaktionen in Form von Typ-IV Sensibilisierungen den klinischen Alltag. Freie Metallionen fungieren als Haptene und modulieren körpereigene Eiweiße, die als fremd erkannt werden [65, 66]. Es existieren Anhaltspunkte, dass kupferhaltige Restaurationsränder immunologische Reaktionen an der Gingiva auslösen. Baumgardner et al. (1993) konnten an Gingivazellen in in-vitro Untersuchungen zeigen, dass Cu-Ionen in der Gingiva akkumulieren und inflammatorische Reaktionen an Restaurationsrändern hervorrufen, was durch eine erhöhte Proliferation von T- und B-Zellen sowie der Freisetzung von IL2 nachgewiesen werden konnte [13]. Ein weiterer Hinweis der Akkumulation von Cu-Ionen und anderen Metallionen sind die „Tätowierungen“ bzw. Pigmentierungen der Gingiva nahe von (ehemaligen) Amalgamrestaurationen [11, 67, 68] (Abb. 2).

Abb. 2: Amalgamtätowierung eines Patienten unterhalb des Brückengliedes Regio 26
rechts: Vergrößerung der Amalgamtätowierung (Bild: A. Drews, L. Höhne, [21])

Orale Manifestationen

Korrelationen zwischen zahnmedizinischen Erkrankungen und kupferhaltigen Legierungen findet man vor allem im Bereich der Parodontologie. In-vitro Untersuchungen demonstrieren die Freisetzung von Cu- und anderen Metallionen aus dentalen Legierungen, die einen signifikanten zytotoxischen Effekt auf die Fibroblasten-Zellkultur haben [69, 70]. Waddington et al. (2000) weisen gezielt auf sichtbare Verbindungen zwischen den durch Cu- sowie Fe-Ionen induzierten ROS und der Ätiologie der Parodontitis hin [24]. In der Studie von De Souza et al. (2000) konnte zudem eine Inhibition der Matrix-Metalloproteinasen MMP-2 und MMP-9 durch Zink- und

Kupferionen beobachtet werden [71]. Die daraus resultierende Gewebsdestruktion begünstigt die parodontale Problematik. Einige Autoren sehen eine Beziehung zwischen elektrochemischen Mikroströmen und Mundschleimhauterkrankungen wie die Leukoplakie und der Orale Lichen Planus (OLP) [72, 73].

Pathogalvanismus und Allgemeinsymptome

Studien verdeutlichen Kohärenzen zwischen dem Pathogalvanismus und Allgemeinsymptomen, indem Beschwerden wie Kopfschmerzen, Kreislaufbeschwerden, Schlafbeeinträchtigungen, gastrointestinale, psychovegetative oder zentralvenöse Störungen beschrieben werden [69, 74]. Die systemische Verteilung von Kupfer als potenzielles Korrosionsprodukt wird an der Analyse des Blutplasmas in den Studien von Lindh et al. (2001) und Frisk et al. (2006) gezeigt, indem eine Korrelation zwischen Amalgamfüllungen, erhöhten Mengen an Cu und den bereits genannten Allgemeinsymptomen der Patienten festgestellt wurden [23, 75].

Morbus Wilson-Syndrom

Deutlich wird die systemische Auswirkung eines Kupferüberschusses anhand des Wilson-Syndroms. Patienten mit einem Morbus Wilson-Syndrom weisen eine Konzentration an freien Kupferionen im Blut von 0,5 µg/ml auf [14]. Durch eine Mutation im ATP7B-Gen induzieren lytische sowie nekrotische Prozesse eine Leberzirrhose. Ebenso gehören Verhaltensstörungen, Dysarthrien, Kardiomyopathien, renale Glukosurie, Nierensteine, Blutungsneigungen sowie hämolytische Krisen zum Krankheitsbild des Morbus Wilson Syndroms [76].

2.1.3 Diffusionswege der Korrosionsprodukte in der Mundhöhle und mögliche Schutzmechanismen vor überschüssigen Cu-Ionen

Insgesamt existieren derzeit wenige Evidenzen, wie der menschliche Organismus die Belastung freier Cu-Ionen reguliert, wenn diese täglich und über einen längeren Zeitraum durch Korrosion aus den dentalen Legierungen freigesetzt werden. Direkte Penetrationswege in der Mundhöhle können über die Gingiva oder Dentintubuli erfolgen und werden in der Abb. 3 veranschaulicht.
Folgende physiologische Schutzmechanismen vor toxischen Cu-Ionen kommen in Betracht:

1. Steuerung des Imports durch CTR1, womöglich durch DMT1 und andere Transporter
2. Bindung an Proteine durch Metallothionein, Gluthation und Metallochaperone
3. Der Export aus der Zelle durch ATP7A/7B.

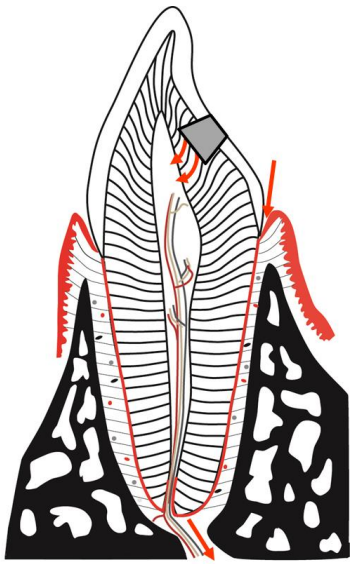


Abb. 3: Schematische Darstellung möglicher Diffusionswege von Korrosionsprodukten am und im Zahn (s. Pfeile) (in Anlehnung an Radlanski (2011) [21, 77])
Über die Dentintubuli besitzen die Cu-Ionen die Möglichkeit in das Pulpencavum einzudringen und direkt in die Zellen der Pulpa und über das Foramen apicale in die des Desmodonts zu infiltrieren. Über ATP7A erfolgt der Transfer des Kupfers aus der Zelle in den Blutkreislauf.

Das Transportprotein CTR1, das in allen Zellen des Organismus vorkommt [39, 78], ist befähigt die Kupferaufnahme und Akkumulation in Zellen zu stimulieren [16]. Da es sich zumeist um divalentes Kupfer handelt und CTR1 nur monovalentes Kupfer aufnehmen kann [15, 19, 39, 79], muss es über Metalloreduktasen reduziert werden. Dabei spielen Steap- und Dcytb-Proteine eine Rolle [19, 51, 53]. Der Mechanismus, durch den die Kupferionen reduziert werden und die extrazellulären Liganden, die sie auf CTR1 liefern, sind nicht umfassend geklärt [19]. Es gibt Hinweise, dass bei erhöhter Cu-Ionenkonzentration überexprimiertes CTR1 endozytiert und degradiert wird [15, 19, 78].
Das Protein Metallothionein (MT) präsentiert sich im Zytosol aller Zellen des Organismus und dient der Detoxifikation sowie zum Schutz vor oxidativen Stress [80]. Durch seinen hohen Anteil an Cystein von bis zu 30 % bindet MT über seine SH-Gruppen an Metallionen [81, 82]. Studien geben Anhaltspunkte, dass MT vermehrt als Stressantwort produziert und die Expression durch schädliche und überzählige Metallionen sowie die reaktive Sauerstoffspezies getriggert wird [83].
Jomova et al. (2011) und La Fontaine et al. (2007) verdeutlichen in ihrer Arbeit ebenso eine Korrelation zwischen der Kupfer- und Gluthation(GSH)-Homoöstase [17, 52]. Das in der Leber

synthetisierte Gluthation reduziert durch vorherige Komplexierung das Kupfer zu Cu^{+}, sodass der Einbau in das Metallothionein ermöglicht wird. Wenn GSH weniger vorhanden ist, erfolgt eine reduzierte Aufnahme von Cu in MT [84].
Neben dem Metallothionein existieren die ATPasen ATP7A (Menkes-ATPase) und ATP7B (Wilson-ATPase), die Kupfer zu den neu synthetisierten Cuproenzymen transportieren und Kupfer aus der Zelle exportieren. Diese besitzen die Fähigkeit die Lokalisation innerhalb der Zelle an die Konzentration der Kupferionen anzupassen (syn. Trafficking). Bei erhöhtem Kupferspiegel wird sowohl ATP7A als auch ATP7B vom trans-Golgi-Netzwerk (TGN) in Vesikel transferiert und in der jeweiligen polarisierten Zelle entweder nahe der basolateralen Membran (ATP7A) oder nahe der apikalen Membran (ATP7B) für den Kupferexport lokalisiert [52, 85, 86]. Der Kupfertransporter wird dabei recycelt [38]. Überschüssiges Kupfer wird in der Galle in Verbindung mit Proteinen und Aminosäuren in den Stuhl ausgeschieden.

Durch die Bedingungen in der Mundhöhle und den unterschiedlichen Legierungsbestandteilen entstehen unerwünschte elektrochemische Prozesse, sodass eine unkontrollierte Freisetzung von Metallionen aus den dentalen Werkstoffen resultiert. Die stetige und tägliche Lösung freier Cu-Ionen von der Oberfläche der Legierung als Folge von korrosiven Prozessen könnte eine schleichende Überdosierung induzieren. Wataha et al. (2000) zeigen in ihrer Publikation, dass vor allem die Elemente, die über einen längeren Zeitraum den Organismus belasten, lokal toxische Effekte verursachen [1]. Inwiefern die genannten Mechanismen zum Schutz vor den korrosionsbedingten, freien Cu-Ionen eintreten, ist bisher unzureichend erforscht.

2.2 Korrosionsformen und klinische Randspalten an dentalen Restaurationen

Die Bedeutung des Kupfers im Organismus und die möglichen Auswirkungen überschüssiger Cu-Ionen verdeutlichen die Notwendigkeit der Kenntnisse über die Korrosionsstabilität der in der Mundhöhle inserierten Dentallegierungen.
Die Korrosionsbeständigkeit ist direkt mit der Biokompatibilität eines zahnärztlichen, metallischen Werkstoffes verknüpft. Somit sind Korrosionsprüfverfahren eine unabdingbare Voraussetzung, um die Stabilität metallischer Werkstoffe in der Zahnheilkunde zu evaluieren. Zwar unterliegen die zahnärztlichen Werkstoffe dem Medizinproduktegesetz und den Konformitäten unterschiedlicher EN-Normen [30], jedoch finden diese Prüfverfahren vor Markteinführung an relativ großflächigen Prüfkörpern und nicht an den für den Einsatz am

Patienten vorgesehen Proben statt [25]. Die Bedingungen in der Mundhöhle wie schwankende pH-Werte, veränderte Temperaturen und 100 % Feuchtigkeit beeinflussen die Korrosionsbeständigkeit maßgeblich und bleiben bei den Untersuchungen unberücksichtigt [87]. Technische und iatrogene Faktoren üben ebenso Einfluss auf die Metallstruktur aus. Die beispielsweise thermische Behandlung einer Legierung durch Aufbrennen von Keramiken kann eine Änderung in der Struktur sowie Zusammensetzung und somit eine erhöhte Freisetzung von Cu induzieren [66]. Die Auswahl des Befestigungszements, der Zustand der Zementfuge oder die Oberflächenbeschaffenheit durch Einschleifmaßnahmen der Restauration nach Eingliederung der Legierung konkretisieren, dass die Beurteilung der Korrosionsbeständigkeit differenziert betrachtet werden muss.

Es existiert eine Vielzahl von Korrosionsarten und -formen mit unterschiedlicher Klassifizierung und Bedeutung in der Zahnmedizin. Neben dem punkt- oder flächenförmigen Erscheinungsbild geht die Korrosion mit einem Materialverlust einher, der optisch als verfärbte oder aufgeraute Oberfläche identifiziert wird. Durch die zunehmende Adhäsionen von Plaque und Vergrößerung der Gesamtoberfläche wird die Korrosion begünstigt [88].

Kontaktkorrosionen treten auf, wenn antagonistische Zähne mit Konstruktionen unterschiedlicher Legierungen des edlen und unedlen Charakters versorgt wurden. Durch die Ausbildung eines temporären galvanischen Elements korrodiert im Kontakt mit dem Speichel das unedlere Metall. Abhängig von der Legierungs- und Elektrolytzusammensetzung sowie der Messmethode findet man in der Literatur bei der Untersuchung von Potentialen zwischen unterschiedlichen Legierungen Angaben von 50 mV bis 1000 mV [6, 69, 72, 89]. Größte Potentialdifferenzen wurden zwischen neu gelegten Amalgam- und Goldlegierungen von 400 bis 1000 mV gemessen [89]. Nach Kappert et al. (1989) liegt die durchschnittliche Reizschwelle für metallgeschmackliche Sensationen bei 1000 ± 250 mV und für elektrische Empfindungen bzw. Ansatzschmerzen bei 1200 ± 400 mV für Patienten, die bereits in der Anamnese galvanische Missempfindungen angaben [89]. Durch einen Dauerkontakt benachbarter Legierungskomponenten ist ein permanenter Stromfluss möglich [25]. Aufgrund von herstellerbedingten Veränderungen in der Zusammensetzung oder Inhomogenitäten innerhalb einer Legierung können auch Lochfraßkorrosionen induziert werden.

Ebenso relevant sind Spaltkorrosionen in Form von Belüftungselementen (Abb. 4). Die von Dreyer-Jorgenson (1958) [90] postulierten klinischen Randspalten für eine maximale Passgenauigkeit zwischen Zahn und Zahnersatz von 50 µm sind nur schwer realisierbar. An 115 in-situ belassener Kronen extrahierter Zähne errechneten Donath et al. (1987) einen mittleren

Abstand zwischen dem zervikalen Kronenrand und der Präparationsgrenze von 632 µm sowie einen Zementspalt von 252 µm [91]. Spiekermann (1986) stellte eine durchschnittliche Zementspaltbreite von 382 µm anhand von 142 restaurierten Zähnen fest [92]. Schwickerath et al. (1979) demonstrieren in ihrer Studie, dass bei einer Zunahme der Spaltbreite von 0,1 mm sich die Spalttiefe um 0,067 mm vergrößert [93]. Infolgedessen tritt der Befestigungszement mit dem Speichel und Gewebsflüssigkeiten in Kontakt. Dies führt zu einem persistierenden Flüssigkeitszutritt und zu einem „Auswaschen“ des Zements. Durch die Anreicherung von Sauerstoff bilden sich Belüftungs- bzw. Konzentrationselemente, die eine Spaltkorrosion einleiten [94]. Der Spaltgrund wird zur Anode, sodass die Oxidation des Metalls induziert wird. Die im Randspalt erzeugte Kapillarwirkung führt zu einem Persistieren des Elektrolyten und damit zur länger andauernden Korrosion [95]. Durch Diffusionsvorgänge, die als Folge der Korrosion zum Abtransport der Korrosionsprodukte auftreten, kommt es zu einer Dauerbelastung.

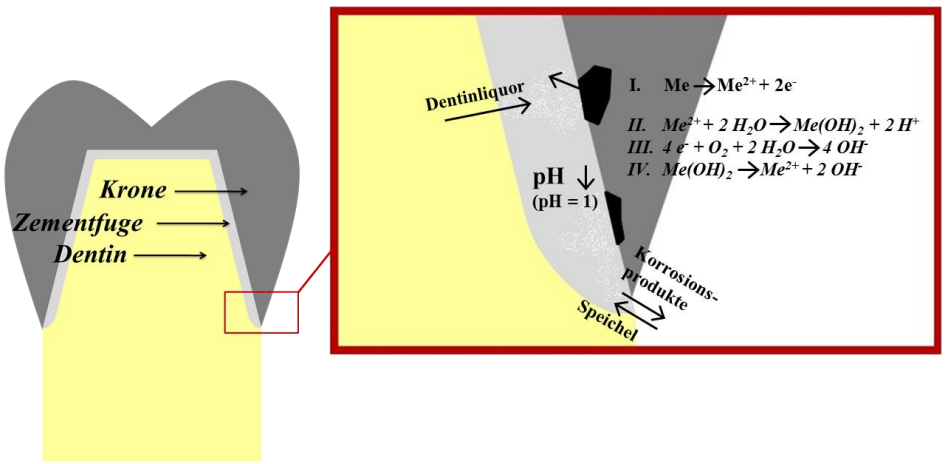


Abb. 4: Schematische Darstellung der Reaktionen einer Spaltkorrosion am Kronenrand (in Anlehnung an Müller (2008) [96])

Durch den Flüssigkeitszutritt aus dem Speichel und Dentinliquor wird die Korrosion induziert (I). Als Folge können Reaktionsprodukte wie Metallhydroxide gebildet werden (II). Eine Aufrechthaltung der Korrosionsreaktion wird durch einen e^- -Verbrauch bewirkt (III). Ein Abtransport der dissoziierten Korrosionsprodukte (IV) kann über den Spalt in die Umgebung oder in die Dentintubuli erfolgen. Aufgrund der stetigen H_2O-Zufuhr wird gemäß nach Le Chatelier die Bildung von H^+-Ionen gefördert, sodass der pH-Wert unterhalb der Restauration sinkt.

2.3 Korrosionsanalysen von Dentallegierungen

2.3.1 in-vitro Korrosionsanalysen

Zur Untersuchung der Korrosionsstabilität werden Analysen der Gewichtsveränderung, elektrochemische Messungen und die Bewertung der Oberflächenbeschaffenheit mithilfe von licht- und rasterelektronenmikroskopischen Methoden herangezogen. Die Verfahren differieren in der Auswahl- und Vorbereitung der Proben, dem Elektrolyten sowie dem Messprotokoll und der Einstellungsparameter. Eine Basis zur Standardisierung hat die DIN EN ISO 10271:2011 vorgenommen, die Immersionstests und eine elektrochemische Prüfung in Form einer potentiometrischen Polarisation festlegt [97].

Immersionstest

Beim Immersionstest erfolgt nach zeit- und temperaturabhängiger Lagerung der Legierung in einem Elektrolyten die gravimetrische Bestimmung des Materialverlusts, um mithilfe einer Gewichtsveränderung auf die Quantität von Korrosionsprodukten schließen zu können. Um auch die Menge der gelösten Ionen erfassen zu können wird eine Lösungsanalyse, beispielsweise durch die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) bzw. der ICP-MS, angeschlossen. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass nicht alle Korrosionsprodukte gleich löslich sind und auf der Oberfläche möglicherweise zurückbleiben, was somit auch das Ergebnis beeinflusst. Kritisch ist hier anzumerken, dass die Größe der für diese Untersuchungen notwendigen Proben und deren Herstellung keinen Bezug zur Praxis im Labor haben [25].

Elektrochemische Analyse

Das Korrosionsverhalten metallischer Biomaterialen ist verlässlich nur mithilfe elektrochemischer Messungen zu bewerten [25].

Mit der Aufnahme von Polarisationskurven (I-E-Kurven) können charakteristische Parameter wie Nullstrom- und Durchbruchspotential, Austauschstromdichte, Polarisationswiderstand oder die Passivität einer Legierung ermittelt werden, die Aussagen über das Korrosionsverhalten ermöglichen. Vorteil der elektrochemischen Messmethode ist die nahezu zerstörungsfreie Analyse der Legierung, die zudem die Bewertung auf realem Zahnersatz erlaubt. Jedoch erfordert die Interpretation der Messparamater aus I-E-Kurven genaue Kenntnisse und Erfahrung in der Durchführung sowie Auswertung.

Strukturuntersuchung der Oberfläche

Mithilfe von licht- und rasterelektronenmikroskopischer Betrachtungen können Veränderungen auf der Oberfläche nach zeit- und temperaturabhängiger Lagerung im Elektrolyten veranschaulicht werden. Das Rasterelektronenmikroskop (REM) kann als alleiniges Verfahren zur Bewertung der Korrosionsstabilität oder adjuvant neben Untersuchungen wie der elektrochemischen Analyse verwendet werden [36, 98], um beispielsweise Korrosionslöcher und -produkte nach elektrochemischer Belastung darzustellen und die Zusammensetzung der Oberfläche zu ermitteln. Durch die Kombination mit einer energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX, engl.: energy dispersive x-ray analysis) kann die Menge und Verteilung eines Elements auf der Oberfläche einer Legierung bestimmt werden. Optische 3D-Messsysteme ermöglichen präzise Form- sowie Rauheitsanalysen und können ebenfalls zur Charakterisierung von Oberflächenbeschaffenheiten mithilfe der Messungen von Volumen, Schneidekanten, Profil-/Flächenrauheiten eingesetzt werden.

2.3.2 in-vivo Korrosionsanalysen

In-vivo Korrosionsanalysen finden beispielsweise in Form der Aufnahme von Mikroströmen zwischen den Legierungen statt. Die Messgeräte erfassen dabei die gezielte Entladung [69] und geben eine Orientierung der Stärke eines galvanischen Elements, das zwischen approximalen und intermaxillären Kontakten von verschiedenen Legierungen gebildet werden kann. In der Studie von Kappert et al. (1989) [89] sind diesbezüglich Schwellenwerte für metallgeschmackliche Erlebnisse analysiert worden. In dieser Untersuchung wird zudem postuliert, dass Aussagen über die Korrosionsstabilität mit dieser Methode nicht möglich sind.

Der Speichel des Patienten kann auf Korrosionsprodukte mithilfe einer Multielementanalyse durch die ICP-MS untersucht werden. Hierzu hat das Institut für Medizinische Diagnostik MVZ GbR (IMD Berlin) ein Protokoll entwickelt, dass die Analyse der korrosionsbedingten Metallionenbelastung im Morgenspeichel aus dem im Mund des Patienten integrierten metallischen Konstruktionen erlaubt [99]. Dies kann durch eine Speichelanalyse nach Kauen mit einem Kaugummi durch den Patienten ergänzt werden, um so Metallpartikel aus dem Zahnersatz durch mechanischen Abrieb nachzuweisen.

3 Problem- und Zielstellung

Die Anwendung kupferhaltiger Dentallegierungen ist gründlich zu überprüfen, denn Studien zeigen, dass Cu-Ionen korrosionsbedingt in die Mundhöhle abgegeben werden [8-13]. Erkrankungen, die im Zusammenhang mit freien Cu-Ionen stehen, werden in der Literatur zunehmend beschrieben [1, 13, 22-24]. Darum sollte die Menge der Cu-Ionen bekannt sein, die korrosionsbedingt von der Oberfläche dentaler Legierungen gelöst werden, was geeignete Untersuchungsmethoden voraussetzt. Jedoch sind gegenwärtig wenige Studien und Analyseverfahren bekannt, die gezielt die Menge freier Metallionen aufgrund korrosiver Prozesse untersuchen und darüber informieren, in welchem Ausmaß die stetig und über einen längeren Zeitraum frei werdenden Cu-Ionen aus den dentalen Legierungen den menschlichen Organismus belasten können.

Die Korrosionsstabilität dentaler Legierungen vor Markteinführung wird auf Basis der DIN EN ISO 10271:2011 vorgenommen, die Immersionstests und eine elektrochemische Prüfung in Form einer potentiometrischen Polarisation vorschreibt [97]. Allerdings werden diese Untersuchungen nicht an den für den Einsatz am Patienten vorgesehenen Proben durchgeführt, sondern an großflächigen Prüfkörpern [25]. Reale Applikationsbedingungen bleiben unberücksichtigt, die Bedingungen in der Mundhöhle, wie wechselnde Temperaturen, mechanische Beanspruchungen, schwankende pH-Werte und die Zusammensetzung des Speichels verändern die Oberfläche einer Legierung mit der Zeit [87], sodass die Korrosionsbeständigkeit eines Zahnersatzes differenziert betrachtet werden muss. Voraussetzung dafür ist, dass neben der elektrochemischen Messung auch die tatsächliche Menge freier Metallionen erfasst wird, die während dieser Untersuchung korrosionsbedingt in Lösung gehen.

Die vorliegende Studie dient der Evaluation eines geeigneten Protokolls zur Bewertung des korrosionsbedingten Massenverlusts mithilfe des von Müller (2008) beschriebene Mini-Cell-Systems [25]. Die Praktikabilität dieser Methode und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sollen in dieser Arbeit an Reinstkupfer und zwei kupferhaltigen Legierungen (Ag-Cu-Pd, Cu-Al) getestet und bewertet werden. Zusätzlich zur Lösungsanalytik werden oberflächenanalytische Methoden als unabhängige Kontrolle genutzt.

Im Fokus der Untersuchung steht dabei die direkte Analyse der während der elektrochemischen Messungen freigesetzten Metallionen. Ziel ist es ein Protokoll zu entwickeln, das es erlaubt die während der elektrochemischen Korrosionsmessungen freigesetzten Metallionen lösungsseitig zu analysieren und für die Interpretation des Korrosionsverhaltens zu nutzen.

4 Aufgabenstellung

In dieser Arbeit wurde verifiziert, ob das Mini-Cell-System (MCS) auch zur Bestimmung des in Folge der elektrochemischen Korrosionsmessungen provozierten Massenverlusts von kupferhaltigem Zahnersatzmaterial eingesetzt werden kann.

Die Untersuchung erfolgte zunächst an reinem Kupfer, um vergleichbare Referenzmessungen für nachfolgende Analysen an kupferhaltigen Dentallegierungen zu erhalten, die sich im Kupfergehalt und in der Elementzusammensetzung unterschieden.

Mithilfe des MCS sollte das Korrosionsverhalten simuliert werden, indem das Reinstkupfer und die kupferhaltigen Dentallegierungen anodisch polarisiert wurden. Zum Nachweis der korrosionsbedingten Freisetzung von Kupferionen wurden die in der Mundhöhle wirkenden Einflussgrößen Potential und pH-Wert in das Versuchsprogramm aufgenommen.

Die elektrochemische Belastung sollte sich dabei an in der Mundhöhle möglicher Potentiale orientieren, um näherungsweise in-vivo Bedingungen zu simulieren.

Die Anforderungen an den Elektrolyten wurden in ähnlicher Weise gestellt. Zum einen sollte der Elektrolyt physiologisch sein, zum anderen nicht durch seine Komplexität die elektrochemische Analyse beeinflussen. Dies implizierte detaillierte Kenntnisse der chemischen sowie physikalischen Eigenschaften des Kupfers. Ebenso war das Verhalten von Kupfer im sauren und physiologisch neutralen Milieu von Interesse und ob es in der Ergebnisebene interferierte.

Des Weiteren musste darauf geachtet werden, dass sich der Elektrolyt für die massenspektrometrische Analysenmethode eignete und Interferenzen vermieden wurden. So sollte die Lösung beispielsweise keine Elemente enthalten, die durch Komplexierung verschiedener Elemente eine ähnliche Masse wie das zu analysierende Material aufzeigten.

Die Adaption und sichere Fixierung der Arbeitselektrode innerhalb des Mini-Cell-Systems wurden ausführlich in vergangenen Studien geprüft und haben sich als praktikabel erwiesen [25, 35, 36, 98, 100]. Es galt zu untersuchen, welches Messprogramm, Einstellungsparameter und Arbeitsmaterialen sich zur elektrochemischen Messung in Bezug auf die Fragestellung eigneten. Außerdem war eine übersichtliche Darstellung zur Berechnung der Massenkonzentrationen anhand der Ladungsmenge der potentiostatischen Polarisationen zu erstellen.

Zu Bewertung der Ergebnisse aus der MCS-Analytik war es notwendig weitere Analyseverfahren in die Untersuchungen und in das Protokoll mit einzubeziehen. Das MCS erfasst die Ionen, die während der elektrochemischen Messung an der Grenzfläche zwischen der

Oberfläche und dem Elektrolyten transportiert werden. Um die tatsächliche Menge gelöster Cu-Ionen, die sich nach der simulierten Korrosion im Elektrolyten befand, zu identifizieren und zu überprüfen war eine Elementaranalyse des Elektrolyten mithilfe einer massenspektrometrischen Methode erforderlich, um sie dem berechneten Massenverlust aus dem MCS gegenüberstellen zu können. Somit sollte neben eines geeigneten elektrochemischen Messprotokolls für das Mini-Cell-System und der Bestimmung der Massenkonzentrationen mithilfe der Ladungsmenge Q der Transfer des Elektrolyten für die unabhängige Analyse des Massenverlusts erarbeitet werden.

Die Oberflächenmorphologie des Probenmaterials war mithilfe von Oberflächenstrukturanalysen auf korrosionsbedingte Veränderungen zu überprüfen. Ein geeignetes optisches 3D-Oberflächenmessgerät stellte die Beschaffenheit der Oberfläche dar und berechnete das Volumen unlöslicher Produkte bzw. Korrosionslöcher, das mit den aus der elektrochemischen und massenspektrometischen Analyse ermittelten Massenkonzentrationen verglichen werden sollte. Mithilfe einer EDX-Analyse sollte die Zusammensetzung der Oberfläche der Proben vor und nach der elektrochemischen Analyse bestimmt werden.

5 Material und Methoden

5.1 Darstellung der Untersuchungsmethoden

In der Abb. 5 ist das Protokoll des Versuchsablaufs sowie schematisch die an den Untersuchungsproben eingesetzten Analysemethoden und ihr Zusammenwirken und die Berechnung des Analyseergebnisses mit der Zielgröße dargestellt.

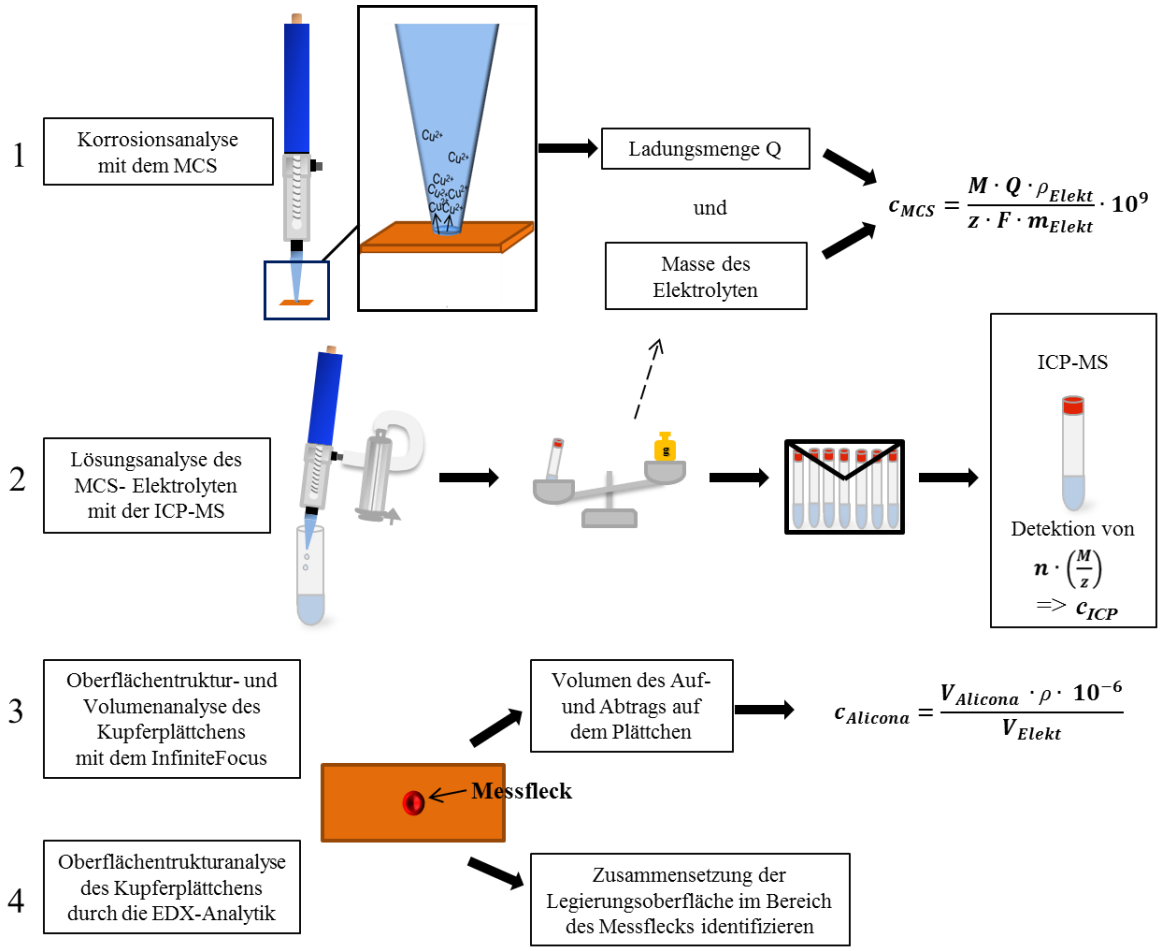


Abb. 5: Protokoll des Versuchsablaufs mit schematischer Darstellung der Korrosions- (1), Lösungs- (2), Volumen- (3) und EDX-Analyse (4) am Beispiel des Kupferplättchens zur Bestimmung der Massenkonzentrationen c_{MCS} (1), c_{ICP} (2) und $c_{Alicona}$ (3) in µg/l

Legende: (1) M: Molare Masse in g/mol Q: Ladungsmenge in As, ρ_{Elekt}: Dichte des Elektrolyten in g/cm^3, z: Wertigkeit des Ions, F: Faraday-Konstante= 96485,3365 C/mol, m_{Elek}: Masse des Elektrolyten in g; (2) n: Anzahl der detektierten Ionen im Massenspektrometer; (3) $V_{Alicona}$: Volumen aus der Analyse des InfiniteFocus in µm^3, ρ: Dichte des Auf-/Abtrags in g/cm^3, V_{Elekt}: Volumen des Elektrolyten der MCS-Messung in l

Reines Kupfer und zwei kupferhaltige Dentallegierungen wurden mithilfe des Mini-Cell-Systems (MCS) polarisiert (1). Über die Ladungsmenge Q konnte formal unter Zuhilfenahme des Faraday-Gesetzes auf den korrosionsbedingten Massenverlust bzw. auf die

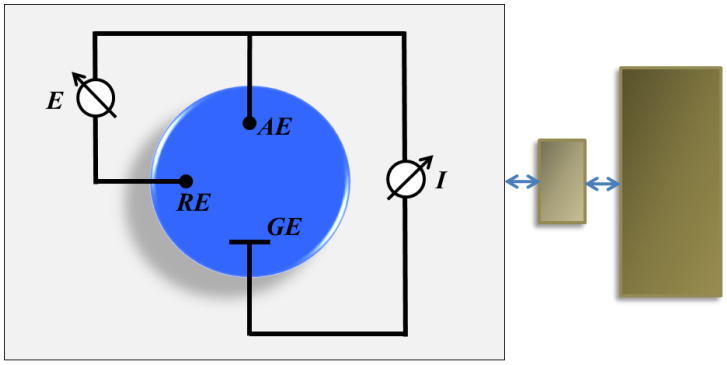
Massenkonzentration der an der Grenzfläche zwischen Metalloberfläche und dem Elektrolyten transportierten Ionen geschlossen werden. Zur Gegenüberstellung des berechneten Massenverlusts wurde eine ICP-MS-Elementaranalyse (engl.: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) des in der MCS-Analytik verwendeten Elektrolyten herangezogen (2). Mögliche Korrosionslöcher und Ablagerungen unlöslicher Produkte wurden mit dem InfiniteFocus (Alicona, Raaba/Graz, Österreich), einem optischen 3D-Oberflächenmessgerät, mithilfe einer Analyse der Oberflächenstruktur ermittelt (3). Zusätzlich identifizierte eine EDX-Analyse (engl.: energy dispersive X-ray spectroscopy) die Zusammensetzung der kupferhaltigen Dentallegierung und möglicher Korrosionsprodukte auf der Oberfläche nach der elektrochemischen Analyse (4).

Im folgenden Kapitel 5.2 wird die Funktionsweise des Mini-Cell-Systems sowie die in dieser Arbeit mit dem MCS durchgeführten Messungen des Ruhepotentials (E_{OCP} [V] vs. SCE), der potentiostatischen Polarisationen und der zyklischen Voltammetrie beschrieben. Das Kapitel 5.3 gibt die Vorbereitung der Proben detailliert wieder. Dem folgen eine Übersicht des Versuchsablaufs in chronologischer Darstellung (Kap. 5.4) und das Messprotokoll der elektrochemischen Analyse mit dem Mini-Cell-System (Kap. 5.5). Im Anschluss werden die Untersuchungsmethoden der Lösungsanalyse mit der ICP-MS (Kap. 5.6) und der Oberflächenstrukturanalyse mit dem InfiniteFocus (Alicona) (Kap. 5.7) sowie der Rasterelektronenmikroskopie mit der EDX-Einheit (Kap. 5.8) näher erläutert.

5.2 Mini-Cell-System (MCS)

5.2.1 Aufbau des Mini-Cell-Systems

Das Mini-Cell-System (MCS) dient der elektrochemischen Charakterisierung metallischer Biomaterialen [25]. Dabei handelt es sich um ein 3-Elektroden-System, bestehend aus Referenz- (RE), Gegen- (GE) und Arbeitselektrode (AE) in Kombination mit einem Potentiostaten (Solartron Schlumberger SI 1286). Es wird eine Potentialeinstellung zwischen AE und RE definiert und ein sich einstellender Strom zwischen AE und GE gemessen (Abb. 6). Die Steuerung des Potentiostaten sowie die Überführung der Messdaten wurden computergestützt mithilfe der Software CView® Version 3.5a (Scribner Associates Incorporated, North Carolina, USA) verwirklicht.
Der schematische Aufbau der MCS wird in der Abb. 7 präzisiert. Ein Überblick des Aufbaus vom Messplatz ist in der Abb. 8 zu sehen.



→ *Potentiostat* → *Interface* → *Computer*

Abb. 6: Schematische Darstellung der Funktionsweise des Mini-Cell-Systems nach Müller (2008) [25]

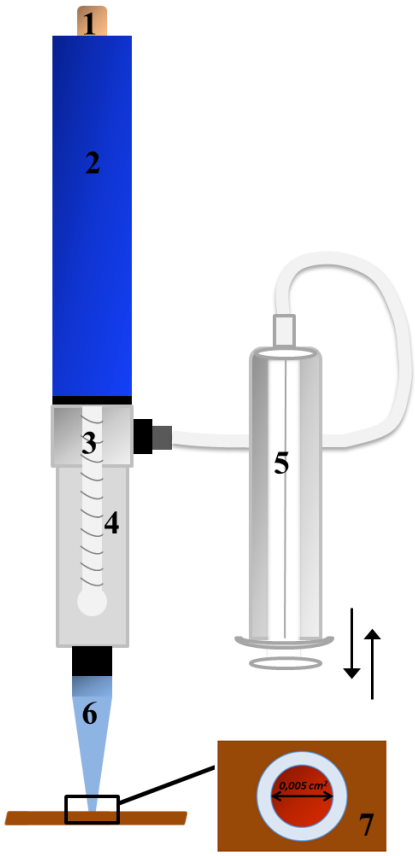
Legende: AE: Arbeitselektrode (Cu, Cu-haltige Legierung), RE: Referenzelektrode (SCE, engl.: saturated calomel electrode), GE: Gegenelektrode (Pt, ein um RE gewickelter Platindraht)

Die Arbeitselektrode entspricht dem Messbereich auf dem Prüfkörper, der idealerweise als der Durchmesser der Pipettenspitze definiert wird. Durch die Konstruktion mithilfe der Pipettenspitze wird eine aktive Messfläche von circa 0,005 cm^2 realisiert. Je nach Auswahl des Durchmessers der Spitze und Möglichkeit der Adaption an den MCS-Körper sind unterschiedliche Flächen modulierbar. Dadurch erhält man eine sehr kleine Arbeitsfläche, sodass Messungen an Oberflächen realer Konstruktionen mit kleinen Strömen und hoher Polarisationsgeschwindigkeit ermöglicht werden können [25]. Nach Platzierung der Pipettenspitze und Benetzung der Oberfläche der Arbeitselektrode mit dem Elektrolyten wird eine leitende Verbindung durch eine direkte Kontaktherstellung zwischen der AE und GE erzeugt. Möglichkeiten der Kontaktmorphologien sind in der Arbeit von Müller (2008) konkretisiert [25]. Die Größe der Messfläche ist nicht immer konstant, da eine vollständige Benetzung der Messfläche durch Kohäsionsmechanismen nicht garantiert werden kann.

Der Körper des MCS kann ein Volumen zwischen 2 und 5 ml erfassen. Für die Messungen wurde ein konstantes Volumen bestimmt, um vergleichbare Ergebnisse bei der Berechnung der Massenkonzentration c_{MCS} zu erhalten.

Die Spritze, die am MCS-Körper über einen Polyetherschlauch angeschlossenen ist, ermöglicht eine Aspiration des Elektrolyten, sodass ein Austritt durch den erzeugten Unterdruck verhindert werden kann. Alle Komponenten sind gasdicht miteinander verbunden. Um mögliche Lufteinschlüsse zu verhindern, wurden die Kontakte der Pipettenspitze und des Polyetherschlauches zur Minizelle mit einem Paraffinband versehen.

Für die Analyse des Kupfers und der zwei kupferhaltigen Dentallegierungen wurden in dieser Untersuchung mithilfe des Mini-Cell-Systems die Messung des Ruhepotentials (E_{OCP} [V] vs. SCE), die potentiostatische Polarisation und die zyklische Voltammetrie durchgeführt.



Kopf:

1. *Steckkontakt*
2. *Referenzelektrode (RE): gesättigte Kalomel (Hg_2Cl_2)-Elektrode (SCE; E_0= +0,241 V vs. NHE)*
3. *Gegenelektrode (GE): ein um RE gewickelter Pt-Draht, bis in den Körper reichend*

Körper:

4. *Elektrolytkammer: erfasst ein Volumen zwischen 2 und 5 ml, Befestigung der Spritze und Spitze*

Weitere Komponenten:

5. *Spritze: Aspirationsmechanismus zur Befüllung der Kammer und zur Verhinderung des Elektrolytaustritts*
6. *Spitze: Bestimmung der aktiven Messfläche über den Durchmesser der Pipettenspitze*
7. *Arbeitselektrode: Aufsicht des Direktkontakts der Pipettenspitze mit dem Prüfkörper (z.B. Cu-Plättchen) unter Bildung eines kreisrunden Messflecks mit einem Innenradius von ca. 0,005 cm^2*

Abb. 7: Schematische Darstellung des Aufbaus der Minizelle

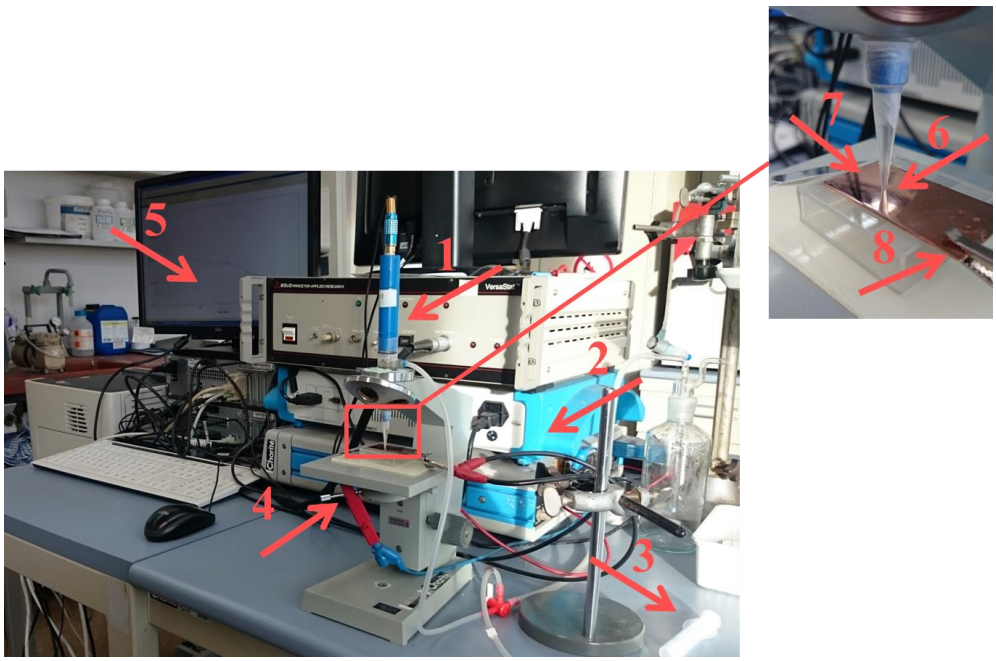


Abb. 8: Übersicht des Messplatzes der elektrochemischen Messung mit dem MCS
links: 1. Minizelle, 2. Potentiostat, 3. Spritze für den Aspirationsmechanismus, 4. Erdung, 5. Computergestützte Software CView®; rechts: Detailaufnahme mit 6. Pipettenspitze, 7. Cu-Plättchen, 8. Kontaktklemme [Foto: A. Drews]

5.2.2 Ruhepotential (E_{OCP} [V] vs. SCE)

Das Ruhepotential ändert sich als Funktion der Zeit und liefert Hinweise über den Aktivitätszustand und ablaufende Reaktionen an der Grenzflächenstruktur der Metalloberfläche im Kontakt mit dem Elektrolyten [101]. Es bezeichnet das Potential zwischen der Arbeits- und Referenzelektrode und wird bei offenem Stromkreis zeitabhängig gemessen (Open Circuit Potential, E_{OCP} [V] vs. SCE). Dabei fließt kein Strom zwischen AE und GE. Es erfolgt ein Ladungsaustausch an der Phasengrenze von AE und dem Elektrolyten unter Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht. Beeinflusst wird das OCP von der Oberflächenbeschaffenheit und Zusammensetzung der Legierung, mögliche Oxidschichtauflagerungen und dem Elektrolyten [25]. Je edler das Metall, desto weiter rückt das Potential in den anodischen Bereich.

5.2.3 Potentiostatische Polarisationen

Durch den Potentiostaten wird eine konstante Spannung bei wechselnder Strombelastung gewährleistet. Verwendet wird eine stationäre AE in Kontakt mit einem ruhenden Elektrolyten. Durch den Funktionsgenerator wird eine Sollspannung U_0 zwischen AE und RE definiert. Erfolgen elektrochemische Reaktionen an der Oberfläche der AE, verändert sich U_0 in U_{IST}. Dies wird durch einen Strom zwischen AE und GE in Bezug zur RE kompensiert, bis das gewünschte Potential erreicht wird, sodass $U_0 = U_{IST}$ gilt. Der Strom wird nach Einstellung des Gleichgewichts gemessen und als eine Funktion gegen das Potential aufgetragen. Daraus ergeben sich stationäre I-U-Kurven, aus denen das passive Verhalten einer Legierung beschrieben werden kann [102]. Vorteil der stationären Messmethode ist, dass keine weiteren Effekte wie Stofftransport oder vor- und nachgelagerte chemische Reaktionen einen Einfluss ausüben [103].

5.2.4 Zyklische Voltammetrie

Über die zyklische Voltammetrie (CV, engl.: cyclic voltammetry) erhält man qualitative Informationen über die an der Grenzfläche zwischen AE und dem Elektrolyten ablaufenden elektrochemischen Prozesse. Thermodynamische Daten der Redoxvorgänge, Kinetiken heterogener Elektronentransferreaktionen sowie Adsorptionsprozesse können aus derartigen Messungen analytisch abgeleitet werden [104].

Das Potential an der AE wird zyklisch und bei konstanter Geschwindigkeit kathodisch und anodisch bis zu einem definierten Umkehrpunkt verändert. Das sich zeitliche ändernde Elektrodenpotential und der zwischen AE und GE fließende Strom werden in einem zyklischen Voltammogramm halblogarithmisch dargestellt. Vor Beginn der zyklischen Polarisation erfolgt eine kathodische Polarisation, die die Oberfläche der Legierung entlüftet sowie von oxidischen Deckschichten befreit und somit reproduzierbare Bedingungen sicherstellt. Der klassische I-E-Kurvenverlauf gliedert sich in einen aktiven (freiwillig ablaufende Reaktion), passiven (chemische Stabilität der Reaktionsschicht) und transpassiven (Auflösung der Oxidschicht) Bereich [25]. Anhand der I-E-Kurven lassen sich charakteristische Parameter wie Nullstrompotential E_0, Austauschstromdichte I_0 und Polarisationswiderstand R_p erfassen.
Der aktive Abschnitt markiert die freiwillige Auflösung des Metalls. In diesem Bereich erfolgt zunächst die visuelle Bestimmung des Nullstrompotentials E_0. Von dort werden 20 mV kathodisch und 20 mV anodisch Koordinaten auf den Graphen markiert. Mithilfe von linearem Fitting werden Tangenten angelegt. Die Tangenten werden extrapoliert und deren Schnittpunkt in das Koordinatensystem abgetragen, sodass E_0 und I_0 auf der x- bzw. y-Achse abgelesen werden können. Der Anstieg der I-E-Kurve am Punkt E_0 bestimmt den Polarisationswiderstand. Anschließend können Parameter wie die Korrosionsgeschwindigkeit v_{corr} oder das Durchbruchspotential E_d rechnerisch ermittelt werden und weitere Informationen der elektrochemischen Stabilität der Legierung liefern.

5.3 Probenvorbereitung und Elektrolytauswahl

Zur Eignung der Untersuchungsmethode wurden zunächst Referenzmessungen in Abhängigkeit von der Potentialeinstellung und dem pH-Wert am reinen Kupfer in Form eines 25 x 50 x 1 mm großen Plättchens (Copper foil, 99,99 %, Puratronic®, Alfa Aesar®, Karlsruhe, Deutschland) durchgeführt. Somit konnte das Cu ohne Beeinflussung anderer Legierungsparameter charakterisiert werden und lieferte Referenzwerte für die anschließenden Analysen an den kupferhaltigen Dentallegierungen.
Als kupferhaltige Dentallegierungen dienten eine Ag-Cu-Pd- (KinPalla®, 34,5 x 14,5 x 1 mm, Ivoclar®, Lichtenstein) und Cu-Al-Legierung (Gaudent S®, 34,5 x 14,5 x 1 mm, Ivoclar®, Lichtenstein). Die vom Hersteller angegebenen Zusammensetzungen der Legierungen sind in Tab. 3 zu sehen.

Tab. 3: Zusammensetzung der untersuchten Legierungen KinPalla® und Gaudent S® in wt% und at% (Herstellerangabe)

Legierung	**Zusammensetzung**				
KinPalla®	**Ag**	**Cu**	**Pd**	**Au**	**In**
wt%	46	20	20	12	2
at%	42,35	31,26	18,61	6,05	1,73
Gaudent S®	**Cu**	**Al**	**Ni**	**Fe**	**Mn**
wt%	82,7	10	3,5	1,4	1,2
at%	73,17	20,84	3,35	1,4	1,23

Die Proben wurden vor der Messung mit destilliertem H_2O und Siliciumcarbid-Schleifpapier unterschiedlicher Körnung manuell poliert (P 2500 und P 4000), gründlich mit destilliertem H_2O von möglichen Polierrückständen gereinigt sowie mit Aceton entfettet. Mithilfe eines Skalpells wurden auf den Prüfkörpern die Messstellen markiert, sodass eine Rasterung von 4 x 4 mm großen Feldern abgebildet wurde (Abb. 9).

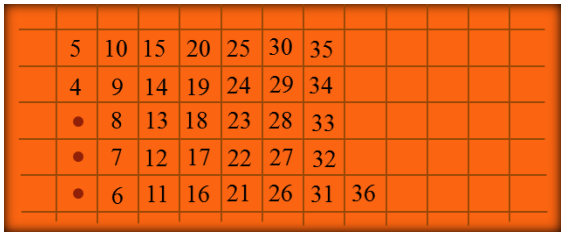


Abb. 9. Rasterung auf dem Cu-Plättchen mit nummerischer Bezeichnung der Messpositionen (Raster 1-3 zeigen exemplarisch Messflecken nach elektrochemischer Belastung)

Als Elektrolyt ist eine isotone Ringerlösung (Ringer Fresenius: NaCl 8,6 g/l, KCl 0,3 g/l, $CaCl_2$ 2 H_20 0,33 g/l) mit vergleichbarer Zusammensetzung wie das Blutplasma bzw. die extrazelluläre Flüssigkeit angewandt worden, die mithilfe einer 1 M HCl auf einen pH-Wert von 1 bzw. mithilfe einer 1 M NaOH auf einen pH-Wert von 7,4 eingestellt wurde. Die pH-Werte wurden in Anlehnung an die maximal mögliche Säurebelastung unterhalb einer metallischen Restauration, wie sie in der Abb. 4 (siehe S. 12) beispielhaft dargestellt wird, und an den physiologischen pH-Wert gewählt.

Die Nomenklatur der Proben orientierte sich an den Legierungen (Cu = reines Kupfer, KP= KinPalla®, GA = Gaudent S®), dem Elektrolyten (Ring = Ringerlösung), dem pH-Wert (pH 1 und 7,4), dem Potential (100, 300 und 750 mV) sowie die Messart (PotStat = potentiostatische Messungen) und -position im Rasterfeld (Nr. 01-36) (Bsp.: Cu_Ring_pH1_300mV_PotStat_01).

5.4 Einordnung der Untersuchungsmethoden in das Protokoll für den Versuchsablauf

	Methode	**Analyse**	**Ziel**
1	***MCS***	***Korrosionsanalyse von Cu und Cu-haltigen Dentallegierungen***	***Charakterisierung und Simulation des Korrosionsverhaltens, Massenverluste bestimmen, Me^{z+}-Freisetzung bewerten***

Das reine Kupfer und die zwei kupferhaltigen Dentallegierungen, KinPalla® und Gaudent S®, wurden auf ihr Korrosionsverhalten überprüft. Mithilfe des MCS wurden potentiostatische Polarisationen und zyklische Voltammetrien auf der Oberfläche des zu untersuchenden Materials in Kontakt mit dem Elektrolyten realisiert. Die Veränderungen auf der Legierungsoberfläche und die Zusammensetzung des Elektrolyten wurden nach der elektrochemischen Analyse bewertet.
Für die Untersuchung am Kupfer wurde ein konstantes Elektrolytvolumen von 3 ml gewählt und in den MCS-Körper gebracht. Nach den Polarisationen wurde der Elektrolyt in einen sterilen Transportbehälter (PE) durch Ausdrücken der Spritze rückstandsfrei überführt und ausgewogen. Im Fall der zwei kupferhaltigen Legierungen wurden nach den Polarisationen additiv die Pipettenspitze und die Oberfläche mit jeweils 1 ml Ringerlösung gespült und neben dem 3 ml Volumen aus der elektrochemischen Analyse in den Transportbehälter gefüllt, sodass bei den Legierungen in die Berechnungen der Massenverluste ein konstantes Volumen von 5 ml berücksichtigt wurde. Ein konstantes Volumen ist für die Vergleichbarkeit der Berechnungen der Massenkonzentrationen notwendig.
Aus dem Gewicht und der Ladungsmenge Q wurde mithilfe des Faraday-Gesetzes der korrosionsbedingte Massenverlust bzw. die Massenkonzentration der von der Oberfläche gelösten Metallionen c_{MCS} ermittelt. Anhand der Daten aus den potentiostatischen Polarisationen und der zyklischen Voltammetrie konnten differenzierte Informationen über die elektrochemische Stabilität von Kupfer, KinPalla® und Gaudent S® gewonnen werden.

	Methode	***Analyse***	***Ziel***
2	***ICP-MS***	***Lösungsanalyse des Elektrolyten nach der MCS-Analyse***	***Tatsächliche Me^{z+}-Konzentration im Elektrolyten bestimmen, Identifikation der Lösungsprodukte nach simulierter Korrosion***

Durch das Institut für Medizinische Diagnostik Berlin-Potsdam MVZ GbR erfolgte die Lösungsanalyse mit dem iCAP Qc ICP-MS (ThermoFisher Scientific, Waltham, Massachusetts, USA) des Elektrolyten aus der elektrochemischen Untersuchung. Mit der ICP-MS wurde die

tatsächliche Menge der durch die simulierte Korrosion von der Oberfläche freigesetzten Metallionen im Sinne einer Elementaranalyse zur Ermittlung der Massenkonzentration c_{ICP} geprüft. Es wurde die Ionenkonzentration, die sich nach der elektrochemischen Belastung im Elektrolyten befindet, qualitativ bewertet und der aus der MCS-Analyse berechneten Massenkonzentration c_{MCS} gegenübergestellt.

	Methode	***Analyse***	***Ziel***
3	***InfiniteFocus- (Alicona)***	***Oberflächenstruktur- und Volumenanalyse von Cu und Cu-haltigen Legierungen nach der MCS-Analyse***	***Volumen von Korrosionslöchern und Korrosionsprodukten auf der Oberfläche darstellen sowie berechnen***

Mit dem InfiniteFocus von Alicona (Alicona Imaging GmbH, Raaba, Graz, Austria) wurde eine Volumenanalyse der Oberfläche des Messflecks durchgeführt, um mögliche Massenverluste in Form von Korrosionslöchern bzw. Beläge unlöslicher Verbindungen auf der Probenoberfläche zu erfassen ($c_{Alicona}$). Zudem erfolgte die Visualisierung des Messflecks in einer 2D- und 3D-Ansicht bei einer vertikalen Auflösung von 100 nm. Mithilfe des InfiniteFocus wurden quantitative Aussagen gesammelt in welcher Dimension mögliche unlösliche Produkte vorlagen bzw. Material abgetragen wurde.

	Methode	***Analyse***	***Ziel***
4	***EDX***	***Oberflächenstrukturanalyse von Cu und Cu-haltigen Legierungen vor und nach der MCS-Analyse***	***Identifikation der elementaren Zusammensetzung der Legierung und der Korrosionsprodukte auf der Oberfläche***

Die EDX-Analyse überprüfte die elementare Zusammensetzung der Prüfkörper im Bereich des Messflecks vor und nach der elektrochemischen Belastung mit dem MCS. Durch Sekundärelektronen- (SEI, engl.: secondary electron image) und Rückstreuelektronenbilder (BEI, engl.: backscattered electron image) der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in 50-120-facher Vergrößerung wurden Informationen über die Morphologie der Materialoberfläche gesammelt. Anhand der EDX-Analyse erhielt man qualitative Informationen der auf der Oberfläche haftenden Beläge. Außerdem konnte durch die verhältnismäßige Abnahme einer Legierungskomponente im Bereich von Korrosionslöchern eingeschätzt werden, in welchem Ausmaß das Element am Korrosionsprozess beteiligt war.

5.5 Elektrochemisches Messprotokoll für das Mini-Cell-System und Berechnung der Massenkonzentrationen c_{MCS}

5.5.1 Reinstkupfer

Im elektrochemischen Messprotokoll (Tab. 4), welches im Rahmen dieser Studie entwickelt wurde, erfolgte zunächst die Aufnahme des Ruhepotentials ($E_{OCP.A}$ [V] vs. SCE) über 300 sec. Anschließend wurden potentiostatische Polarisationen bei jeweils 100, 300 und 750 mV anodisch verschoben vom Ruhepotential über 1800 sec bei pH 1 bzw. 7,4 durchgeführt. Nach den Polarisationen wurde das Ruhepotential ($E_{OCP.E}$ [V] vs. SCE) über 300 sec erneut erfasst. Jede Messung wurde am Cu-Plättchen sechsmal wiederholt.

Tab. 4: Messprotokoll A und Einstellungsparameter der Korrosionsanalyse am reinen Cu

Programmeinstellung			1. Open Circuit Potential Beginning ($E_{OCP.A}$ vs. t über 300 sec)		
			2. Potentiostatische Messungen anodisch verschoben vom Ruhepotential über 1800 sec		
			3. Open Circuit Potential End ($E_{OCP.E}$ vs. t über 300 sec)		
Elektrolyt			Ringerlösung (Ringer Fresenius)		
Temperatur			Raumtemperatur (21 bis 22 °C)		
Potential			**100 mV**	**300 mV**	**750 mV**
pH	**1**	Messposition	01-06	07-12	13-18
	7,4	Messposition	19-24	25-30	31-36

Durch die Software CView® Version 3.5a konnte die Gesamtladungsmenge Q, die während der potentiostatischen Polarisation im Kontaktbereich zwischen Cu-Oberfläche und dem Elektrolyten transportiert wurde, ermittelt werden. Aus dem Gewicht des Elektrolyten und der Ladungsmenge wurde mithilfe des Faraday-Gesetzes die Massenkonzentration c_{MCS} berechnet (Formel 5.1-5.4).

$$c_{MCS} = M \cdot c_s \cdot 10^6 \qquad c_s = \frac{n}{V_{Elekt}} \tag{5.1}$$

$$c_{MCS} = M \cdot \frac{n}{V_{Elekt}} \cdot 10^6 \qquad n = \frac{Q}{z \cdot F} \qquad V_{Elekt} = \frac{m_{Elekt}}{\rho_{Elekt}} \cdot 10^{-3} \tag{5.2}$$

$$c_{MCS} = M \cdot \frac{\frac{Q}{z \cdot F}}{\frac{m_{Elekt}}{\rho_{Elekt}} \cdot 10^{-3}} \cdot 10^{6} \quad (5.3)$$

$$c_{MCS} = \frac{M \cdot Q \cdot \rho_{Elekt}}{z \cdot F \cdot m_{Elekt}} \cdot 10^{9} \quad (5.4)$$

Legende: c_{MCS}: Massenkonzentration aus der elektrochemischen Analyse in µg/l, M: Molare Masse in g/mol, c_s: Stoffmengenkonzentration in g/l, n: Stoffmenge in mol, V_{Elekt}: Volumen des Elektrolyten in l, Q: Ladungsmenge in As, z: Wertigkeit des Ions, F: Faraday-Konstante= 96485,34 C/mol, ρ_{Elekt}: Dichte des Elektrolyten in g/cm^3, m_{Elek}: Masse des Elektrolyten in g

Das Ruhepotential wurde mithilfe von CView® Version 3.5a in Form von Potential(E)-Zeit(t)-Diagrammen ausgewertet. Die statistische Darstellung als Boxplots erfolgte nach Import der Daten mit Origin Pro® 7.5G (OriginLab Corporation, Northhampton, MA, USA). Aus den Strom(I)-Zeit(t)-Diagrammen der potentiostatischen Polarisationen konnten wichtige Aussagen über Passivierungserscheinungen auf der Oberfläche getroffen werden. Mithilfe der Ladungs(Q)-Zeit(t)-Diagramme wurde die transportierte Ladung an der Grenzfläche zwischen der Legierungsoberfläche und des Elektrolyten grafisch abgebildet.

Neben den potentiostatischen Messungen wurde eine zyklische Voltammetrie zur Aufnahme von Strom(I)-Spannungs(E)-Kurven am selben Kupferplättchen bei pH 1 und pH 7,4 realisiert. Die Cu-Oberfläche wurde über 5 Zyklen ausgehend von -0,5 V kathodisch bis 1,0 V anodisch und umgekehrt polarisiert. Durch die zyklischen Polarisationskurven war es möglich weitere Hinweise über die an der Oberfläche ablaufenden Reaktionen zu erhalten und das Cu hinsichtlich seiner Korrosionsstabilität zu charakterisieren. Anhand des Nullstrompotentials (E_0) und dem Anstieg der halblogarithmischen I-E-Funktion konnten die Nullstromdichte (I_0), der Polarisationswiderstand (R_p) sowie die Korrosionsgeschwindigkeit (v_{corr}) durch lineares Fitting bestimmt werden.

Korrosionslöcher bzw. unlösliche Korrosionsprodukte, die den Messfleck nach der elektrochemischen Analyse bedecken, wurden mit der Software IF Laboratory Measurement Module 5.1 (Alicona Imaging GmbH, Raaba, Graz, Austria) bewertet. Anhand einer definierten Referenzebene wurde das Volumen $V_{Alicona}$ ober- und unterhalb dieser in µm^3 ermittelt. Durch die Dichte konnte auf den Massenauftrag-/ bzw. -abtrag geschlossen werden (Formel 5.6). Im Falle von Korrosionslöchern wurde die Dichte des zu analysierenden Materials und im Falle von Massenaufträgen die verhältnismäßige Dichte der unlöslichen Produkte verwendet.

Das Volumen des Elektrolyten V_{Elekt} wurde als konstantes Gesamtvolumen definiert und in der Berechnung der Massenkonzentration $c_{Alicona}$ mit einbezogen (Formel 5.7 und 5.8), sodass die Ergebnisse mit c_{MCS} und c_{ICP} vergleichbar sind.

$$m_{Alicona} = V_{Alicona} \cdot \rho \cdot 10^{-12} \tag{5.6}$$

$$c_{Alicona} = \frac{m_{Alicona}}{V_{Elekt}} \cdot 10^{6} \tag{5.7}$$

$$c_{Alicona} = \frac{V_{Alicona} \cdot \rho \cdot 10^{-6}}{V_{Elekt}} \tag{5.8}$$

Legende: $m_{Alicona}$: Massenauftrag bzw. –abtrag auf dem Plättchen in g, $V_{Alicona}$: Volumen aus der Analyse des InfiniteFocus in μm^3, ρ: Dichte der Oberfläche in g/cm^3, V_{Elekt}: Volumen des Elektrolyten aus der MCS-Messung in l, $c_{Alicona}$: Massenkonzentration aus der Volumenanalyse in µg/l

5.5.2 Kupferhaltige Dentallegierungen

Nach der Evaluation der Messungen am Cu-Plättchen wurden die Versuche an den kupferhaltigen Dentallegierungen KinPalla® und Gaudent S® erprobt. Die Untersuchungen wurden bei pH 1 und den Potentialen 300 und 750 mV anodisch verschoben vom Ruhepotential durchgeführt (Tab. 5). Für die Überprüfung der Reproduzierbarkeit werden drei Wiederholungen pro Gruppe als ausreichend betrachtet [25].

Das MCS kann nur erfassen, wie viele Ionen insgesamt während der Polarisationen an der Grenzfläche zwischen der Legierungsoberfläche und dem Elektrolyten bewegt werden und misst die Gesamtladungsmenge Q_{Gesamt}. Es wird nicht differenziert in welchem Ausmaß ein Element aus der Legierung am Korrosionsprozess beteiligt ist. Um c_{MCS} für jedes Element zu berechnen wird die Gesamtladungsmenge Q_{Gesamt} aus der MCS-Analytik anhand der prozentualen Zusammensetzung der Legierung in $Q_{Element}$ segmentiert (Formel 5.9).

$$Q_{Element} = Q_{Gesamt} \cdot \frac{at\%_{Element}}{100} \tag{5.9}$$

Für jedes Element der Legierung wurde aus $Q_{Element}$ die Massenkonzentration durch die Formeln 5.1 bis 5.4 (siehe S. 27f.) berechnet. Es wurde eine Gesamtmassenkonzentration c_{MCS} erfasst und mit der Gesamtkonzentration der durch die elektrochemische Belastung in den Elektrolyten diffundierten Ionen c_{ICP} verglichen. Dabei wird der Annahme gefolgt, dass die Beteiligung eines Elements an der Korrosion in Relation mit der Menge des Elements in der Legierung steht. Durch die Gegenüberstellung der prozentualen Zusammensetzung der Legierung und der durch die Elementaranalyse ermittelten Zusammensetzung des Elektrolyten konnte überprüft werden, ob nach der Korrosion verhältnismäßig der gleiche Anteil an Ionen in Lösung geht wie es die prozentuale Zusammensetzung der Legierung prognostizieren würde.
Die Auswertung der Ruhepotentiale und der potentiostatischen Polarisation erfolgte in gleicher Weise wie am reinen Kupfer.
In einer dritten Versuchsreihe wurde eine zyklische Voltammetrie den potentiostatischen Messungen vorangestellt (Tab. 6). Die Legierungen wurden über 5 Zyklen ausgehend von -0,5 V kathodisch bis 1,0 V anodisch und umgekehrt polarisiert. Alle Messkurven wurden als ASCII files gespeichert und mit CView® ausgewertet. Anschließend wurde das Ruhepotential $E_{OCP.Z}$ gemessen und mit $E_{OCP.A}$ verglichen. Neben der Analyse der kinetischen Elektrodenprozesse sollte geprüft werden, inwiefern die CV die potentiostatischen Messungen beeinflusst. Außerdem wurde untersucht, ob die Voltammogramme mit den Ergebnissen in der ICP-Analytik interferieren. Für die Bestimmung der Massenkonzentration c_{MCS} wurde die transportierte Gesamtladungsmenge Q ausschließlich aus den potentiostatischen Messungen herangezogen. Die Daten aus den potentiostatischen Polarisationen und der CV wurden wie am Kupfer beschrieben verarbeitet und ausgewertet.

Tab. 5: Messprotokoll B und Einstellungsparameter der Korrosionsanalyse an KinPalla® und Gaudent S®

Programmeinstellung			1. Open Circuit Potential Beginning ($E_{OCP.A}$ vs. t über 300 sec)	
			2. Potentiostatische Messungen anodisch verschoben vom Ruhepotential über 1800 sec	
			3. Open Circuit Potential End ($E_{OCP.E}$ vs. t über 300 sec)	
Elektrolyt			Ringerlösung (Ringer Fresenius), pH 1	
Temperatur			Raumtemperatur (21 bis 22 °C)	
Potential			**300 mV**	**750 mV**
Legierung	**Ag-Cu-Pd (KP: KinPalla®)**	Messposition	01-03	04-06
	Cu-Al (GA: Gaudent S®)	Messposition	01-03	04-06

Tab. 6: Messprotokoll C und Einstellungsparameter der Korrosionsanalyse an KinPalla® und Gaudent S®

Programmeinstellung			1. Open Circuit Potential Beginning ($E_{OCP.A}$ vs. t über 300 sec)	
			2. Cyclic Voltammetry (5 Zyklen, -0,5 bis 1 V vs. SCE, 10 mV/sec)	
			3. Open Circuit Potential Between ($E_{OCP.Z}$ vs. t über 900 sec)	
			4. Potentiostatische Messungen anodisch verschoben vom Ruhepotential über 1800 sec	
			5. Open Circuit Potential End ($E_{OCP.E}$ vs. t über 60 sec)	
Elektrolyt			Ringerlösung (Ringer Fresenius), pH 1	
Temperatur			Raumtemperatur (21 bis 22 °C)	
Potential			**300 mV**	**750 mV**
Legierung	**Ag-Cu-Pd (KP: KinPalla®)**	Messposition	CV_07-CV_09	CV_10-CV_12
	Cu-Al (GA: Gaudent S®)	Messposition	CV_07-CV_09	CV_10-CV_12

5.6 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)

Die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS, engl.: inductively coupled plasma mass spectrometry) hat sich als eine zuverlässige Methode zur quantitativen Elementaranalyse in der Spurenelementanalytik bewährt. In Kombination mit der ICP-MS soll neben der Charakterisierung des korrosiven Verhaltens der Proben auch die Quantität bestimmt werden, um Rückschlüsse auf die tatsächliche, in Lösung diffundierte Ionenkonzentration ziehen zu können. Die ICP-MS wurde von dem Institut für Medizinische Diagnostik Berlin-Potsdam MVZ GbR durchgeführt. Der Arbeitsplatz für die Elementaranalyse ist in der Abb. 10 dargestellt.

Vor der Analyse ist es erforderlich die Probe mithilfe von HNO_3 zu verdünnen, da sonst ein Verstopfen des Interface zwischen Plasma und Hochvakuum resultieren kann [105]. Der Elektrolyt wird durch eine Schlauchpumpe angesaugt und in einem pneumatischen Zerstäubersystem transportiert. Das zu analysierende Material wird dort durch ein Argonplamsa bei Temperaturen zwischen 5000 und 10000 °C ionisiert und mithilfe einer Ionenoptik fokussiert. Das Interface überführt die Analyt-Ionen vom Plasma in das Hochvakuumsystem des Massenspektrometers. In dem Quadrupol-Massenspektrometer werden die Ionen in einem elektrischen Wechselfeld nach ihrem Masse/Ladungsverhältnis aufgetrennt und anschließend detektiert. Da jedes Element mindestens ein charakteristisches Isotop aufweist ist eine quantitative Bestimmung nach der Masse ausführbar. Für die Messung der jeweiligen Elementmenge ist eine Kalibrierung des Spektrometers mit Referenzlösungen bekannten Gehalts notwendig, sodass die Ergebnisse einer für jedes Element optimierten Standardkurve gegenübergestellt werden können.

Die ICP-MS hat eine Nachweisgrenze in wässrigen Lösungen zwischen 0,1-0,01 µg/l und ist gebunden an die Häufigkeit der Isotope des Elements, seines Ionisationsgrades im ICP und das Vorhandensein von Interferenzen [106].

Abb. 10: Übersicht des Arbeitsplatzes für die Lösungsanalyse mit dem iCAP Qc ICP-MS [Foto: M. Sütel]

5.7 InfiniteFocus (Alicona)

Der InfiniteFocus von Alicona (Alicona Imaging GmbH, Raaba, Austria-Graz) (Abb. 11) wird als oberflächenanalytisches Messgerät herangezogen. Im Einsatz als optisches 3D-Messsystem von Form und Rauheit kann die Oberflächenbeschaffenheit der Legierung nach der elektrochemischen Analyse beurteilt werden. Es wird das Volumen möglicher Auflagerungen von Korrosionsprodukten bzw. Korrosionslöchern berechnet und über 2D- und 3D-Geometrien dargestellt. Es können hochauflösende Messungen im Mikro- bzw. Nanometerbereich realisiert werden.

Die Volumenerfassung sollte unmittelbar nach den elektrochemischen Messungen erfolgen, um etwaige Reaktionen mit den Elementen aus der Luft vorzubeugen. Zur Darstellung des Innen- (0,005 cm^2) und Außenradius (0,008 cm^2) wird eine 10-fache Vergrößerung gewählt (1429 μm^2 x 1088 μm^2). Beste vertikale Auflösungen bei 10-facher Vergrößerung liegen bei 100 nm und minimal messbare Rauheiten bei 0,3 µm Ra bzw. 0,15 µm Sa [107]. Grundsätzlich ist es möglich durch eine Zusammensetzung von Bildfeldern auch eine bessere Auflösung zu erzielen, wodurch die Messdauer verlängert wird.

Jener Bereich lässt sich durch das durch Korrosion veränderte optische Bild präzisieren. Mithilfe der Alicona Software kann das Volumen nach einer geschlossenen Umrandung durch Quantifizieren von Vertiefungen und Erhöhungen bestimmt und dargestellt werden [107].

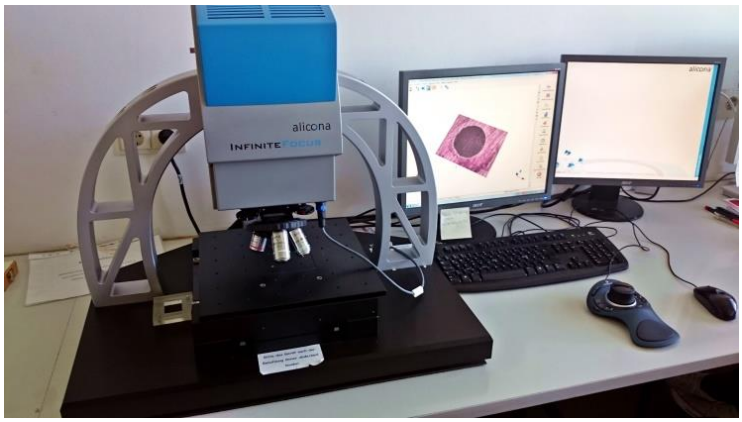


Abb. 11: Übersicht des Arbeitsplatzes für die Volumenmessung mit dem InfiniteFocus (Alicona) [Foto: A. Drews]

5.8 Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Analyse

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit der EDX-Einheit nutzt das charakteristische Linienspektrum eines Elements, um die Zusammensetzung der Materialoberfläche zu identifizieren und über die Intensität zu quantifizieren [108].

Die Atome der Probe werden über einen Primärelektronenstrahl angeregt, indem kernnahe, fest gebundene Elektronen des Atoms durch die kinetische Energie der auftreffenden Elektronen auf ein höheres Energieniveau gehoben werden. Dieser Zustand ist sehr instabil und die freien Plätze werden von schwächer gebundenen, nachrückenden Elektronen besetzt. Die Energie der dabei emittierten Röntgenquanten entspricht der Energiedifferenz zwischen den Energieniveaus. Die Detektion der Röntgenquanten bestimmter Energie und Wellenlänge ($E=1/\gamma$) erscheinen als Emissionslinien im Spektrum und sind für jedes Element charakteristisch. Kleinste Substanzmengen von weniger als 0,1 Pikogramm können bewertet werden [109]. Eine hohe Ortsauflösung in der Darstellung der Elementverteilung wird durch die Rasterung des feinfokussierten Primarstrahls erzielt [108].

Vor der elektrochemischen Untersuchung wurde die elementare Zusammensetzung der zu untersuchenden Proben in Form von Massen- und Atomprozent mit der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse aus jeweils 6 Messstellen computergestützt ermittelt (Esprit 2.0, Bruker Nano GmbH, Berlin, Germany, ©2010). Zusätzlich wurde die Materialoberfläche des Reinstkupfers und der zwei kupferhaltigen Dentallegierungen nach der elektrochemischen Belastung mit dem MCS im Bereich des Messflecks qualitativ und quantitativ analysiert. Die Proben wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV angeregt, sodass eine Auflösung von 1 µm erzielt werden konnte. Der Arbeitsabstand betrug 30 mm. Es wurde ein

Siliziumdriftdetektor (SDD) eingesetzt (Flash® 6|30, Quantax EDS, Bruker Nano GmbH, Berlin, Germany).

Durch Sekundärelektronen- und Rückstreuelektronenbilder der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in 50-120-facher Vergrößerung (Cam Scan Maxim 2040, Fa. Electron Optics LTD, Cambridge, England) wurden Informationen über die Oberflächenmorphologie der Materialoberfläche im µm-Bereich gesammelt. Eine Übersicht des Messplatzes ist in der Abb. 12 zu sehen.

Abb. 12: Übersicht des Messplatzes für die EDX-Analyse am Rasterelektronenmikroskop [Foto: A. Drews]

6 Ergebnisse

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen am Reinstkupfer (Cu), der Ag-Cu-Pd- (KinPalla®) und der Cu-Al-Dentallegierung (Gaudent S®) systematisch vorgestellt. Zunächst wird die elektrochemische Analyse evaluiert. Darauf erfolgt die Beschreibung und Darstellung der Ergebnisse aus der Elementaranalyse des Elektrolyten durch die ICP-MS-Analytik mithilfe von tabellarischen Zusammenfassungen und Diagrammen. Im Anschluss werden bei der Analyse der Oberflächenstruktur mit dem InfiniteFocus (Alicona) die Volumina, die sich nach der elektrochemischen Polarisation ober- und unterhalb der definierten Referenzebene der Kupfer- bzw. Legierungsoberfläche befinden, berechnet und mithilfe von 2D- und 3D-Bildern veranschaulicht. Die EDX-Analyse identifiziert die elementare Zusammensetzung der Oberfläche vor und nach der elektrochemischen Belastung.

6.1 Messungen am Reinstkupfer

6.1.1 Elektrochemische Analyse (MCS)

Die Auswertung der MCS-Analytik am Kupfer beginnt mit der Betrachtung der Ruhepotentiale (E_{OCP} [V] vs. SCE). Zunächst wird das $E_{OCP.A}$, d.h. das Ruhepotential unmittelbar vor der Polarisation, pH-abhängig mithilfe von Boxplots und Potential(E)-Zeit(t)-Diagrammen aufgeführt. Ähnlich erfolgt die Ansicht von $E_{OCP.E}$, welches 300 sec nach den potentiostatischen Messungen aufgezeichnet wurde. Interpretiert wird der Wert des Ruhepotentials $E_{OCP.E}$ unmittelbar nach den potentiostatischen Messungen ($E_{OCP.E.1}$ [V] vs. SCE, 1 sec) und das am Ende der Ruhepotentialaufzeichnung ($E_{OCP.E.2}$ [V] vs. SCE, 300 sec).
Die potentiostatischen Polarisationen werden mithilfe von Strom(I)-Zeit(t)- und Ladungs(Q)-Zeit(t)-Diagrammen ausgewertet. Am Ende des Abschnitts werden die aus der Ladung Q berechneten Massenverluste, die sich aufgrund der simulierten Korrosion ergeben, aufgeführt. Durch die Voltammogramme aus der zyklischen Voltammetrie kann die Cu-Oberfläche in Kontakt mit der Ringerlösung bei pH 1 und pH 7,4 charakterisiert werden. Der Strom(I)-Spannungs(E)-Verlauf erfolgt in halblogarithmischer Darstellung und erlaubt die Interpretation typischer Kurvenabschnitte sowie die Berechnung spezifischer Parameter.

6.1.1.1 Ruhepotential (E_{OCP} [V] vs. SCE)

Bei pH 1 liegt das Ruhepotential kurz vor Beginn der potentiostatischen Messungen ($E_{OCP.A}$ [V] vs. SCE) durchschnittlich 50 mV kathodischer als bei pH 7,4. Das arithmetische Mittel der 18 Messungen nach 300 sec beträgt -0,2375 V (pH 1) bzw. -0,1872 V (pH 7,4) und die mittlere Standardabweichung 0,0597 V (pH 1) bzw. 0,0205 V (pH 7,4).

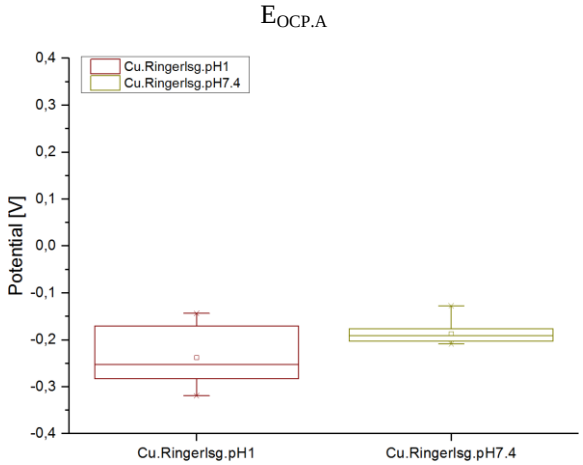
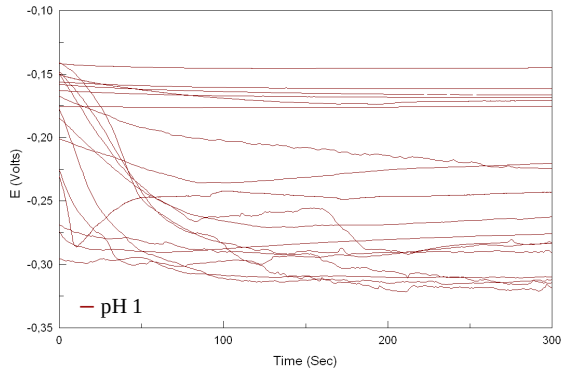


Abb. 13: Ergebnisse des $E_{OCP.A}$ [V] vs. SCE am Cu
(aufgezeichnet nach 300 sec zu Beginn der potentiostatischen Messungen in pH-abhängiger Darstellung)

Aus dem Boxplot (Abb. 13) geht hervor, dass die nach 300 sec gemessenen Ruhepotentiale bei pH 7,4 weniger streuen als die Ergebnisse bei pH 1. Die Messungen bei pH 7,4 zeigen nach 100 sec annähernd ein zeitstabiles Potential (Abb. 14). Bei pH 1 stellt sich bei 13 von 18 Messungen ein relativ konstantes Potential ein.

a) $E_{OCP.A}$ (pH 1)



b) $E_{OCP.A}$ (pH 7,4)

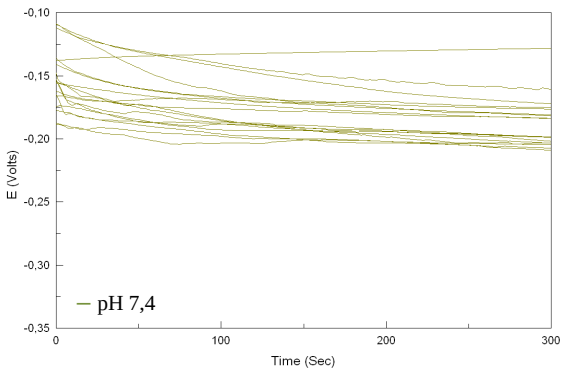


Abb. 14: Verlauf der $E_{OCP.A}$-Zeit-Kurve ($E_{OCP.A}$ [V] vs. SCE) am Cu bei pH 1 (a) und pH 7,4 (b)

Das unmittelbar nach den potentiostatischen Messungen ermittelte $E_{OCP.E.1}$ [V] vs. SCE verschiebt sich potentialabhängig (Abb. 15). Je höher das potentiostatische Polarisationspotential ist, umso anodischer wird $E_{OCP.E.1}$ verschoben (Tab. 7).

Das $E_{OCP.E.2}$ wird nach 300 sec insgesamt wieder kathodischer als $E_{OCP.E.1}$. Bei 12 von 18 Messungen pendelt sich bei pH 1 ein konstantes $E_{OCP.E}$ innerhalb der 300 sec ein (Abb. 16). Kongruent zu den Ergebnissen des $E_{OCP.A}$ zeigen die Messkurven bei pH 7,4 einen annähernd zeitstabilen Verlauf nach 100 sec der Aufzeichnung des $E_{OCP.E}$.

a) $E_{OCP.E.1}$ b) $E_{OCP.E.2}$

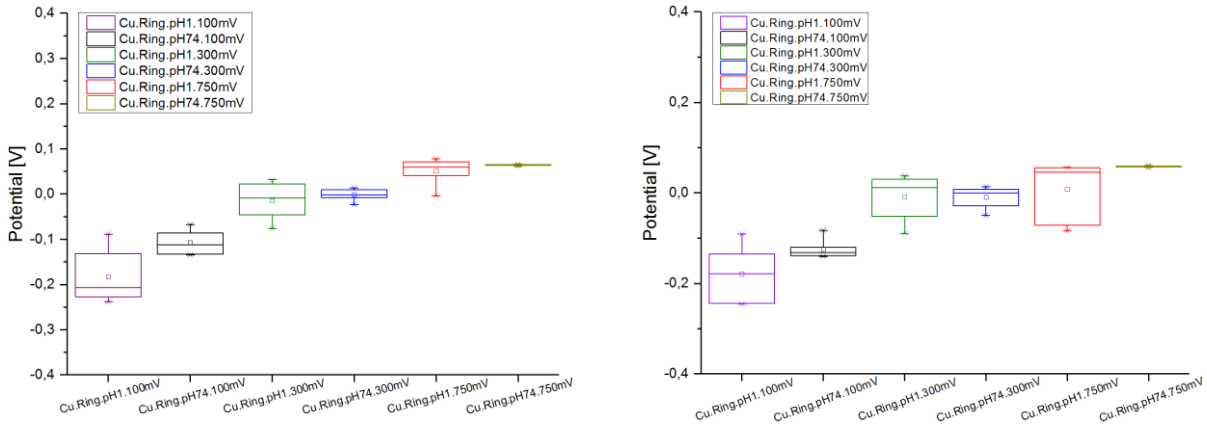


Abb. 15: $E_{OCP.E.1}$ (a) und $E_{OCP.E.2}$ (b) [V] vs. SCE am Cu in potential- und pH-abhängiger Darstellung

Tab. 7: Arithmetische Mittel $\bar{x}$ und Standardabweichungen σ der Ruhepotentiale am Cu ($E_{OCP.A}$ [V] vs. SCE nach 300 sec, $E_{OCP.E.1}$ [V] vs. SCE nach 1 sec und $E_{OCP.E.2}$ [V] vs. SCE nach 300 sec)

mV	pH		$E_{OCP.A}$ [V]	$E_{OCP.E.1}$ [V]	$E_{OCP.E.2}$ [V]
100	1	$\bar{x}$	-0,2644	-0,1833	-0,1786
		σ	0,0575	0,0598	0,0644
	7,4	$\bar{x}$	-0,1891	-0,1076	-0,1242
		σ	0,0205	0,0285	0,0217
300	1	$\bar{x}$	-0,2037	-0,0144	-0,0083
		σ	0,0508	0,0424	0,0520
	7,4	$\bar{x}$	-0,1855	-0,0019	-0,0096
		σ	0,0290	0,0133	0,0245
750	1	$\bar{x}$	-0,2445	0,0509	-0,0003
		σ	0,0626	0,0300	0,0710
	7,4	$\bar{x}$	-0,1869	0,0640	0,0584
		σ	0,0126	0,0015	0,0014

a) $E_{OCP.E}$ (pH 1) b) $E_{OCP.E}$ (pH 7,4)

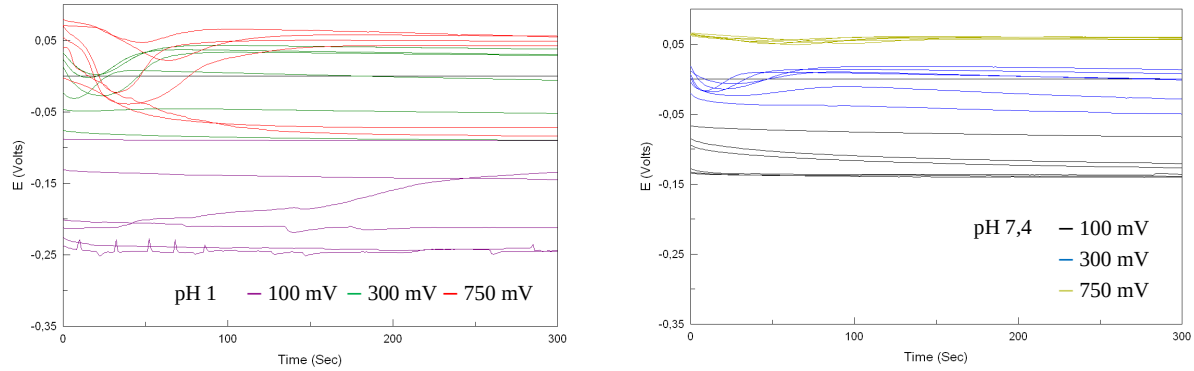


Abb. 16: Verlauf der $E_{OCP.E}$ -Zeit-Kurve ($E_{OCP.E}$ [V] vs. SCE) am Cu bei pH 1 (a) und pH 7,4 (b)

6.1.1.2 Potentiostatische Polarisationen

Im Folgenden sind die Ergebnisse der potentiostatischen Polarisationen am reinen Cu in Abhängigkeit des Potentials und des pH-Wertes wiedergegeben. In der Tab. 8 wird eine Übersicht der arithmetischen Mittel der jeweils sechs Einzelmessungen dargestellt. Im Anhang S. 123 sind die Einzelergebnisse der Untersuchungen am Cu aufgelistet.

Tab. 8: Arithmetische Mittel $\bar{x}$ und Standardabweichungen σ der Ladungen, Massenverluste sowie Massenkonzentrationen c_{MCS} nach elektrochemischer Belastung der Cu-Oberfläche mit 100, 300 und 750 mV

		Ladung [As]	**Massenverlust [g]**	**c_{MCS} [µg/l]**
pH 1				
100 mV	$\bar{x}$	2,15E-03	7,10E-07	2,37E+02
	σ	1,87E-03	6,15E-07	2,05E+02
300 mV	$\bar{x}$	3,11E-02	1,02E-05	3,45E+03
	σ	1,59E-02	5,23E-06	1,74E+03
750 mV	$\bar{x}$	7,86E-02	2,59E-05	8,66E+03
	σ	3,26E-02	1,07E-05	3,54E+03
pH 7,4				
100 mV	$\bar{x}$	2,34E-03	7,71E-07	2,60E+02
	σ	1,14E-03	3,77E-07	1,26E+02
300 mV	$\bar{x}$	1,82E-02	5,98E-06	2,01E+03
	σ	3,75E-03	1,23E-06	4,17E+02
750 mV	$\bar{x}$	7,28E-02	2,40E-05	8,07E+03
	σ	9,19E-03	3,01E-06	1,07E+03

Aus der Abb. 17 geht hervor, dass mit einem zunehmenden Potential die Ladung und damit der berechnete Massenverlust der Kupferoberfläche bzw. die Massenkonzentration der von der Oberfläche gelösten Cu-Ionen steigen. Je höher das Potential ist, desto mehr Ladungen werden an der Grenzfläche zwischen der Oberfläche des Metalls und dem Elektrolyten transportiert. Diese Feststellung wird im I-t- bzw. Q-t-Diagramm abgebildet (Abb. 18 und Abb. 19).

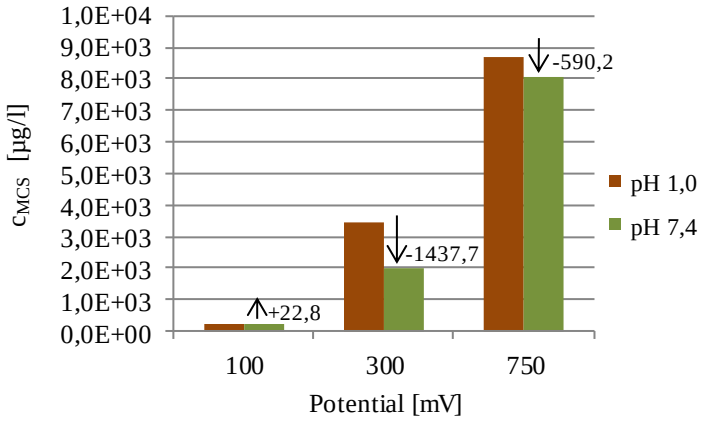
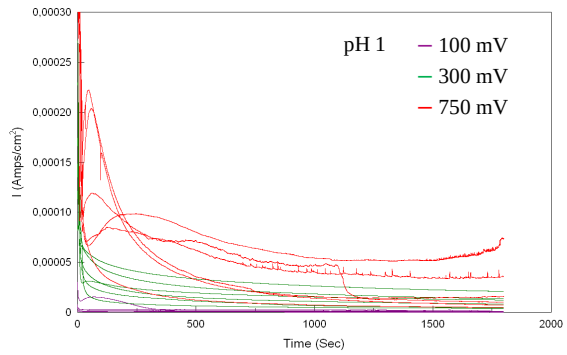


Abb. 17: pH-abhängige Gegenüberstellung der berechneten Cu-Massenkonzentrationen c_{MCS}

a) I-t (pH 1)



b) Q-t (pH 1)

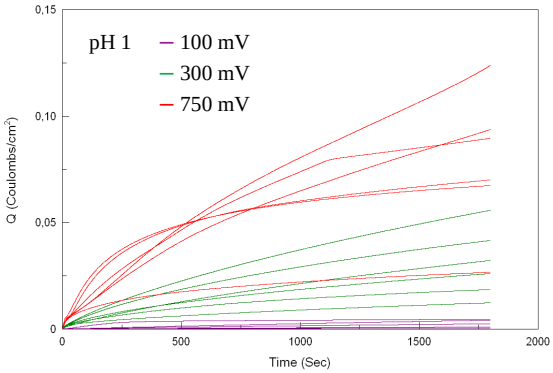
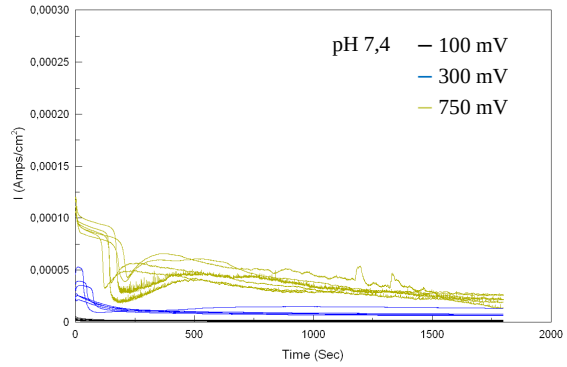


Abb. 18: Potentialabhängigkeit im I-t- (a) und Q-t-Diagramm (b) der potentiostatischen Messungen am Cu und pH 1 (rot: 750 mV; grün: 300 mV; lila: 100 mV)

a) I-t (pH 7,4)



b) Q-t (pH 7,4)

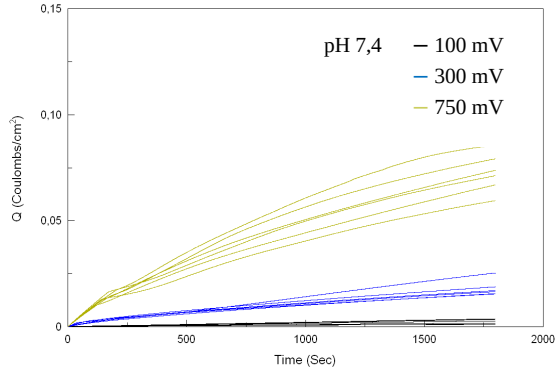


Abb. 19: Potentialabhängigkeit im I-t- (a) und Q-t-Diagramm (b) der potentiostatischen Messungen am Cu und pH 7,4 (hellgrün: 750 mV; blau: 300 mV; schwarz: 100 mV)

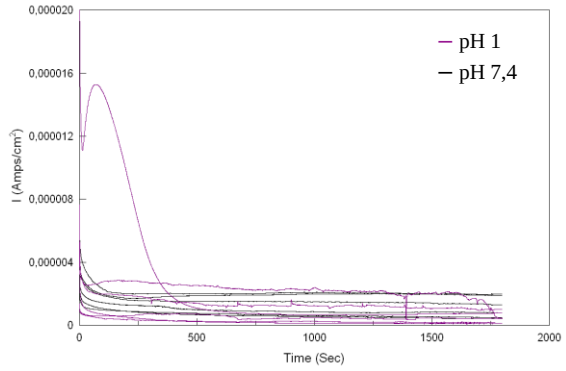
Polarisationen bei 100 mV

Zu Beginn der Messung liegt die elektrische Stromdichte bei 100 mV und pH 1 im Bereich von 9,12E-07 bis 5,92E-05 A/cm^2 und bei pH 7,4 von 2,09E-06 bis 5,53E-06 A/cm^2 (Abb. 21). Bei pH 1 zeigt eine Messung eine deutlich höhere Stromdichte (2,54E-05 A/cm^2).

Die Stromdichte fällt zu Beginn der Messung in beiden pH-Bereichen signifikant ab. Bei pH 7,4 erfolgt dies sukzessiv. Ab 100 sec wird ein konstanter und kleiner Strom gemessen. Nach 1800 sec liegt die Stromdichte bei pH 1 zwischen 1,18E-07 und 1,01E-06 A/cm^2 und bei pH 7,4 zwischen 4,74E-07 und 1,9E-06 A/cm^2.

Sowohl aus dem I-t- als auch Q-t-Diagramm geht keine eindeutige pH-Abhängigkeit hervor (Abb. 20). Da die Ladungsmenge Q proportional zur berechneten Massenkonzentrationen c_{MCS} ist, unterscheiden sich diese nur geringfügig und liegen durchschnittlich bei 236,98 µg/l (pH 1) und 259,76 µg/l (pH 7,4).

a) I-t (100 mV)



b) Q-t (100 mV)

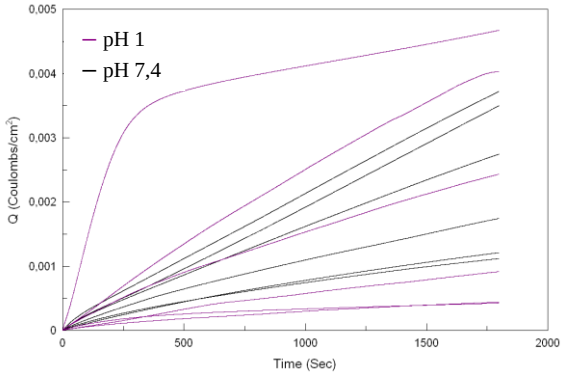
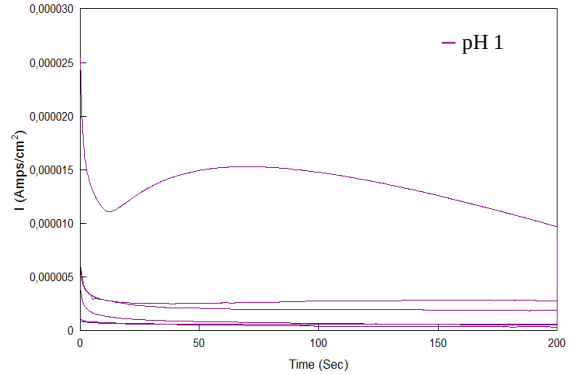


Abb. 20: pH-Vergleich im I-t- (a) und Q-t-Diagramm (b) der potentiostatischen Polarisation am Cu bei 100 mV (lila: pH 1; schwarz: pH 7,4)

a) 100 mV und pH 1 (200 sec)



b) 100 mV und pH 7,4 (200 sec)

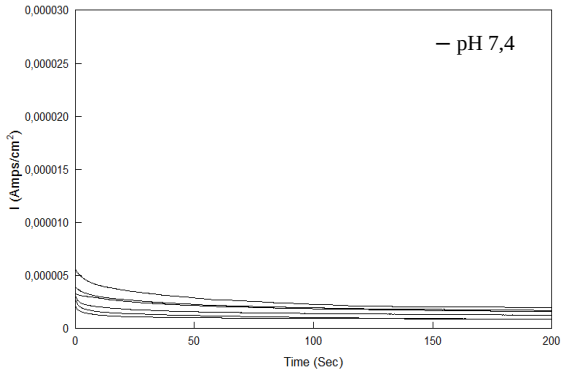


Abb. 21: Darstellung der ersten 200 sec der potentiostatischen Polarisation am Cu bei 100 mV

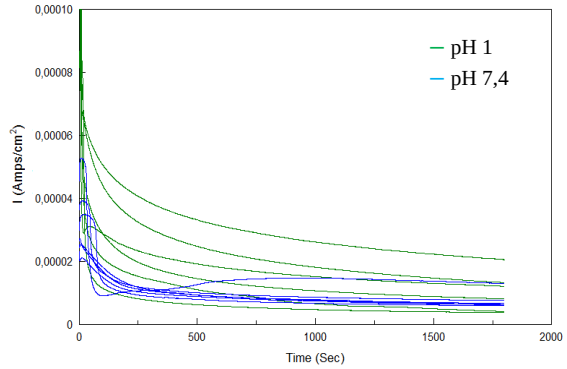
Polarisationen bei 300 mV

Bei 300 mV werden im Mittel mehr Ladungen bei pH 1 (3,11E-02 As) als bei pH 7,4 (1,82E-02 As) transportiert. Die berechnete Ionenkonzentration steigt signifikant gegenüber den Messungen im 100 mV-Bereich um das 15-fache (pH 1: 3447,82 µg/l) bzw. 8-fache (pH 7,4: 2010 µg/l). Die Ladungen variieren ausgeprägter bei pH 1 (Abb. 22). Die Messpunkte bei pH 7,4 streuen geringfügig, wie die Kurven sowohl im Q-t- als auch I-t-Diagramm darlegen.

Die elektrische Stromdichte wird zu Beginn der Polarisation bei pH 1 zwischen 8,15E-05 und 2,71E-04 A/cm^2 und bei pH 7,4 zwischen 2,55E-06 und 4,47E-05 A/cm^2 gemessen (Abb. 23). Insbesondere bei pH 1 nehmen die Ströme innerhalb der ersten Sekunden rasch ab und fallen nach 1800 sec monoton auf 3,86E-06 bis 2,07E-05 A/cm^2.

Bei pH 7,4 ist nahezu bei allen Graphen in den ersten Sekunden ein kurzzeitiger Anstieg der Stromdichte mit einem Maximum im I-t-Diagramm bis etwa 5,29E-05 A/cm^2 zu erkennen (Abb. 23.b). Nach 40 bis 80 sec erfolgt eine rapide Abnahme der Stromdichte bis sich relativ konstante Ströme einstellen und nach 1800 sec Werte von 6,01E-06 bis 1,31E-05 A/cm^2 erreichen.

a) I-t (300 mV)



b) Q-t (300 mV)

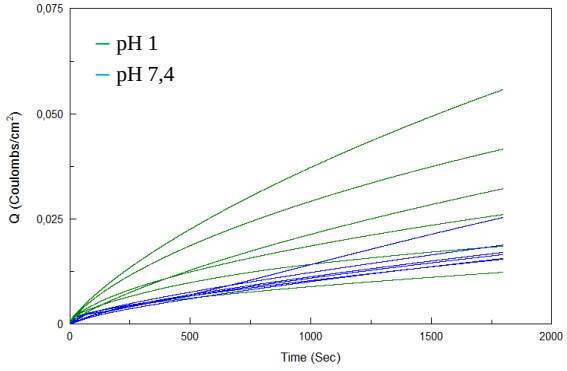
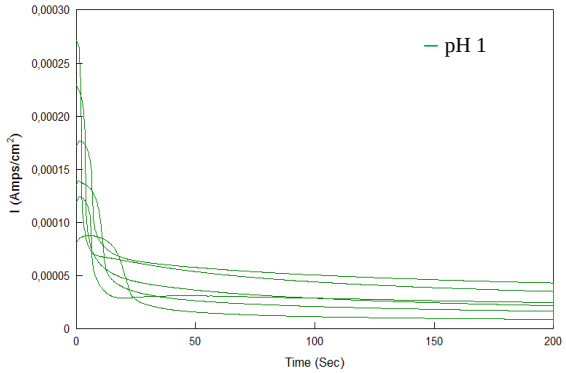


Abb. 22: pH-Vergleich im I-t- (a) und Q-t-Diagramm (b) der potentiostatischen Polarisation am Cu bei 300 mV (grün: pH 1; blau: pH 7,4)

a) 300 mV und pH 1 (200 sec)



b) 300 mV und pH 7,4 (200 sec)

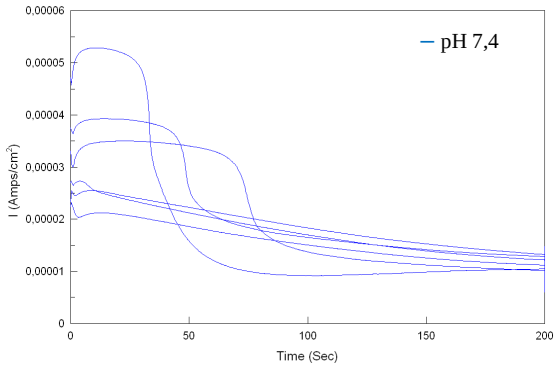


Abb. 23: Darstellung der ersten 200 sec der potentiostatischen Polarisation am Cu bei 300 mV (Beachte die unterschiedliche Skalierung der y-Achse)

Polarisationen bei 750 mV

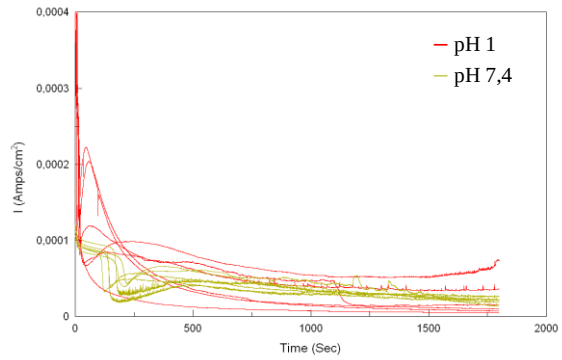
Die elektrische Stromdichte liegt zu Beginn der Messung bei pH 1 zwischen 4,76E-04 und 8,19E-04 A/cm^2 und bei pH 7,4 zwischen 1,06E-06 und 1,2E-05 A/cm^2 (Abb. 24.a). Alle Kurven zeigen innerhalb der ersten 8 bis 50 sec einen Stromdichtenabfall. Dieser ist bei pH 1 stärker (bis 6,92E-04 A/cm^2) als bei pH 7,4 (bis 2,56E-05 A/cm^2) (Abb. 25).

Während bei 100 und 300 mV die Graphen innerhalb weniger Sekunden ein Plateau erreichen, verläuft der Abfall der Stromdichte bei den 750 mV-Messungen weniger konstant. Diese Unregelmäßigkeiten werden im Q-t-Diagramm (Abb. 24.b) anschaulich. Die elektrische Stromdichte liegt am Ende der Messung zwischen 7,2E-06 und 7,34E-05 A/cm^2.

Bei pH 7,4 liegen die Kurven ähnlich wie bei 300 mV nahe beieinander und zeigen alle den gleichen Verlauf (Abb. 25.b). Neben dem anfänglichen Abfall sind die Graphen durch ein kurzzeitiges Abflachen der Kurve gekennzeichnet. Nach einer erneuten rapiden Abnahme der Stromdichte nach 120 bis 220 sec auf 2,11E-05 bis 4,39E-05 A/cm^2 fällt diese nach einem kurzzeitigen Anstieg monoton ab und erreicht nach 1800 sec Werte zwischen 1,34E-05 bis 2,59E-05 A/cm^2.

Unter der Messbedingung pH 1 nimmt die Ladung von 300 auf 750 mV geringer zu (2,5-fach) als bei pH 7,4 (4-fach), sodass die berechneten Massenkonzentrationen der an der Grenzfläche zwischen der Oberfläche und dem Elektrolyten bewegten Cu-Ionen kaum differieren und eine pH-Abhängigkeit geringfügig konkret wird (pH 1: 8659,05 µg/l; pH 7,4: 8068,87 µg/l).

a) I-t (750 mV)



b) Q-t (750 mV)

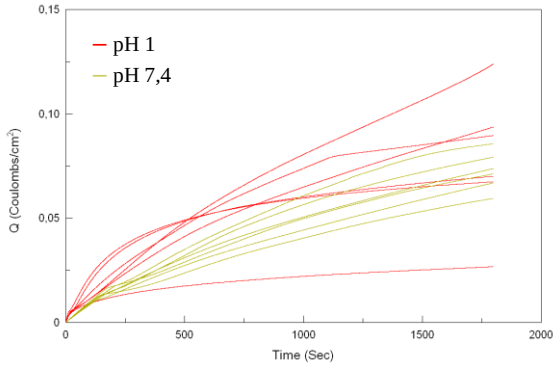
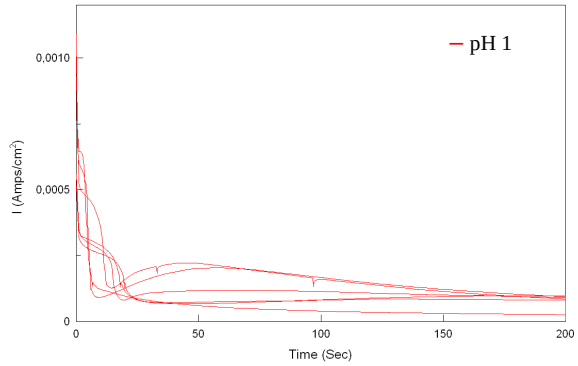


Abb. 24: pH-Vergleich im I-t- (a) und Q-t-Diagramm (b) der potentiostatischen Polarisation am Cu bei 750 mV (rot: pH 1; hellgrün: pH 7,4)

a) 750 mV und pH 1 (300 sec)



b) 750 mV und pH 7,4 (300 sec)

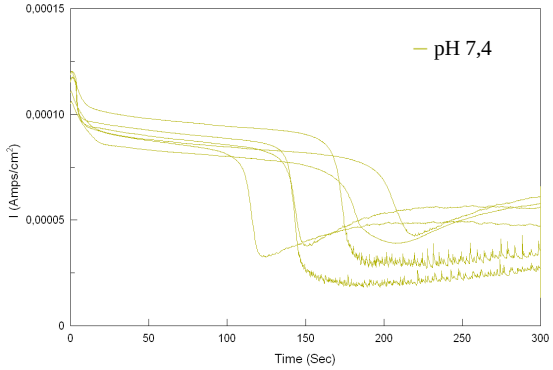


Abb. 25: Darstellung der ersten 300 sec der potentiostatischen Polarisation am Cu bei 750 mV (Beachte die unterschiedliche Skalierung der y-Achse)

6.1.1.3 Zyklische Voltammetrie

Die Voltammogramme zeigen, dass Kupfer einen ausgeprägten aktiven Bereich mit stetiger Zunahme der Stromdichte vorweist (Abb. 26). Zwischen 0,2 und 0,3 V präsentieren alle Zyklen einen kurzzeitigen Abfall der Stromstärke. Ein sich anschließender Passivstrom ist in beiden pH-Bereichen nicht erkenntlich, vielmehr steigt die Stromdichte monoton an. Bei pH 1 flachen einige Zyklen zwischen 0,7 und 0,8 V erneut ab.

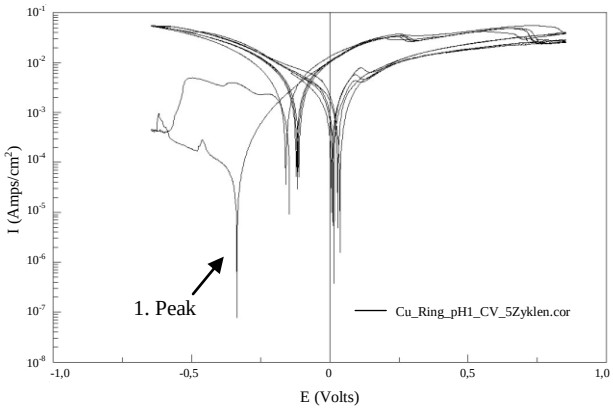
In beiden pH-Bereichen liegt der 1. Peak deutlich kathodischer als die der übrigen Scans (Abb. 26). Die darauffolgenden Peaks rücken stufenweise in den anodischen Bereich. Das Nullstrompotential E_0 wird bei pH 1 im 1. Zyklus bei -0,3656 V und im 5. Zyklus bei 0,1537 V detektiert. E_0 befindet sich bei pH 7,4 anodischer, sodass im 1. Zyklus Werte von -0,3031 V und im 5. Zyklus 0,0522 V gemessen werden. Die Voltammogramme der Zyklen 3 bis 5 liegen

sowohl bei pH 1 als auch bei pH 7,4 eng beieinander. Insbesondere bei pH 7,4 verändern sich die Parameter E_0, I_0, v_{corr} und R_p nur noch geringfügig.

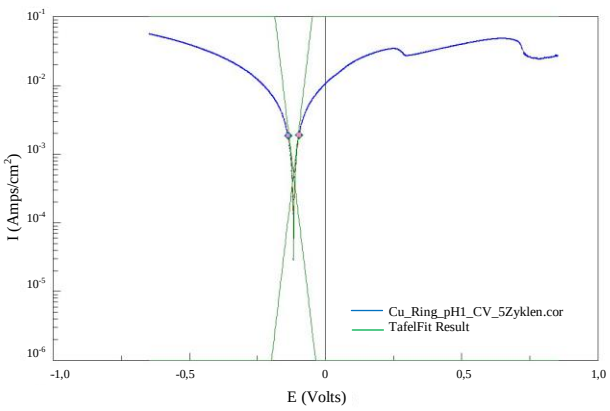
Die Korrosionsgeschwindigkeit v_{corr} beträgt bei pH 1 im 1. Zyklus durchschnittlich 0,42 mm/a (mm pro Jahr) und im 5. Zyklus 12,14 mm/a. Bei pH 7,4 wird eine kleinere v_{corr} notiert. Diese liegt im 1. Zyklus im Mittel bei 0,13 mm/a und im 5. Zyklus bei 3,87 mm/a. Analog verhält sich die Nullstromdichte, die bei pH 1 im 5. Scan bei 1,04E-03 A/cm^2 und bei pH 7,4 bei 3,32E-04 A/cm^2 erfasst wird.

Der Polarisationswiderstand fällt exponentiell ab. Vom 1. zum 2. Zyklus wird ein um ca. 95,18 % (pH 1) bzw. 95,7 % (pH 7,4) kleinerer Widerstand detektiert. Gegen Ende der Messung liegt R_{p5} bei pH 1 durchschnittlich bei 11,34 Ω·cm^2 und bei pH 7,4 bei 32,54 Ω·cm^2.

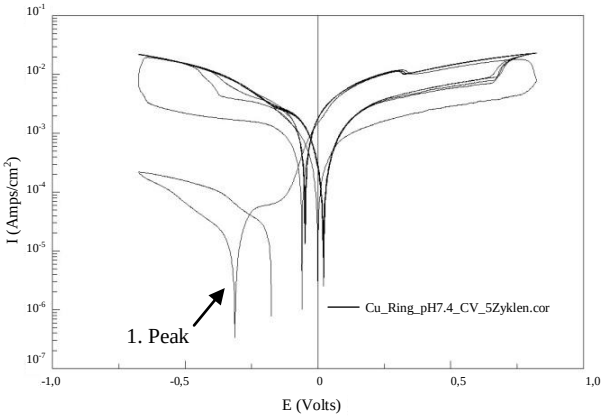
1a) pH 1



1b) pH 1



2a) pH 7,4



2b) pH 7,4

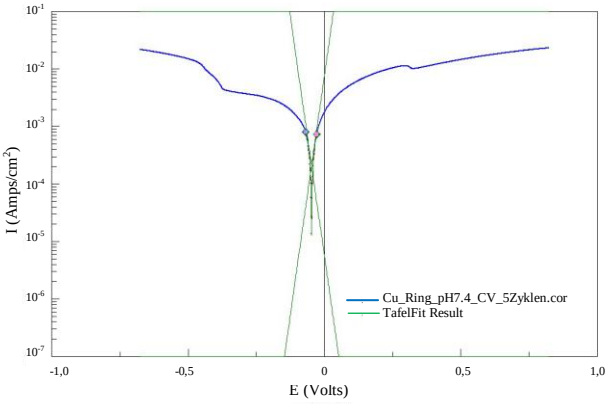


Abb. 26: Voltammogramme in halblogarithmischer Darstellung aller 5 Zyklen der CV am Cu
links: pH 1 (1a) und pH 7,4 (2a)
rechts: exemplarischer Einzelzyklus mit Schnittpunktberechnung der Geraden und Extrapolation auf die x- und y-Achse zur Bestimmung $E_{i=0}$ und i_{corr} bei pH 1 (1b) und pH 7,4 (2b)

6.1.2 Lösungsanalyse (ICP-MS)

Die in der Elementaranalyse detektierte Kupferionenkonzentration im Elektrolyten steigt mit zunehmendem Potential, welches in der MCS-Analytik zur elektrochemischen Belastung verwendet wurde (Abb. 27). Die Ergebnisse zeigen außerdem, dass der pH-Wert beeinflusst, wie viele Ionen während der Polarisation von der Oberfläche in die Lösung diffundieren.

Bei 100 mV korrodiert reines Cu geringfügig, was an der kleinen Massenkonzentration an Cu-Ionen c_{ICP} im Elektrolyten deutlich wird. Im Gegensatz zu den berechneten Massenkonzentrationen aus den MCS-Messungen wird bei der ICP-Elementaranalytik eine pH-Abhängigkeit ersichtlich. Bei pH 1 sind im Vergleich zu pH 7,4 24 % mehr Cu-Ionen im Elektrolyten nach der Polarisation mit 100 mV vorhanden. Aus der elektrochemischen Belastung am Cu bei 300 mV geht eine deutlich größere Konzentration freier Cu-Ionen im Elektrolyten hervor. Es werden bei pH 1 sieben- bzw. bei pH 7,4 viermal mehr Cu-Ionen in der Lösung registriert als bei der Belastung mit 100 mV. Bei der Polarisation mit 750 mV steigt die Cu-Konzentration bei pH 1 um den Faktor 2 und bei pH 7,4 um den Faktor 5. Bei pH 7,4 befinden sich 20 % weniger Ionen im Elektrolyten als bei pH 1.

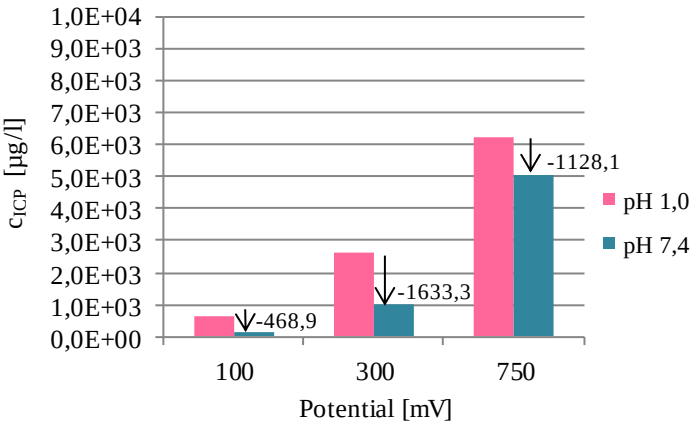


Abb. 27: Potential- und pH-abhängige Darstellung der Massenkonzentrationen c_{ICP} aus der ICP-MS-Elementaranalyse des Elektrolyten nach den Polarisationen am Cu

Die Ergebnisse zeigen, dass die tatsächlich in Lösung befindliche Menge an Kupferionen c_{ICP} unterhalb der aus der Polarisation theoretischen Massenkonzentration c_{MCS} liegt (Tab. 9). Eine Ausnahme bildet die Messung bei 100 mV und pH 1 (+160,68 %). Drei von sechs Messungen zeigen eine größere Cu-Konzentration in der ICP-MS-Elementaranalyse. Insgesamt weicht bei pH 7,4 die berechnete c_{MCS} von c_{ICP} stärker ab (37,15 bis 49,30 %) als bei pH 1 (23,07 bis 28,40 %).

Tab. 9: Gegenüberstellung der Massenkonzentrationen Δc mit Standardabweichung σ [µg/l] aus der MCS- und ICP-MS-Analytik am Cu

Potential [mV]	**100**		**300**		**750**	
pH	**1**	**7,4**	**1**	**7,4**	**1**	**7,4**
Δc_{MCS} [µg/l]	2,37E+02	2,60E+02	3,45E+03	2,01E+03	8,66E+03	8,07E+03
σ [µg/l]	2,05E+02	1,26E+02	1,74E+03	4,17E+02	3,54E+03	1,07E+03
Δc_{ICP-MS} [µg/l]	6,18E+02	1,49E+02	2,65E+03	1,02E+03	6,20E+03	5,07E+03
σ [µg/l]	6,27E+02	4,16E+01	1,40E+03	5,52E+02	2,33E+03	2,47E+03
Abweichung Δc_{ICP-MS} von Δc_{MCS} in %	160,68	-42,68	-23,07	-49,30	-28,40	-37,15

Die größeren Schwankungen sprechen dafür, dass nach den potentiostatischen Polarisationen auf der Oberfläche signifikant Cu-Ionen zurückbleiben. In welcher Form diese Cu-Ionen gebunden werden, wird in den sich anschließenden Kapiteln untersucht (Kap. 6.1.3., Kap. 6.1.4).
Generell nehmen die Korrosionsgeschwindigkeit und die Massenkonzentration mit steigendem Potential und sinkendem pH-Wert zu (Abb. 28).

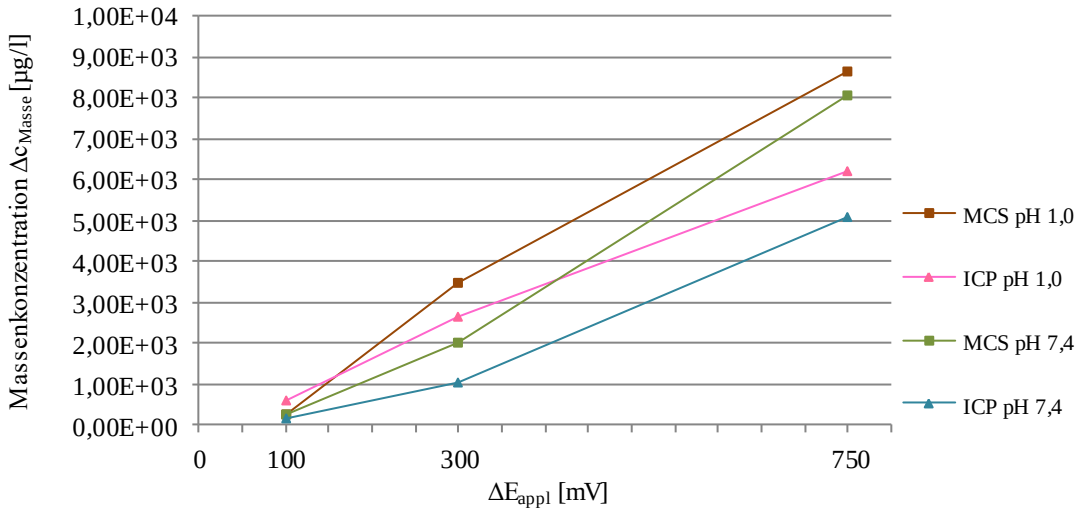


Abb. 28: pH-abhängige Darstellung der mittleren Cu-Massenkonzentration aus der MCS- und ICP-MS-Analyse bei pH 1 und pH 7,4

6.1.3 Volumenanalyse (InfiniteFocus)

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Analyse der Oberflächenstruktur dargestellt. Die Tab. 10 (siehe S. 50) zeigt eine Auswahl von 2D- und 3D-Ansichten eines Messflecks auf der Kupferoberfläche nach der MCS-Analyse im jeweiligen Potential- und pH-Bereich. Es erfolgt eine optische sowie rechnerische Beurteilung möglicher Auf- und Abträge auf der Kupferoberfläche nach elektrochemischer Belastung mit dem MCS (Volumen ober- und

unterhalb der Referenzebene, Tab. 11 siehe S. 51). Generell sind nach den potentiostatischen Polarisationen bei 100, 300 und 750 mV auf der Cu-Oberfläche wenige Korrosionslöcher zu erkennen. Vielmehr ist der Messfleck von einer unlöslichen Schicht bedeckt.

Polarisationen bei 100 mV

Nach der Polarisation des Kupfers mit 100 mV lassen sich auf der Oberfläche nur minimale Auf- bzw. Abträge ermitteln. Die für die Volumenmessung erforderliche Markierung des Messflecks erfolgt nur unzureichend, da dieser von der polierten Umgebung schwer abzugrenzen ist, sodass reproduzierbare Ergebnisse schwer realisierbar sind. Die Ergebnisse korrelieren mit den Erwartungen aus den MCS- und ICP-Messungen, dass sich bei der Polarisation mit 100 mV nur geringfügige Veränderungen auf der Oberfläche erkennen lassen. Volumina oberhalb der Referenzebene liegen zwischen 8,56E-08 und 3,01E-07 cm^3 (pH 1) bzw. 2,94E-08 und 1,34E-07 cm^3 (pH 7,4), Volumina unterhalb der Referenzebene zwischen 1,5E-08 und 6,81E-08 cm^3 (pH 1) bzw. 2,82E-08 und 1,17E-07 cm^3 (pH 7,4).

Polarisationen bei 300 mV

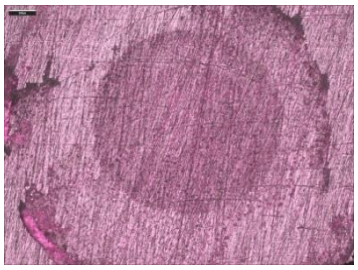
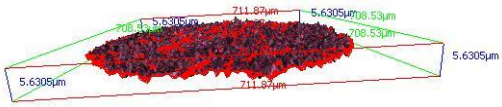
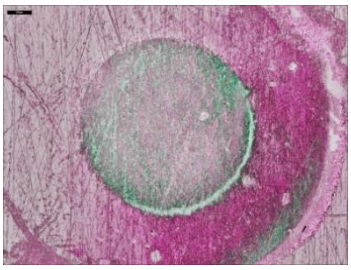
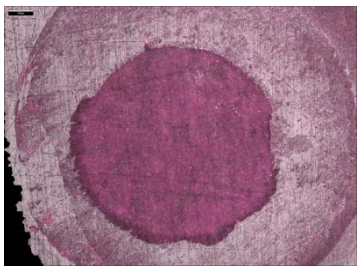
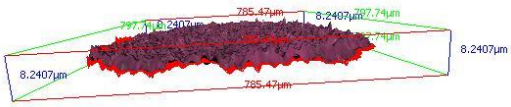
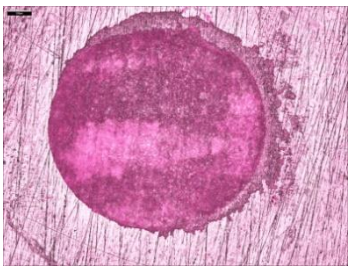
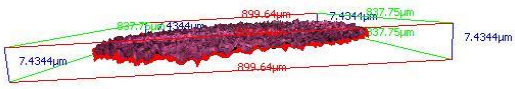
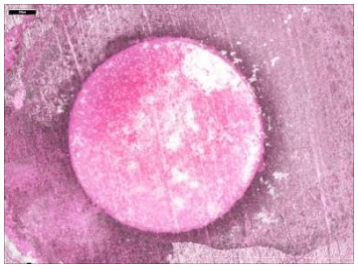
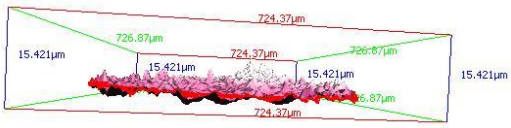
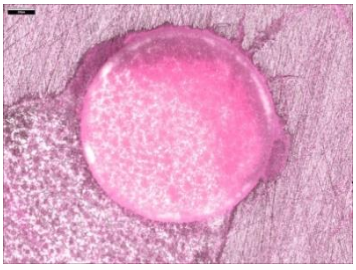
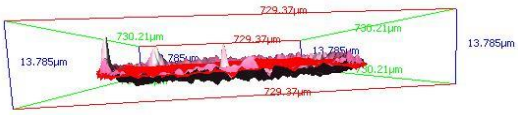
Deutliche Rückstände unlöslicher Produkte auf der Kupferoberfläche werden nach der elektrochemischen Belastung mit 300 mV bereits ohne Vergrößerungshilfe sichtbar. Unmittelbar nach der Messung zeigt der Messfleck eine rötliche und matte Erscheinung. Aus den Abbildungen des InfiniteFocus wird anschaulich, dass sich die Auflagerungen homogen über den gesamten Messfleck verteilen (Tab. 10, lila Bereiche). Mehr Volumen oberhalb der Referenzebene wird bei pH 7,4 rechnerisch ermittelt (1,19E-07 bis 1,05E-06 cm^3) als bei pH 1 (2,23E-07 bis 8,21E-07 cm^3). Der Abtrag bei pH 1 liegt zwischen 3,96E-09 und 3,76E-07 cm^3 und bei pH 7,4 zwischen 2,18E-09 und 1,29E-07 cm^3. Eine pH-Abhängigkeit kristallisiert sich geringfügig heraus, da sich Diskrepanzen zwischen den Volumina optisch und rechnerisch feststellen lassen, sodass mehr unlösliche Produkte bei pH 7,4 gebildet werden.

Polarisationen bei 750 mV

Bei der Darstellung des Messflecks im Potentialbereich von 750 mV sind zunehmend verstärkte Korrosionen im Randbereich zu erkennen, die teilweise mit Auflagerungsspitzen unlöslicher Produkte belegt sind. Zentral dominieren eher flächenhafte Korrosionen und gelegentliche Aufträge. Die Volumenanalyse zeigt bei 750 mV gegenüber 300 mV im Mittel eine kleinere Deckschicht unlöslicher Produkte und dafür eine höhere Abtragsrate. Diese liegt bei pH 7,4 zwischen 4,75E-08 und 7,66E-07 cm^3 und bei pH 1 zwischen 4,31E-09 und 8,07E-07 cm^3.

Tab. 10: Auswahl von 2D- und 3D-Ansichten eines Messflecks auf der Kupferoberfläche nach der MCS-Analyse im jeweiligen Potential- und pH-Bereich

(rot: Cu-Oberfläche bzw. Referenzebene; lila bis weiß: Auftrag; schwarz: Abtrag)

	pH 1	pH 7,4
100 mV	 	
300 mV	 	 
750 mV	 	 

Tab. 11: Arithmetische Mittel $\bar{x}$ und Standardabweichungen σ des Volumens ober- und unterhalb der definierten Referenzebene auf der Kupferoberfläche

Potential [mV]	pH		Aufträge [cm^3]	Abträge [cm^3]	Gemessene Fläche [cm^2]
100	1	$\bar{x}$	1,66E-07	4,00E-08	3,94E+05
		σ	7,56E+04	1,82E+04	6,75E+04
	7,4	$\bar{x}$	9,88E-08	4,73E-08	3,98E+05
		σ	3,82E+04	3,42E+04	1,25E+04
300	1	$\bar{x}$	5,48E-07	9,30E-08	4,94E+05
		σ	2,95E+05	1,43E+05	6,76E+04
	7,4	$\bar{x}$	5,56E-07	3,39E-08	4,97E+05
		σ	4,01E+05	4,91E+04	9,80E+04
750	1	$\bar{x}$	4,12E-07	2,53E-07	4,35E+05
		σ	2,85E+05	3,21E+05	3,60E+04
	7,4	$\bar{x}$	1,54E-07	2,76E-07	4,16E+05
		σ	1,04E+05	2,84E+05	7,04E+03

6.1.4 EDX-Analyse

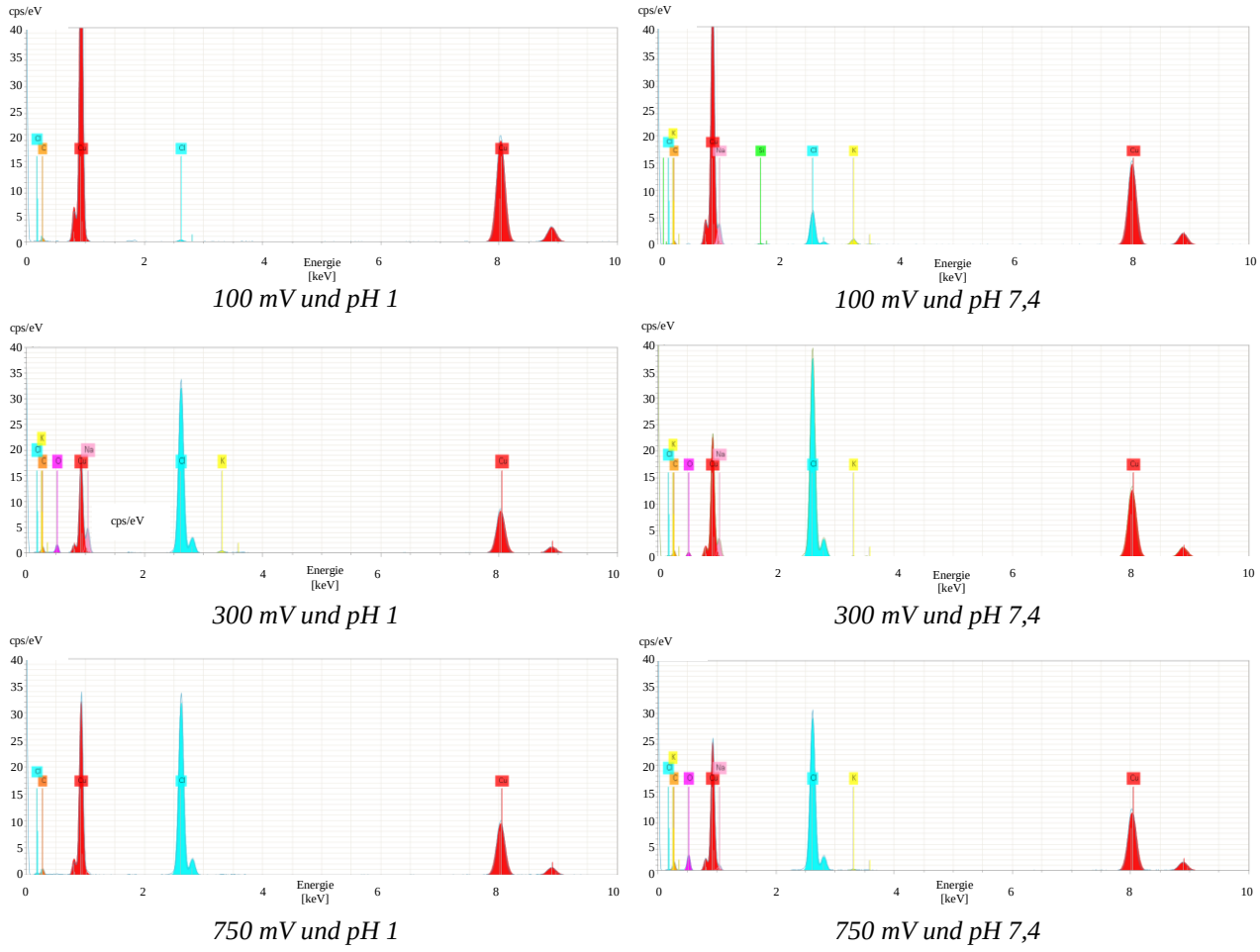
Die Zusammensetzung der polierten Oberfläche wurde vor den Messungen mit der EDX-Analyse überprüft und bestätigt die Herstellerangaben, dass es sich um reines Kupfer handelt. Für die Untersuchung wurden die Messpunkte zentral und in den Randbereich nahe dem Außendurchmesser der Pipettenspitze gesetzt und ausgewertet. Es soll darauf hingewiesen werden, dass Korrosionslöcher in Form von Massenverlusten am reinen Cu mit der EDX-Analyse nicht interpretierbar sind, da sich unterhalb der Korrosionslöcher wieder reines Cu befinden würde.

Im REM werden wie im InfiniteFocus optisch Auflagerungen im Bereich des Messflecks deutlich. Die EDX-Analyse identifiziert diese unlöslichen Produkte auf der Kupferoberfläche als einen Belag hauptsächlich bestehend aus Kupfer und Chlor. Insgesamt hat der Cu-Anteil abgenommen (pH 1, 300 mV: 57,24 %; pH 7,4, 300 mV: 39,81 %; pH 1, 750 mV: 34,3 %; pH 7,4, 750 mV: 33,51 %). Auffällig ist, dass die zentral im Messfleck befindlichen unlöslichen Auflagerungen gleiche Mengen Cu wie Cl enthalten (Abb. 29). Dies deutet auf die Bildung von Kupferchlorid. Analog zu den Ergebnissen am InfiniteFocus sind diese Deckschichten bei den Polarisationen mit 300 mV am deutlichsten erkennbar. Geringfügig sind Mengen an O, Na und K vorhanden. Cl, Na und K stammen aus dem Elektrolyten.

Übereinstimmend mit den Ergebnissen der MCS-, ICP-MS- und Volumenanalytik sind bei der Betrachtung mit dem REM nur geringfügige Veränderungen nach der Polarisation der Cu-Oberfläche mit 100 mV vorzufinden. Die EDX-Analyse detektiert eine minimale Abnahme des Cu-Anteils sowohl im Zentral- als auch Randbereich zugunsten des Chlors aufgrund möglicher Rückstände des Elektrolyten (Tab. 12).

Tab. 12: Auswahl an EDX-Spektren der Elemente auf der Kupferoberfläche nach den potentiostatischen Polarisationen

(Cu Cl Na K O C)



100 mV und pH 1 *100 mV und pH 7,4*

300 mV und pH 1 *300 mV und pH 7,4*

750 mV und pH 1 *750 mV und pH 7,4*

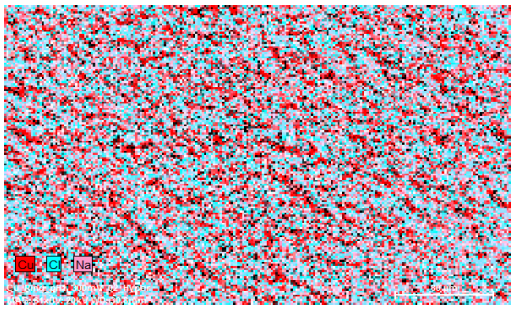


Abb. 29: Zusammensetzung der unlöslichen Produkte auf der Cu-Oberfläche nach der potentiostatischen Polarisation mit 300 mV und pH 1 (Hypermap, 60fache Vergrößerung, Cu: rot, Cl: türkis, Na: pink)

Im Randbereich nehmen Cu und Cl ab. Makroskopisch sowie am REM wird deutlich, dass am Außendurchmesser ein minimaler Flüssigkeitsfilm durch einen geringfügigen Austritt des Elektrolyten vorhanden ist, sodass die Mengen an Na und K zunehmen.

Das Rückstreuelektronenbild (Abb. 30) bei 750 mV und pH 1 zeigt analog zu den Ergebnissen am InfiniteFocus, dass sich der Randbereich des Messflecks optisch von der zentralen Fläche unterscheidet. Die zugehörige Hypermap (Abb. 31) veranschaulicht eine verstärkte Spaltkorrosion am Außendurchmesser des Messflecks zwischen Pipettenspitze und Metalloberfläche.

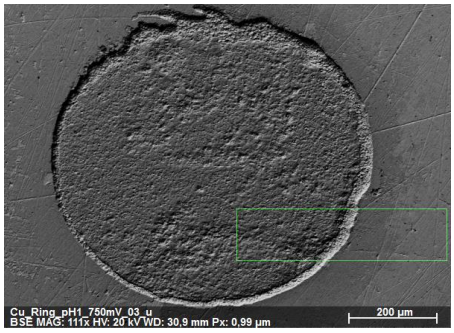
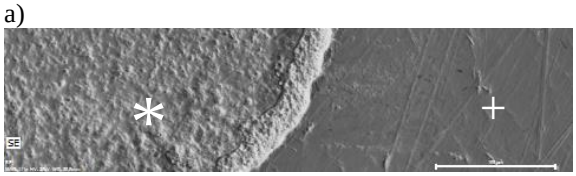
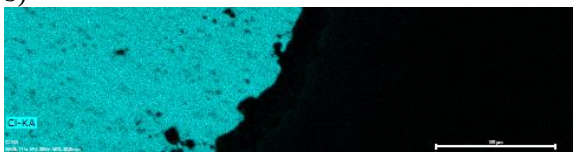


Abb. 30: Rückstreuelektronenbild des Messflecks auf der Kupferoberfläche nach der potentiostatischen Polarisation mit 750 mV und pH 1

a)



b)



c)

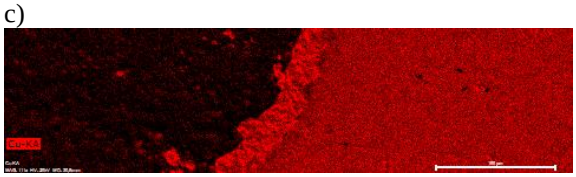


Abb. 31: Vergrößerung (a) der in Abb. 29 markierten Hypermap mit bildhafter Darstellung der Menge des jeweiligen Elements (Chlor (b) und Kupfer (c)) im Bereich (*) und außerhalb des Messflecks (+)

6.2 Messungen an kupferhaltigen Dentallegierungen

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Untersuchungen an den kupferhaltigen Dentallegierungen KinPalla® (Ag-Cu-Pd) und Gaudent S® (Cu-Al) vorgestellt. Analog zu den Referenzmessungen am Reinstkupfer erfolgt die systematische Auswertung der elektrochemischen Untersuchung, der Lösungsanalyse des Elektrolyten und der Analyse der Oberflächenmorphologie der Legierung nach den Polarisationen mit 300 bzw. 750 mV in einer

Ringerlösung mit dem pH-Wert 1. Es wird die verhältnismäßige Zusammensetzung des Elektrolyten nach den potentiostatischen Polarisationen mit der elementaren Zusammensetzung der Legierung verglichen. Da die potentiostatischen Polarisationen mit und ohne vorherige zyklische Voltammetrie durchgeführt wurden, werden die Ergebnisse aus der jeweiligen Untersuchungsreihe zunächst einzeln betrachtet und anschließend gegenübergestellt. Es wird geprüft, ob die zyklische Voltammetrie die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchung bzw. die der Lösungs- oder Oberflächenstrukturanalyse beeinflusst.

6.2.1 Ag-Cu-Pd-Dentallegierung (KinPalla®)

6.2.1.1 Elektrochemische Analyse (MCS)

Zunächst wird das Ruhepotential $E_{OCP.A}$ vor den potentiostatischen Polarisationen betrachtet und mithilfe von E-t-Diagrammen dargestellt. Analog zu den Untersuchungen am Reinstkupfer erfolgt anschließend die tabellarische Auswertung von $E_{OCP.E}$ 1 sec ($E_{OCP.E.1}$) und 300 sec ($E_{OCP.E.2}$) nach elektrochemischer Belastung. In der dritten Versuchsreihe wurde zwischen der zyklischen Voltammetrie und den potentiostatischen Polarisationen das Ruhepotential $E_{OCP.Z}$ über 900 sec gemessen und nach 1 sec ($E_{OCP.Z.1}$) sowie 900 sec ($E_{OCP.Z.2}$) tabellarisch ausgewertet. Anschließend erfolgt die Untersuchung der Polarisationen in Form von I-t- und Q-t-Diagrammen. Es wird kontrolliert, ob die zyklische Voltammetrie Einfluss auf die Oberflächenbeschaffenheit und damit auf die Ladungsmenge hat, die während der potentiostatischen Messungen transportiert wird. Aus der Ladungsmenge werden die theoretischen Massenverluste für jedes Element berechnet, summiert und potentialabhängig dargestellt.

6.2.1.1.1 Ruhepotential (E_{OCP} [V] vs. SCE)

Ohne zyklische Voltammetrie vor den potentiostatischen Polarisationen

In der Abb. 32.a wird erkennbar, dass sich die Ruhepotentiale $E_{OCP.A}$ am KinPalla® relativ zeitstabil verhalten. Das arithmetische Mittel der 6 Messungen beträgt 0,182 V. Die Standardabweichung liegt bei 0,0124 V. Nach der Polarisation verschieben sich die Ruhepotentiale potentialabhängig signifikant in den anodischen Bereich (Tab. 13). Je höher das Potential bei den potentiostatischen Polarisationen gewählt wurde, desto positiver ist das $E_{OCP.E.1.}$ Durchschnittlich liegt $E_{OCP.E.1}$ nach einer Belastung der Legierungsoberfläche mit 300 mV bei

0,4379 V und mit 750 mV bei 0,7521 V. Nach 300 sec werden die Potentiale kathodischer und näheren sich an, sodass im Mittel $E_{OCP.E.2}$ 0,3479 V (300 mV) bzw. 0,5292 V (750 mV) beträgt (Abb. 32.b).

a) $E_{OCP.A}$ b) $E_{OCP.E}$

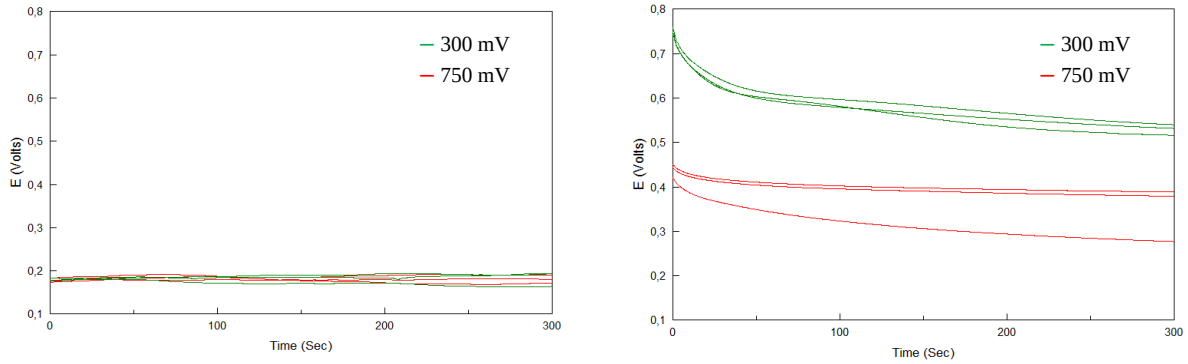


Abb. 32: Verlauf der $E_{OCP.A}$ (a)- und $E_{OCP.E}$ (b)-Zeit-Kurve (E_{OCP} [V] vs. SCE) nach der potentiostatischen Polarisation mit 300 (grün) und 750 mV (rot) am KinPalla®

Tab. 13: Ergebnisse der Ruhepotentiale E_{OCP} [V] vs. SCE am KinPalla® (ohne CV)
($E_{OCP.A}$ nach 300 sec, $E_{OCP.E.1}$ 1 sec bzw. $E_{OCP.E.2}$ 300 sec nach den potentiostatischen Messungen; Anmerkung: Die arithmetischen Mittel von $E_{OCP.E.1}$ und $E_{OCP.E.2}$ werden potentialabhängig betrachtet)

Messung	***$E_{OCP.A}$***	***$E_{OCP.E.1}$***	***$E_{OCP.E.2}$***
300 mV			
KP_Ring_pH1_300mV_01	0,1799	0,4503	0,3883
KP_Ring_pH1_300mV_02	0,1898	0,4205	0,2768
KP_Ring_pH1_300mV_03	0,1716	0,4428	0,3788
$\bar{x}$ KP(pH1)300mV	(0,1804)	0,4379	0,3479
σ KP(pH1)300mV	(0,0091)	0,0155	0,0618
750 mV			
KP_Ring_pH1_750mV_04	0,1937	0,7465	0,5316
KP_Ring_pH1_750mV_05	0,1640	0,7583	0,5399
KP_Ring_pH1_750mV_06	0,1933	0,7515	0,5161
$\bar{x}$ KP(pH1)750mV	(0,1837)	0,7521	0,5292
σ KP(pH1)750mV	(0,0171)	0,0059	0,0121
$\bar{x}$ KP(pH1)Gesamt	0,1820	-	-
σ KP(pH1)Gesamt	0,0124	-	-

Mit zyklischer Voltammetrie vor den potentiostatischen Polarisationen

Vor der zyklischen Voltammetrie wurde am KinPalla® analog zu den Messungen ohne CV das Ruhepotential $E_{OCP.A}$ auf der polierten Oberfläche erfasst (Abb. 33.a). Dies liegt geringfügig anodischer bei 0,2004 V (Tab. 14). Minimale Diskrepanzen können durch eine regional unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit begründet werden. Fünf der sechs Messungen zeigen nach näherungsweise 150 sec einen plateauähnlichen Verlauf. Unmittelbar nach der zyklischen Voltammetrie liegen die Ruhepotentiale $E_{OCP.Z}$ über einen größeren mV-Bereich

zerstreut (Abb. 33.b). Eine maximale Differenz wird von 0,1129 V gemessen, bei $E_{OCP.A}$ beträgt diese vergleichsweise 0,0346 V. $E_{OCP.Z}$ liegt kathodischer als $E_{OCP.A}$ bei durchschnittlich 0,1519 V. Nach den 900 sec erreicht $E_{OCP.Z.2}$ im Mittel 0,2666 V, sodass die potentiostatischen Polarisationen bei einem anodischer gelegenen Potential gegenüber den Messungen ohne CV beginnen. Diskrepanzen werden bis zu 0,0842 V registriert. Alle Messungen erreichen nach 250 sec einen annähernd homogenen Verlauf. Eine Messung fällt bei ca. 800 sec kurzzeitig ab, was durch einen Elektrolytaustritt aus der Pipettenspitze resultiert ist.

Nach der Polarisation findet wie bei den Untersuchungen ohne CV eine potentialabhängige Verschiebung statt. Je größer das Potential ist, desto anodischer befindet sich $E_{OCP.E}$ (Abb. 33.c). Obwohl $E_{OCP.Z.2}$ eine größere Streuung als $E_{OCP.A}$ vorweist, rücken die Werte der Ruhepotentiale $E_{OCP.E}$ nach der Belastung mit 300 bzw. 750 mV gegen Messende näher zusammen und zeigen eine kleinere Standardabweichung als bei den Messungen ohne CV. Ebenfalls ergeben sich kleinere Differenzen zwischen den Ruhepotentialen unmittelbar vor und nach der Polarisation, wenn vorher eine zyklische Voltammetrie durchgeführt wurde. Im Mittel werden Abweichungen zwischen $E_{OCP.Z.2}$ und $E_{OCP.E}$ von 0,1377 V (300 mV) bzw. 0,3160 V (750 mV) erfasst.

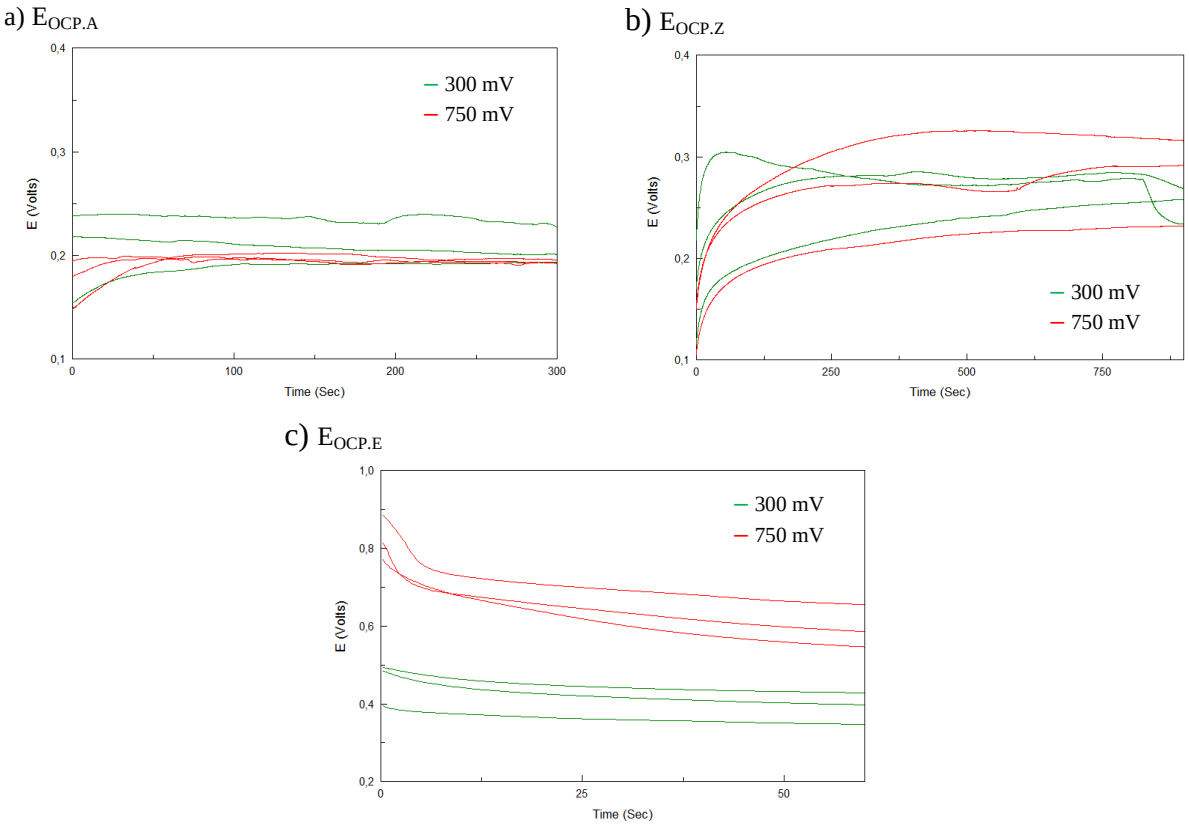


Abb. 33: Verlauf der $E_{OCP.A}$-Zeit-Kurve (a)-, der $E_{OCP.Z}$-Zeit-Kurve (b) nach der zyklischen Voltammetrie und der $E_{OCP.E}$-Zeit-Kurve (c) nach den potentiostatischen Polarisationen mit 300 (grün) und 750 mV (rot) am KinPalla® (E_{OCP} [V] vs. SCE)

(Beachte die unterschiedliche Skalierung der y-Achse)

Tab. 14: Ergebnisse der Ruhepotentiale E_{OCP} [V] vs. SCE am KinPalla® (mit CV)
($E_{OCP.A}$ nach 300 sec, $E_{OCP.Z.1}$ 1 sec bzw. $E_{OCP.Z.2}$ 900 sec nach der zyklischen Voltammetrie, $E_{OCP.E}$ 60 sec nach den potentiostatischen Messungen, Anmerkung: Das arithmetische Mittel von $E_{OCP.E}$ wird potentialabhängig betrachtet)

Messung	$E_{OCP.A}$	$E_{OCP.Z.1}$	$E_{OCP.Z.2}$	$E_{OCP.E}$
300 mV				
KP_Ring_pH1_300mV_CV_01	0,1936	0,1706	0,2684	0,4284
KP_Ring_pH1_300mV_CV_02	0,2271	0,2183	0,2339	0,3472
KP_Ring_pH1_300mV_CV_03	0,2009	0,1149	0,2579	0,3976
$\bar{x}$ KP(pH1)300mV_CV	(0,2072)	(0,1679)	(0,2534)	0,3911
σ KP(pH1)300mV_CV	(0,0176)	(0,0518)	(0,0177)	0,0410
750 mV				
KP_Ring_pH1_750mV_CV_04	0,1925	0,1498	0,3159	0,5858
KP_Ring_pH1_750mV_CV_05	0,1957	0,1054	0,2317	0,6550
KP_Ring_pH1_750mV_CV_06	0,1927	0,1525	0,2917	0,5466
$\bar{x}$ KP(pH1)750mV_CV	(0,1936)	(0,1359)	(0,2798)	0,5958
σ KP(pH1)750mV_CV	(0,0018)	(0,0265)	(0,0433)	0,0549
$\bar{x}$ KP(pH1)CV Gesamt	0,2004	0,1519	0,2666	-
σ KP(pH1)CV Gesamt	0,0134	0,0407	0,0329	-

6.2.1.1.2 Potentiostatische Polarisationen

In der Tab. 22 (ohne CV) und Tab. 24 (mit CV) (Anhang S. 124) sind die Ergebnisse der Berechnungen für jedes einzelne Element nach der Polarisation der Legierung KinPalla® bei 300 bzw. 750 mV und pH 1 gelistet. Dargestellt ist die anteilige Ladung an der Gesamtladung, die sich an der atomaren Legierungszusammensetzung durch den Hersteller orientiert und die Grundlage der Berechnungen bildet. Außerdem sind der daraus resultierende Massenverlust und die theoretische Massenkonzentration des Elements, welche zwischen Oberfläche und Elektrolyt bewegt wurde und sich nach der simulierten Korrosion im Elektrolyten befinden könnte, der Tabelle zu entnehmen. Für die Berechnungen wird zunächst angenommen, dass das Element, welches am meisten in der Legierung vertreten ist, im Fall von KinPalla® Ag, am prägnantesten an der an der Oberfläche transportierten Ladung beiträgt. Wie viele Ionen nach der Polarisation der Oberfläche sich tatsächlich im Elektrolyten befinden, wird im Kapitel 6.2.1.2 untersucht.

Ohne zyklische Voltammetrie vor den potentiostatischen Polarisationen

Im Folgenden sind die Einzelergebnisse der Elemente zum Gesamtmassenverlust und zur Gesamtmassenkonzentration zusammengefasst (Tab. 15).

Die Abb. 34 zeigt eine deutliche Potentialabhängigkeit, sodass bei den potentiostatischen Polarisationen mit 750 mV mehr Ladungen zwischen der Legierungsoberfläche und dem Elektrolyten transportiert werden. Dementsprechend werden größere Massenkonzentrationen c_{MCS} berechnet, je höher das Potential ist (300 mV: 1389,94 µg/l; 750 mV: 11951,13 µg/l).

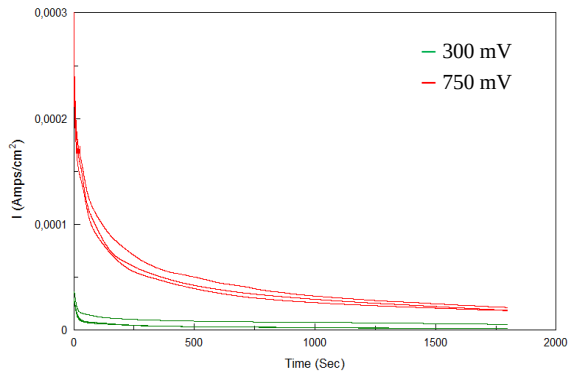
Tab. 15: Ergebnisse der MCS-Analytik am KinPalla® mit Darstellung der Gesamtladung, des berechneten Massenverlusts und der theoretischen Massenkonzentration nach den potentiostatischen Polarisationen mit 300 bzw. 750 mV

Messung	***Ladung [As]***	***Σ Massenverlust [g]***	***Σ Massen-konzentration [µg/l]***
300 mV			
KP_Ring_pH1_300mV_01	5,64E-03	4,56E-06	8,99E+02
KP_Ring_pH1_300mV_02	1,48E-02	1,20E-05	2,32E+03
KP_Ring_pH1_300mV_03	5,90E-03	4,78E-06	9,45E+02
x̄ KP(pH1)300mV	8,80E-03	7,12E-06	1,39E+03
σ KP(pH1)300mV	5,24E-03	4,24E-06	8,10E+02
750 mV			
KP_Ring_pH1_750mV_04	8,31E-02	6,72E-05	1,33E+04
KP_Ring_pH1_750mV_05	6,78E-02	5,49E-05	1,09E+04
KP_Ring_pH1_750mV_06	7,33E-02	5,93E-05	1,17E+04
x̄ KP(pH1)750mV	7,47E-02	6,05E-05	1,20E+04
σ KP(pH1)750mV	7,72E-03	6,25E-06	1,22E+03

Der Kurvenverlauf der Messungen bei 300 mV zeigt einen rapiden Abfall der Stromdichte um durchschnittlich 80 % innerhalb der ersten 40 sec von 3,03E-05 auf 5,99E-06 A/cm^2 (Abb. 35.a). Es folgt ein gleichmäßiges Abflachen der Kurve bis ein plateauähnlicher Verlauf beobachtet wird. Nach 1800 sec werden Ströme von durchschnittlich 2,80E-06 A/cm^2 erreicht.

Die Polarisation mit 750 mV ergibt deutlich höhere Stromdichten, sodass zu Beginn Werte von 2,87E-04 A/cm^2 erlangt werden (Abb. 35.b). Nach 500 sec erfolgt durchschnittlich ein Stromdichtenabfall um ca. 84 %. Darauf fallen die Kurven relativ flach und monoton bis auf 1,96E-05 A/cm^2 ab. Auffällig ist, dass alle drei Messungen zwischen der 12. und 25. Sekunde eine Stromdichtenspitze von 1,72E-05 bis 1,74E-05 A/cm^2 aufzeigen, wenn sie 1,66E-05 A/cm^2 erreicht haben.

a) I-t (ohne CV)



b) Q-t (ohne CV)

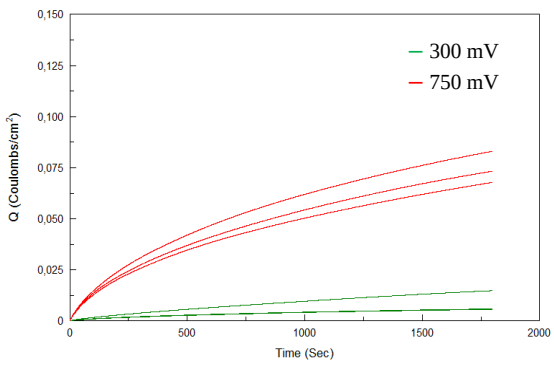


Abb. 34: Potentialabhängigkeit im I-t- (a) und Q-t-Diagramm (b) der potentiostatischen Messungen am KinPalla® bei einer Polarisation mit 300 mV (grün) bzw. 750 mV (rot)

a) 300 mV (ohne CV) b) 750 mV (ohne CV)

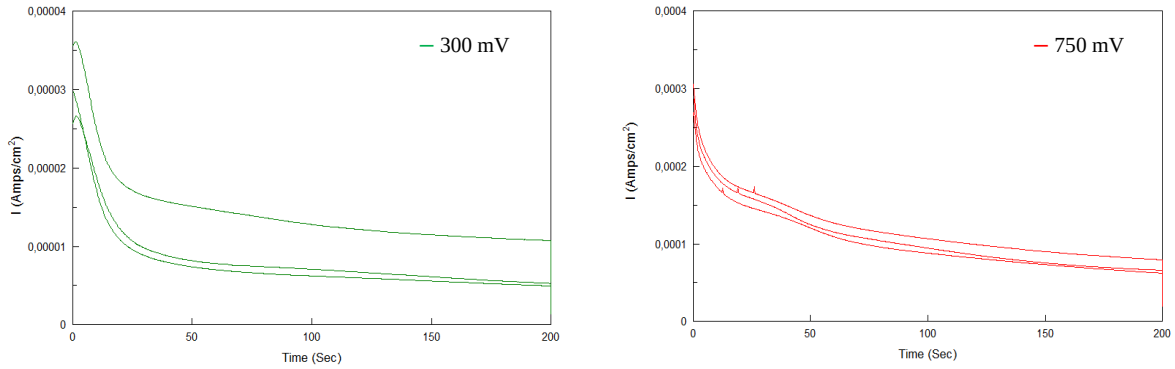


Abb. 35: Darstellung der ersten 200 sec der potentiostatischen Polarisationen am KinPalla®
(a: 300 mV, b: 750 mV; Beachte die unterschiedliche Skalierung der y-Achse)

Mit zyklischer Voltammetrie vor den potentiostatischen Polarisationen

In der Tab. 16 sind die berechneten Gesamtmassenverluste und die Summe der Massenkonzentrationen angegeben, die aus den Ergebnissen der MCS-Analytik mit vorheriger zyklischer Voltammetrie hervorgehen.

Tab. 16: Ergebnisse der MCS-Analytik am KinPalla® mit Darstellung der Gesamtladung, des berechneten Massenverlusts und der theoretischen Massenkonzentration nach den potentiostatischen Polarisationen mit 300 bzw. 750 mV und vorheriger CV

Messung	***Ladung [As]***	***Σ Massenverlust [g]***	***Σ Massen-konzentration [µg/l]***
300 mV			
KP_Ring_pH1_300mV_01	1,63E-02	1,32E-05	2,63E+03
KP_Ring_pH1_300mV_02	2,68E-02	2,17E-05	4,40E+03
KP_Ring_pH1_300mV_03	1,58E-02	1,28E-05	2,76E+03
x̄ KP(pH1)300mV_CV	1,96E-02	1,59E-05	3,26E+03
σ KP(pH1)300mV_CV	6,22E-03	5,03E-06	9,85E+02
750 mV			
KP_Ring_pH1_750mV_04	5,36E-02	4,34E-05	8,91E+03
KP_Ring_pH1_750mV_05	1,43E-02	1,15E-05	2,35E+03
KP_Ring_pH1_750mV_06	3,42E-02	2,80E-05	5,63E+03
x̄ KP(pH1)750mV_CV	3,40E-02	2,77E-05	5,63E+03
σ KP(pH1)750mV_CV	1,97E-02	1,59E-05	3,28E+03

Der Kurvenverlauf erscheint bei den potentiostatischen Messungen mit vorheriger zyklischer Voltammetrie optisch unregelmäßiger (Abb. 36). Im I-t- und Q-t-Diagramm wird anschaulich, dass die Messungen weniger vom Potential abhängig sind, indem die Kurven nicht agglomeriert verlaufen und stärker streuen. Durchschnittlich werden bei KinPalla® dennoch mehr Ladungen bei einer Belastung mit 750 mV als mit 300 mV transportiert (Faktor: 1,73) und durch die

Proportionalität eine größere Massenkonzentration möglicher freier Metallionen im Elektrolyten berechnet (300 mV: 3262,29 µg/l; 750 mV: 5628,91 µg/l).

In der Abb. 37 ist eine 300 mV-Messung zu sehen, die in den ersten 50 sec teilweise einen Ausfall der Stromdichte aufzeigt. Dies ist dadurch zu begründen, dass eine Kontaktunterbrechung zwischen Elektrolyt und der Legierung vorlag. Diese kurzzeitige Störung beeinflusst das Ergebnis nur geringfügig. Die Messung wird daher in die Betrachtung mit einbezogen.

a) I-t (mit CV) b) Q-t (mit CV)

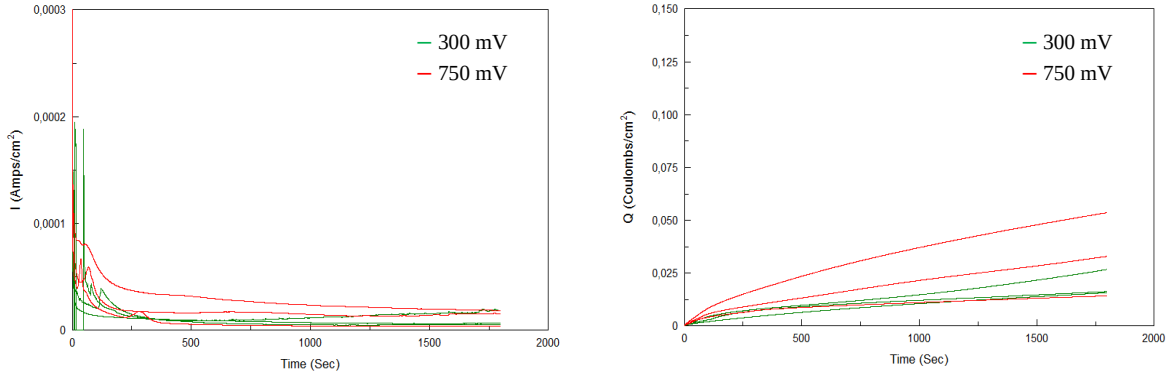


Abb. 36: Potentialabhängigkeit im I-t- (a) und Q-t-Diagramm (b) der potentiostatischen Messungen am KinPalla® bei einer Polarisation mit 300 mV (grün) bzw. 750 mV (rot) und vorheriger CV

a) 300 mV (mit CV) b) 750 mV (mit CV)

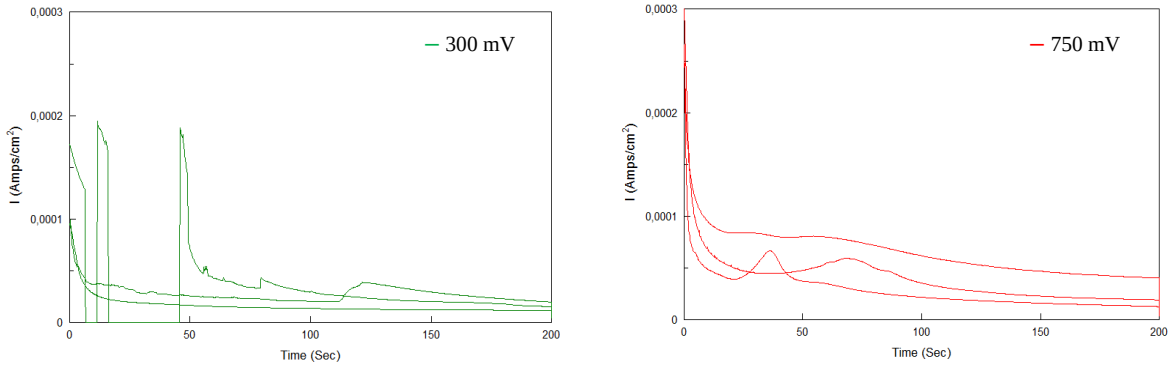


Abb. 37: Darstellung der ersten 200 sec der potentiostatischen Polarisationen und vorheriger CV am KinPalla® (a: 300 mV, b: 750 mV; Beachte die unterschiedliche Skalierung der y-Achse)

Die Polarisation mit 300 mV zeigt zu Beginn durchschnittlich eine viermal größere Stromdichte (1,22E-04 A/cm^2) als bei den Messungen, bei denen zuvor keine zyklische Voltammetrie durchgeführt wurde. Nach 60 sec fällt die Stromdichte um 73 % ab. Darauf verlaufen die Kurven relativ flach und erreichen gegen Ende der Messung Werte von 1,01E-05 A/cm^2. Dies entspricht

ca. 6,84 % der Stromdichte zu Beginn der Aufzeichnung. Die Differenz der Endstromdichte zu den Messungen ohne CV beträgt 7,29E-06 A/cm^2.

Die Untersuchungen bei 750 mV präsentieren bereits einen rapiden Abfall der Stromdichte um 80 % nach 22 bis 40 sec von durchschnittlich 2,86E-04 auf 5,48E-05 A/cm^2. Bei allen Kurven steigt die Stromdichte zwischen der 40. und 70. Sekunde kurzfristig an. Nach 1/5 der gemessenen Zeit verändert sich der Strom nur geringfügig und erreicht einen nahezu plateauähnlichen Verlauf. Nach 1800 sec werden im Mittel 1,26E-05 A/cm^2 festgestellt. Somit beginnen die Messungen bei 750 mV mit und ohne CV bei ähnlichen Strömen, jedoch zeigt die Messung mit CV gegen Ende eine 1,5mal kleinere Stromdichte, sodass weniger Ladungen an der Oberfläche registriert werden.

Die Ladungsmenge der Polarisationen bei 300 und 750 mV differiert umso prägnanter, wenn zuvor keine zyklische Voltammetrie durchgeführt wurde (Abb. 38).

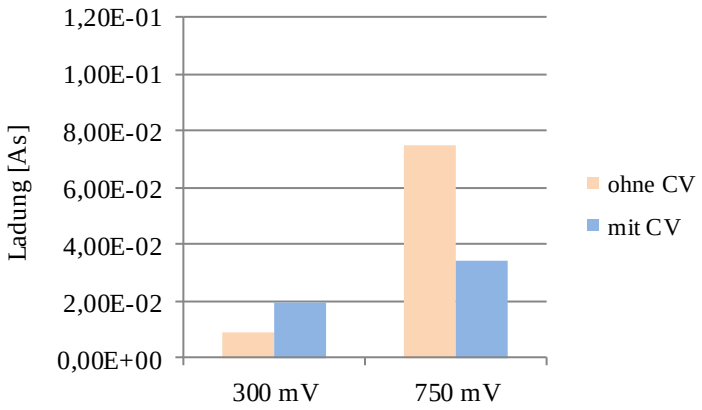


Abb. 38: Gegenüberstellung der durchschnittlichen Ladungen [As] am KinPalla® mit und ohne vorherige CV

6.2.1.1.3 Zyklische Voltammetrie

Im Folgenden werden die Ergebnisse der zyklischen Voltammetrie abgebildet. Es werden die Analysescans der sechs Messflecken vom 1. bis zum 5. Zyklus in Form halblogarithmischer Darstellungen gegeneinander aufgetragen (Abb. 39).

Der 1. Zyklus unterscheidet sich von den übrigen Scans. Zyklus 2 bis 5 verlaufen ausgeprägt homogener und nehmen den für die jeweilige Legierung typischen Verlauf ein.

Der 1. Peak liegt deutlich kathodischer als die übrigen Peaks der folgenden Zyklen. Bei drei von sechs Messungen rücken die Peaks mit zunehmendem Zyklus in den anodischen Bereich. Zwei Messkurven zeigen einen deutlich kathodischer gelegenen 5. Peak gegenüber dem 4. Scan.

Zwischen -0,2 V und 0,13 V geht ein passives Plateau im 1. Zyklus hervor. Die anderen Zyklen zeigen ein weniger stark ausgeprägtes passives Verhalten. Plateaus sind im Mittel bei -0,05 V und bei 0,5 V zu erkennen.

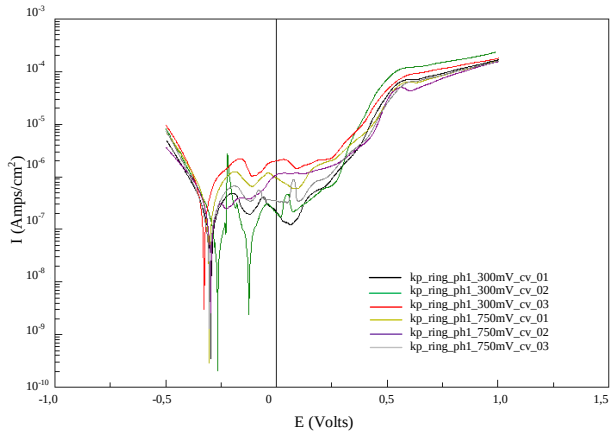
Die Nullstrompotentiale E_0 liegen zu Beginn der CV zwischen -0,27 V und -0,33 V und werden im weiteren Messverlauf deutlich anodischer. Die E_0-Werte steigen vom 1. zum 2. Zyklus durchschnittlich um 65 %. Die folgenden Zyklen verlaufen nicht einheitlich. Partiell steigt bzw. fällt E_0 um 21 bis 34 % zwischen den einzelnen Zyklen. Im Mittel erhöht sich das Nullstrompotential bis zum 4. Zyklus auf -0,07 V und fällt im 5. Scan auf -0,10 V ab (Abb. 40.a).

I_0 wächst vom 1. zum 2. Zyklus um fast eine Zehnerpotenz von durchschnittlich 1,38E-05 auf 1,25E-04 A/cm^2 (Abb. 40.b). Während im 1. Scan die Nullstromdichten enger beieinander sind, unterliegt I_0 in den darauffolgenden Scans größeren Schwankungen. Bis zum 3. Zyklus ist ein Wachstum zu erkennen. Im 4. Zyklus folgt ein geringer Abfall um 5,66 %. Im 5. Scan werden Werte zwischen 7,23E-05 und 2,86E-04 A/cm^2 registriert.

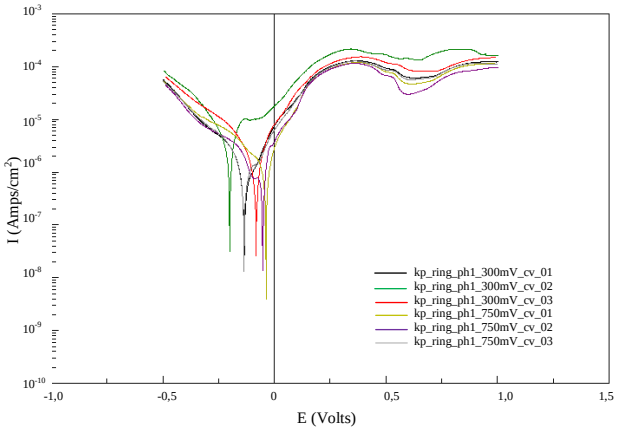
Analog zu I_0 verhält sich die Korrosionsrate v_{corr} (Abb. 40.c). Zu Beginn der zyklischen Messung liegt die Korrosionsgeschwindigkeit bei 0,2 mm/a. Im Mittel steigt diese bis zum 3. Zyklus auf 3,29 mm/a. Nach einem geringfügigen Abfall im 4. Zyklus wird im 5. Scan eine Korrosionsrate von durchschnittlich 3,37 mm/a festgestellt.

Der Polarisationswiderstand R_p fällt exponentiell von 646,47 Ω·cm^2 (1. Zyklus) auf 43,39 Ω·cm^2 (5. Zyklus). Vom 1. zum 2. Zyklus nimmt R_p um 87,15 % ab.

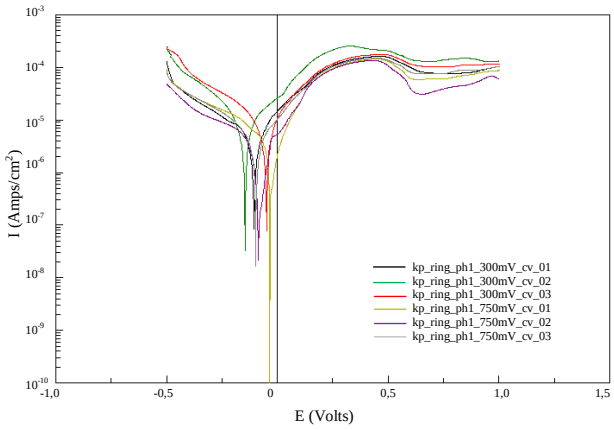
1.Zyklus



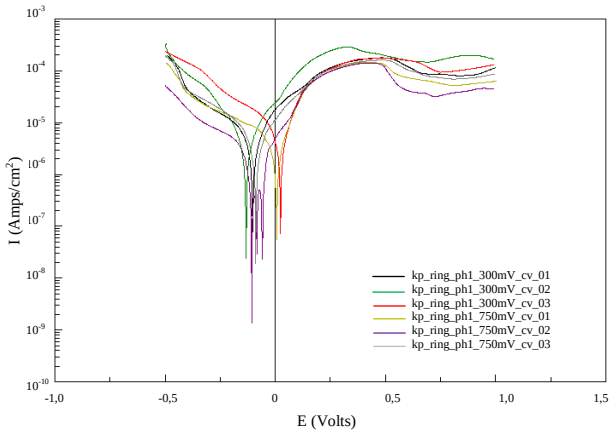
2.Zyklus



3.Zyklus



4.Zyklus



5.Zyklus

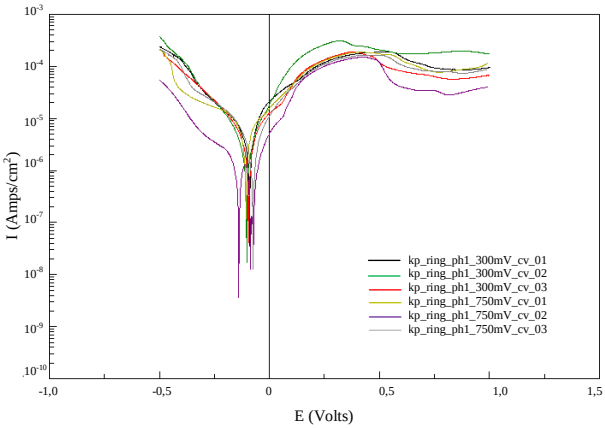
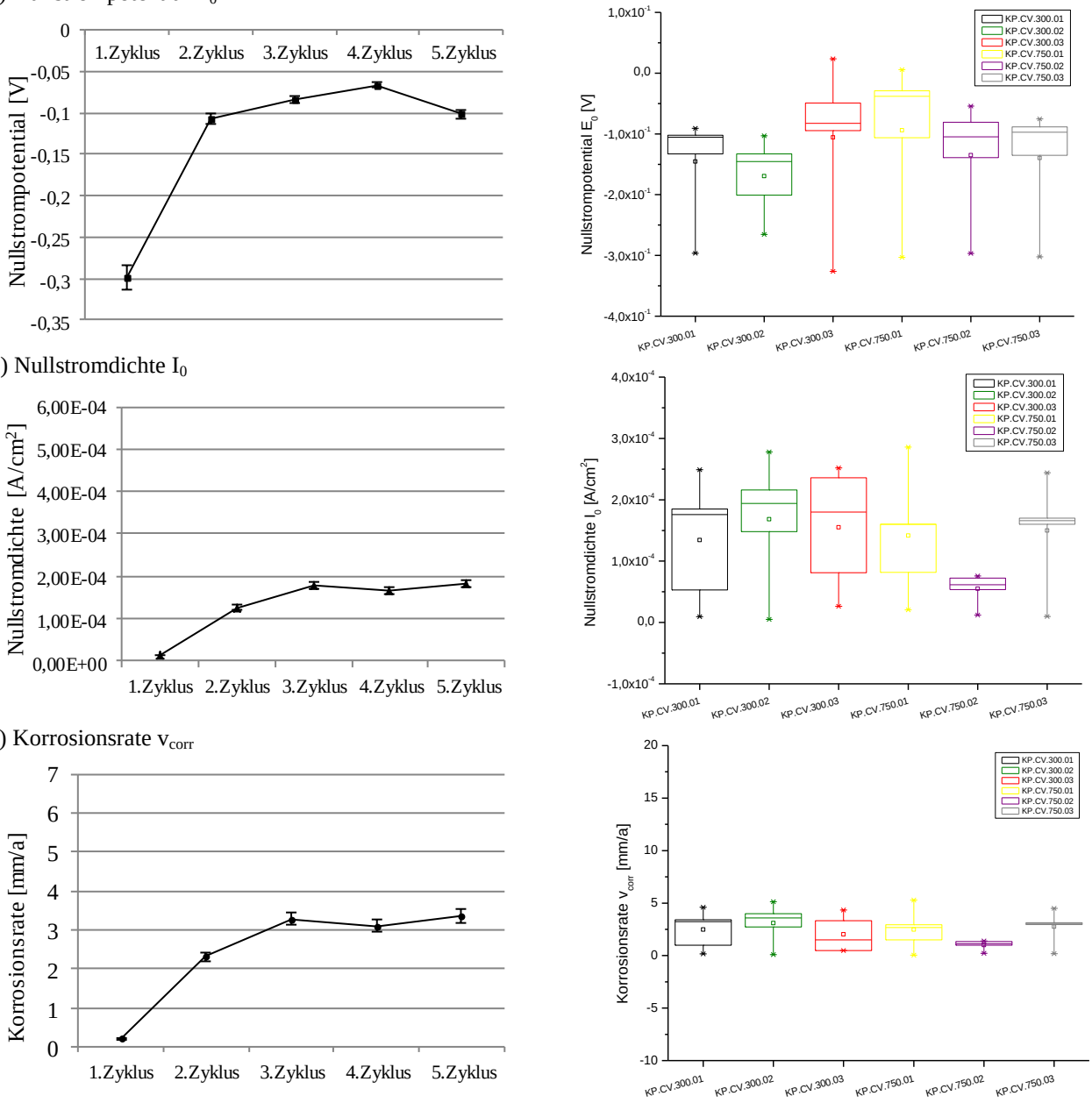


Abb. 39: Geglättete Messkurven der Einzelzyklen am KinPalla® [Ringerlösung, pH 1]

a) Nullstrompotential E_0



b) Nullstromdichte I_0

c) Korrosionsrate v_{corr}

Abb. 40: Mittelwertkurven und Boxplots vom Nullstrompotential E_0 (a), der Nullstromdichte I_0 (b) und der Korrosionsrate v_{corr} (c) der zyklischen Messungen am KinPalla® [Ringerlösung, pH 1]

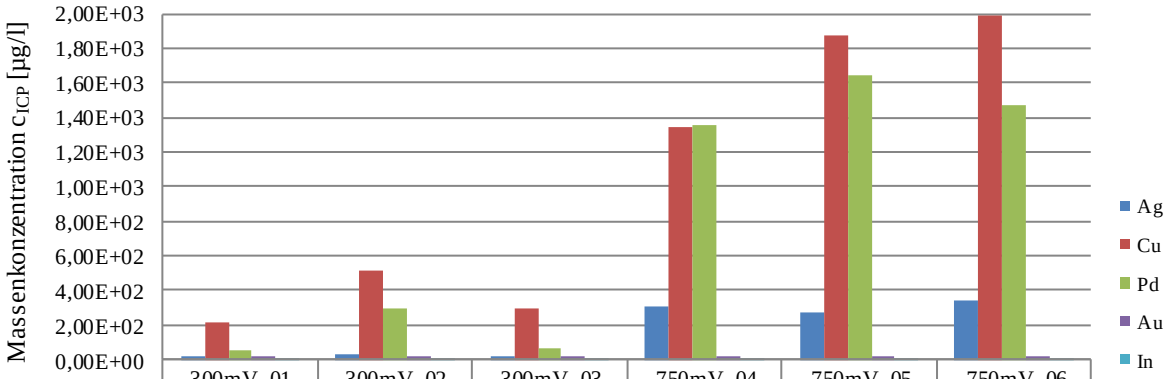
6.2.1.2 Lösungsanalyse (ICP-MS)

Im Folgenden werden die Ergebnisse der ICP-MS-Analytik vorgestellt und veranschaulicht, wie viele Ionen sich nach den potentiostatischen Messungen im Elektrolyten tatsächlich befinden. Es wird geprüft, ob die Menge der Ionen im Elektrolyten mit den verhältnismäßigen Angaben der Zusammensetzung der Legierung kongruent ist. Außerdem wird untersucht, inwiefern die Anwendung der zyklischen Voltammetrie vor den potentiostatischen Messungen in der Ergebnisebene interferiert.

Die Betrachtung der Zusammensetzung des Elektrolyten erfolgt in at%, da sie das eigentliche Mengenverhältnis der Elemente zueinander symbolisiert und berücksichtigt, dass elektrochemische Reaktionen auf atomarer Ebene ablaufen.

Ohne zyklische Voltammetrie vor den potentiostatischen Polarisationen

Generell steigen die in der Elementaranalyse detektierten Ionen analog zu den Ergebnissen am reinen Cu mit zunehmendem Potential, mit welchem KinPalla® während der MCS-Analytik belastet wurde (Abb. 41). Die mittlere Gesamtkonzentration der Ionen im Elektrolyten nimmt gegenüber 300 mV (518,30 µg/l) bei der Polarisation mit 750 mV (3557,33 µg/l) um das Siebenfache zu.



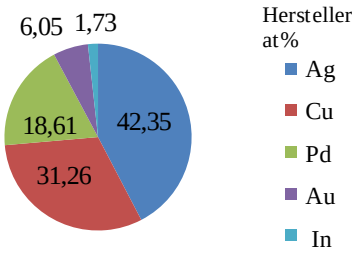
	300mV_01	300mV_02	300mV_03	750mV_04	750mV_05	750mV_06
Ag	1,46E+01	3,50E+01	2,20E+01	3,01E+02	2,76E+02	3,41E+02
Cu	2,12E+02	5,11E+02	2,90E+02	1,35E+03	1,87E+03	1,99E+03
Pd	5,18E+01	2,94E+02	6,15E+01	1,36E+03	1,65E+03	1,47E+03
Au	2,00E+01	2,00E+01	2,00E+01	2,00E+01	2,00E+01	2,00E+01
In	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00

Abb. 41: Ergebnisse der ICP-MS-Analytik des Elektrolyten aus den potentiostatischen Messungen am KinPalla®

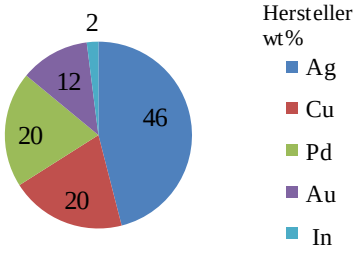
Im Gegensatz zur verhältnismäßigen Zusammensetzung der Legierung dominieren im Elektrolyten nach der elektrochemischen Analyse vor allem Cu und Pd (Abb. 42.c, Abb. 42.d). Es wird deutlich, dass die anteilige Menge der Elemente im Falle von KinPalla® nicht prognostiziert, wie viele Ionen im Falle der in dieser Arbeit mit dem MCS simulierten Korrosion frei werden. So beträgt nach der Polarisation mit 300 mV der verhältnismäßige Cu-Anteil im Elektrolyten 76,73 at% und zeigt, dass wesentlich mehr Cu-Ionen in Lösung gehen als man erwarten würde. Bei Erhöhung des Potentials auf 750 mV nimmt die Cu-Konzentration um 80 % zu, jedoch verringert sich der Anteil an der Gesamtmenge zugunsten von Pd auf 61,71 at%. Die Pd-Konzentration wächst bei der Polarisation von 750 mV (1492,33 µg/l) im Vergleich zu 300 mV (135,77 µg/l) um den Faktor 11. Dies wirkt sich auf die anteilige Zusammensetzung im

Elektrolyten aus, sodass der Anteil von Pd von 18,49 auf 31,64 at% steigt. Ag wird trotz seines hohen Anteils an der Zusammensetzung der Legierung nur geringfügig frei. Es finden sich zudem sowohl bei der Polarisation mit 300 als auch 750 mV nur minimale Mengen an Au (< 20 µg/l) und In (< 1 µg/l) im Elektrolyten.

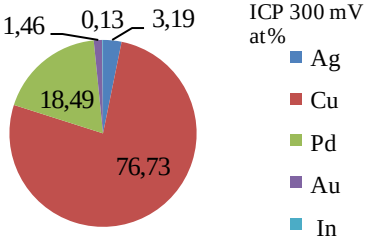
a) at%-Zusammensetzung Legierung (Hersteller)



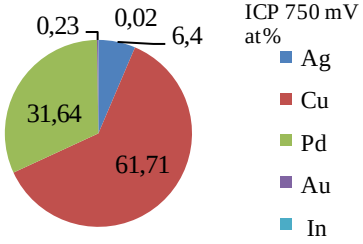
b) wt%-Zusammensetzung Legierung (Hersteller)



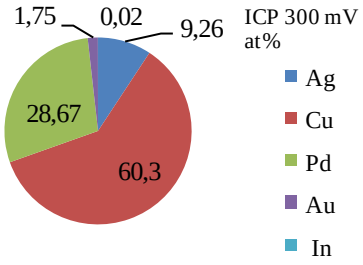
c) at%-Zusammensetzung Elektrolyt (300 mV) *Ohne CV*



d) at%-Zusammensetzung Elektrolyt (750 mV) *Ohne CV*



e) at%-Zusammensetzung Elektrolyt (300 mV) *Mit CV*



f) at%-Zusammensetzung Elektrolyt (750 mV) *Mit CV*

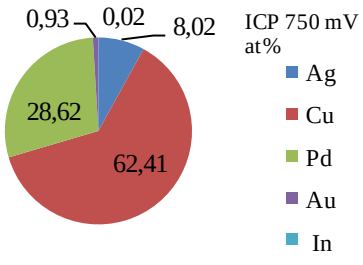
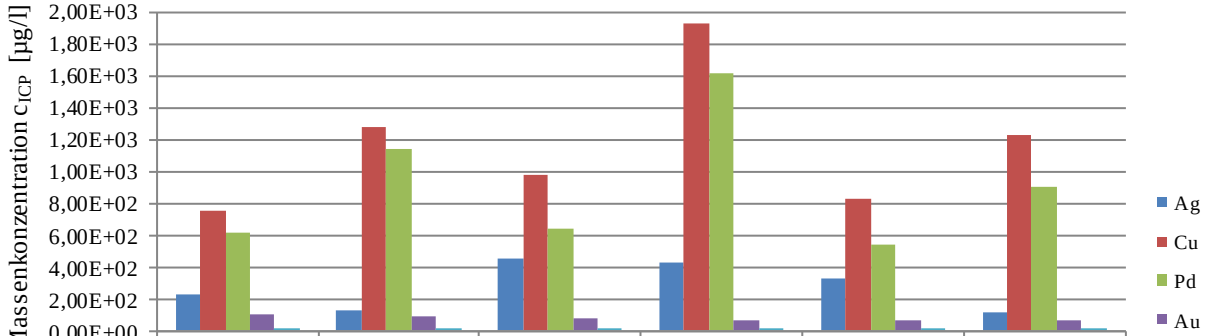


Abb. 42: Verhältnismäßige Gegenüberstellung der Zusammensetzung von KinPalla® in at% (a) sowie wt% (b) nach Herstellerangabe und des Elektrolyten durch die ICP-MS in at%
(nach potentiostatischer Polarisation bei 300 mV (c) und 750 mV (d) sowie 300 mV (e) und 750 mV (f) mit vorheriger CV)

Mit zyklischer Voltammetrie vor den potentiostatischen Polarisationen

Wird eine CV vor den potentiostatischen Polarisationen durchgeführt, unterscheiden sich die Gesamtmassenkonzentrationen freier Ionen im Elektrolyten nach den Polarisationen mit 300 und

750 mV weniger voneinander. Gegenüber den Messungen ohne CV werden nach den Polarisationen mit 300 mV (2158,1 µg/l) 75% mehr Ionen und nach der elektrochemischen Belastung mit 750 mV 25 % weniger Ionen gemessen (2699,9 µg/l) (Abb. 43). Dies spiegelt sich ebenso in der ähnlichen anteiligen Zusammensetzung des Elektrolyten nach der Polarisation mit 300 und 750 mV wieder (Abb. 42.e und Abb. 42.f).



	300mV_CV_01	300mV_CV_02	300mV_CV_03	750mV_CV_04	750mV_CV_05	750mV_CV_06
Ag	2,28E+02	1,23E+02	4,46E+02	4,25E+02	3,27E+02	1,19E+02
Cu	7,54E+02	1,28E+03	9,81E+02	1,93E+03	8,31E+02	1,22E+03
Pd	6,13E+02	1,13E+03	6,43E+02	1,62E+03	5,35E+02	9,04E+02
Au	1,05E+02	8,53E+01	8,02E+01	6,23E+01	5,82E+01	6,25E+01
In	1,10E-01	8,70E-01	5,90E-01	1,34E+00	5,60E-01	3,40E-01

Abb. 43: Ergebnisse der ICP-MS-Analytik des Elektrolyten aus der zyklischen Voltammetrie und den anschließenden potentiostatischen Messungen am KinPalla®

Wie bei der Analyse ohne CV dominieren im Elektrolyten unter den angewandten Untersuchungsbedingungen vor allem Cu und Pd. Bei der Messung mit zyklischer Voltammetrie werden bei 300 mV dreimal mehr Cu-Ionen gegenüber den Analysen ohne CV festgestellt. Wird KinPalla® mit 750 mV polarisiert, steigt die Cu-Konzentration um 24 %.

Ähnlich verhält sich Pd, bei dem mit vorheriger CV im 300 mV-Bereich fünfmal mehr Ionen in der ICP-MS-Analytik als bei den Untersuchungen ohne CV gemessen werden. Bei der Erhöhung des Potentials auf 750 mV steigt die Pd-Konzentration um 22 %. In Anbetracht der atomaren Zusammensetzung des Elektrolyten ist der prozentuale Cu- bzw. Pd-Anteil im Gegensatz zu den Messungen ohne CV nicht sichtbar potentialabhängig und liegt zwischen 60,3-62,41 at% (Cu) bzw. 28,63-28,67 at% (Pd).

Die Ag-Ionen sind ebenso nur geringfügig im Elektrolyten vorhanden wie nach den Polarisationen ohne CV (< 10 at%). Au wird durchschnittlich im 300 mV-Bereich zu 90 µg/l detektiert und fällt bei der Polarisation mit 750 mV um 32 % ab. Der Indium-Anteil liegt weiterhin bei beiden Potentialen unter 1 at%.

Insgesamt liegt die tatsächliche Menge der in den Elektrolyten diffundierten Metallionen c_{ICP} aus den potentiostatischen Polarisationen am KinPalla® sowohl mit als auch ohne CV unterhalb der berechneten Gesamtkonzentration c_{MCS} (Tab. 22 bis Tab. 25, Anhang S. 124f.).

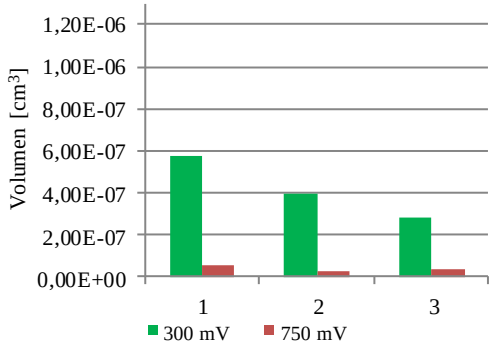
6.2.1.3 Volumenanalyse (InfiniteFocus)

Ohne zyklische Voltammetrie vor den potentiostatischen Polarisationen

Die Legierungsoberfläche von KinPalla® zeigt nach der potentiostatischen Polarisation in beiden Potentialbereichen bereits makroskopische Ablagerungen unlöslicher Produkte. Die Volumina, die mit dem InfiniteFocus oberhalb der definierten Referenzebene detektiert werden, sind bei der Messung mit 300 mV (4,20E-07 cm^3) im Mittel elfmal größer als bei der Belastung mit 750 mV (3,87E-08 cm^3) (Abb. 44.a). Abtragungen bzw. Massenverluste sind bei 300 mV nur geringfügig vorhanden und liegen durchschnittlich bei 7,37E-09 cm^3 (Abb. 44.b). Einen höheren korrosionsbedingten Abtrag der Materialoberfläche lässt sich hingegen deutlich nach der Polarisation mit 750 mV nachweisen. Volumina unterhalb der Referenzebene werden zwischen 2,58E-07 cm^3 und 3,31E-07 cm^3 erfasst. Bei den Messungen mit 300 mV werden im Mittel Abträge bei 7,37E-09 cm^3 festgestellt.

Dass bei der Polarisation mit 300 mV deutlich mehr Aufträge in der Volumenanalyse detektiert werden, bestätigt die Profilanalyse in der dreidimensionalen Darstellung der Abb. 45. Die Oberfläche zeigt einen gleichmäßigen Belag unlöslicher Produkte. Korrosionslöcher können nicht erkannt werden. Die Legierungsoberfläche zeigt nach der Belastung mit 750 mV über den Messfleck homogen verteilte bis flächenhafte Korrosionserscheinungen.

a) Volumenauftrag (ohne CV)



b) Volumenabtrag (ohne CV)

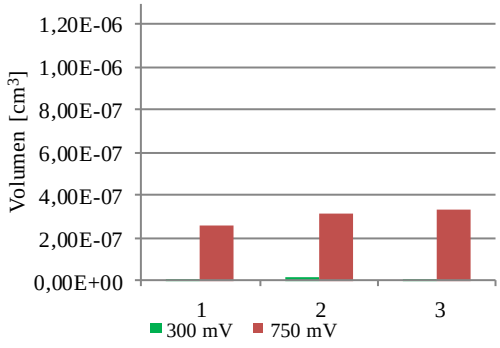


Abb. 44: Volumen ober- (a) und unterhalb (b) der Referenzebene am KinPalla® nach den potentiostatischen Polarisationen mit 300 und 750 mV

(Für die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit und ohne zyklische Voltammetrie wird die Skalierung der y-Achse bei einem Maximum von 1,2E-06 cm^3 festgelegt)

a) 300 mV (ohne CV) b) 750 mV (ohne CV)

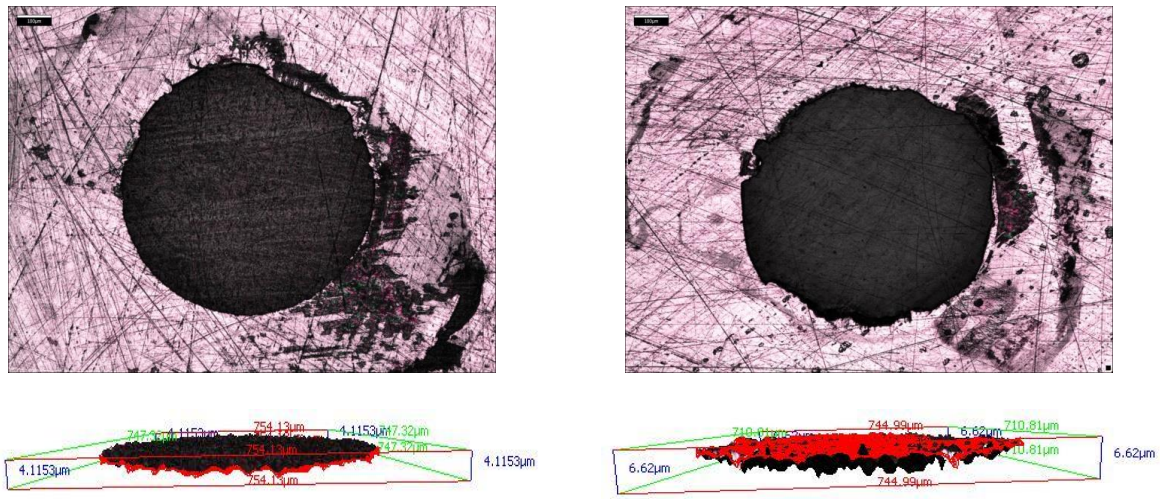
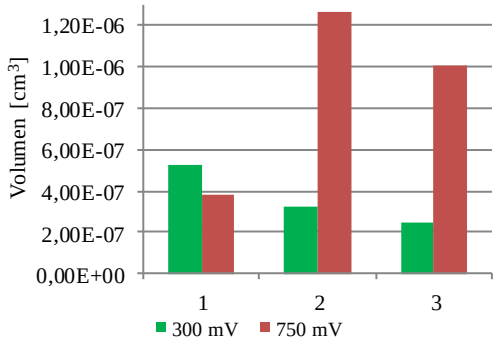


Abb. 45: Beispiel einer 2D- und 3D-Ansicht der Legierungsoberfläche KinPalla® nach den potentiostatischen Polarisationen mit 300 (a) und 750 mV (b)

Mit zyklischer Voltammetrie vor den potentiostatischen Polarisationen

Vergleichbar mit den Untersuchungen ohne zyklische Voltammetrie lassen sich nach den Polarisationen makroskopische Veränderungen auf der Oberfläche erkennen. Aus mikroskopischer Sicht werden bei der Polarisation mit 300 mV Aufträge unlöslicher Produkte zwischen 2,43E-07 und 5,27E-07 cm^3 ermittelt. Das entspricht 13,66 % weniger Volumen als bei den Messungen ohne vorherige CV. Die Oberflächenanalyse nach der CV mit anschließender potentiostatischer Polarisation bei 750 mV unterliegt deutlichen Schwankungen (Abb. 46.a). Im Mittel werden bei den Messungen mit 750 mV 2,8mal mehr Aufträge (8,84E-07 cm^3) als mit 300 mV festgestellt. Die Abb. 47 zeigt Abtragungen unlöslicher Produkte mit Peaks bis zu 24,77 µm. Die oberhalb der Referenzebene detektierten Volumina sind um den Faktor 22 größer gegenüber den Messungen ohne CV, wie im Vergleich der Abb. 44.a und Abb. 46.a deutlich wird. Nach den Polarisationen mit 300 mV lassen sich analog der Untersuchungen ohne CV nur minimale Massenverluste auf der Legierungsoberfläche berechnen, die zwischen 1,63E-08 und 2,31E-08 cm^3 liegen (Abb. 46.b). Aus der Analyse mit 750 mV gehen kleinere Abträge (8,21E-09 bis 3,49E-07 cm^3) als bei den Untersuchungen ohne CV hervor.

a) Volumenauftrag (mit CV)



b) Volumenabtrag (mit CV)

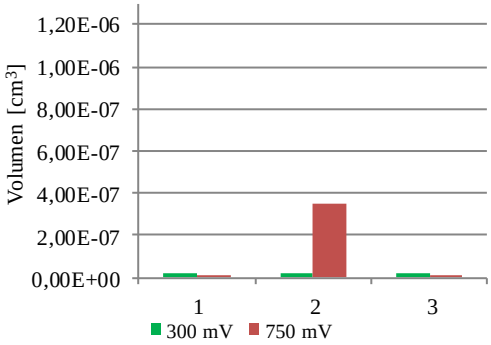


Abb. 46: Volumen ober- (a) und unterhalb (b) der Referenzebene am KinPalla® nach den potentiostatischen Polarisationen mit 300 und 750 mV und vorheriger CV

a) 300 mV (mit CV)

b) 750 mV (mit CV)

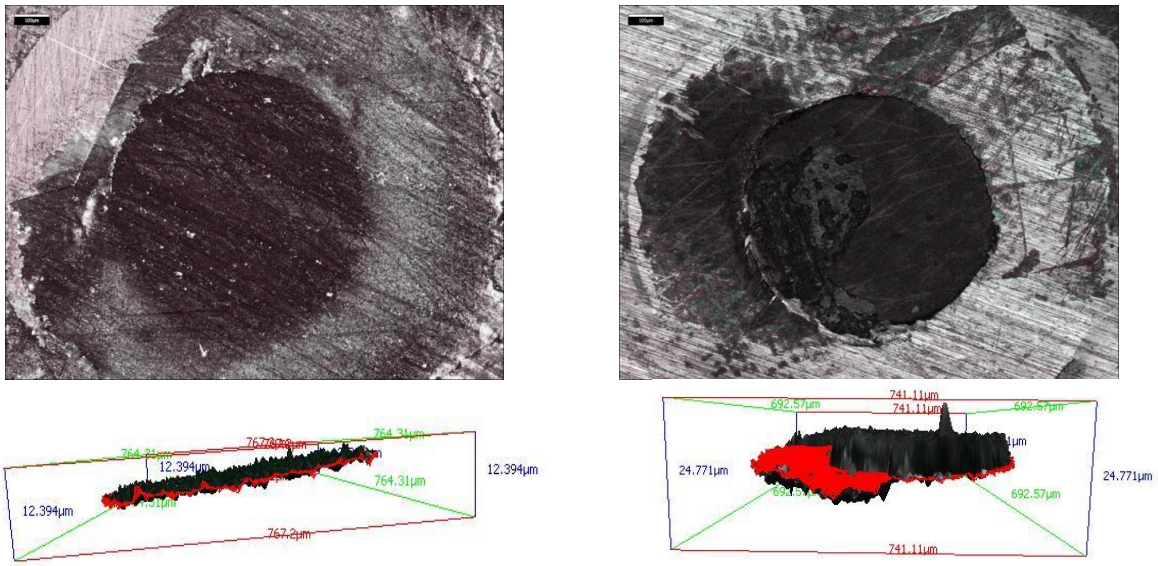


Abb. 47: Beispiel einer 2D- und 3D-Ansicht der Legierungsoberfläche KinPalla® nach den potentiostatischen Polarisationen mit 300 (a) und 750 mV (b) und vorheriger CV

6.2.1.4 EDX-Analyse

Bei der Überprüfung der elementaren Zusammensetzung von KinPalla® wird ein erhöhter Silber- bzw. Goldgehalt um 6,12 % bzw. 10,37 % als vom Hersteller angegeben festgestellt (Abb. 48). Der Pd-Anteil entspricht mit 19,37 at% näherungsweise dem Herstellerwert (18,61 at%). Dagegen wird 14,68 % weniger Cu in der EDX-Analyse erfasst. Es werden nur Spuren an Indium detektiert.

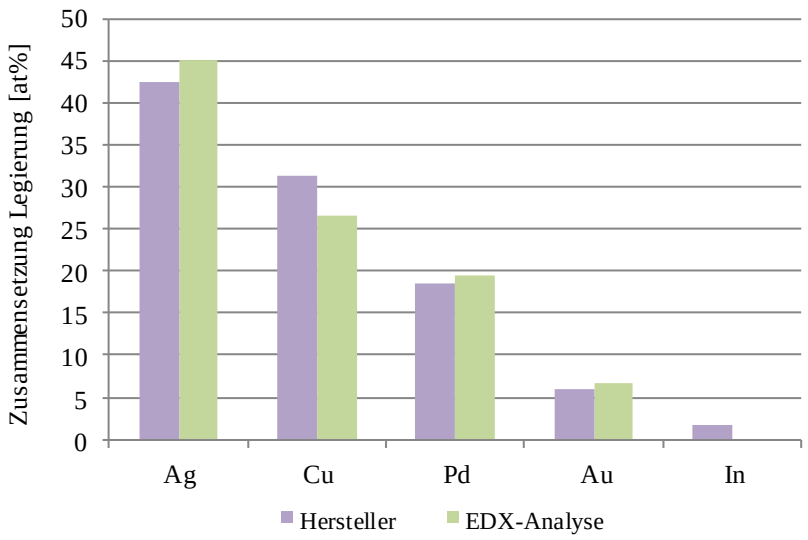


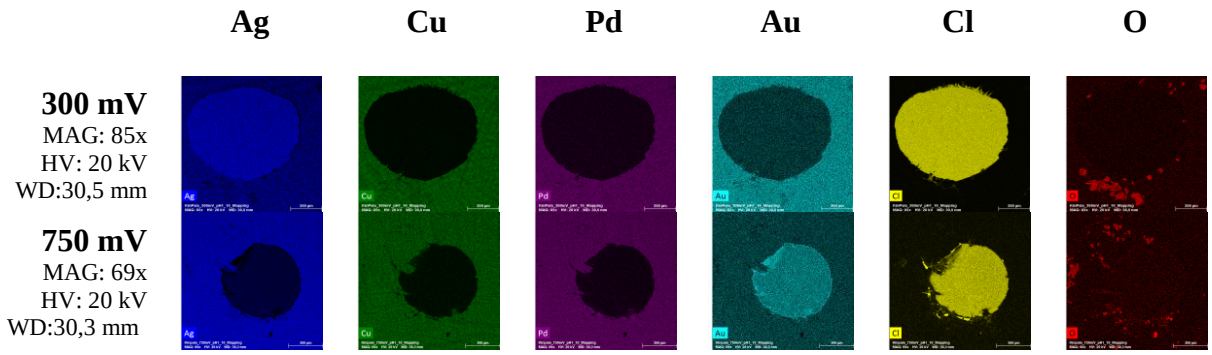
Abb. 48: Mittlere Zusammensetzung von KinPalla® aus der EDX-Analyse im Vergleich zur Herstellerangabe

Die Rückstreuelektronenbilder zeigen, dass nach den potentiostatischen Polarisationen unabhängig vom Potential und der zyklischen Voltammetrie erhebliche Mengen an Ag und Cl innerhalb der sichtbaren anhaftenden Beläge im Bereich des Messflecks detektiert werden (Abb. 49). Die Cu-, Pd- und Au-Anteile sinken drastisch. Lediglich bei der Polarisation mit 750 mV ohne vorherige zyklische Voltammetrie werden erhöhte Mengen an Au (13,14 at%) gefunden, was auf die geringe Löslichkeit von Au zurückzuführen ist.

Es muss davon ausgegangen werden, dass die aus der Legierung diffundierten Ionen unlösliche Verbindungen wie AgCl, $CuCl_2$ oder Cu_2O eingegangen sind.

Auf der Oberfläche von KinPalla® werden nach den Polarisationen bei 750 mV mit und ohne vorherige zyklische Voltammetrie lokalisiert Korrosionslöcher erkenntlich. In den Bereichen werden vermehrt C-, O- und N-Anteile ermittelt. Neben den Elementen aus der Legierung werden geringe Mengen an Na, Al und Si detektiert. Die Vergrößerung der REM-Bilder zeigt innerhalb des Messflecks kristalline Ablagerungen auf der Oberfläche (Abb. 50, siehe Pfeil).

Ohne zyklische Voltammetrie vor den potentiostatischen Polarisationen



Mit zyklischer Voltammetrie vor den potentiostatischen Polarisationen

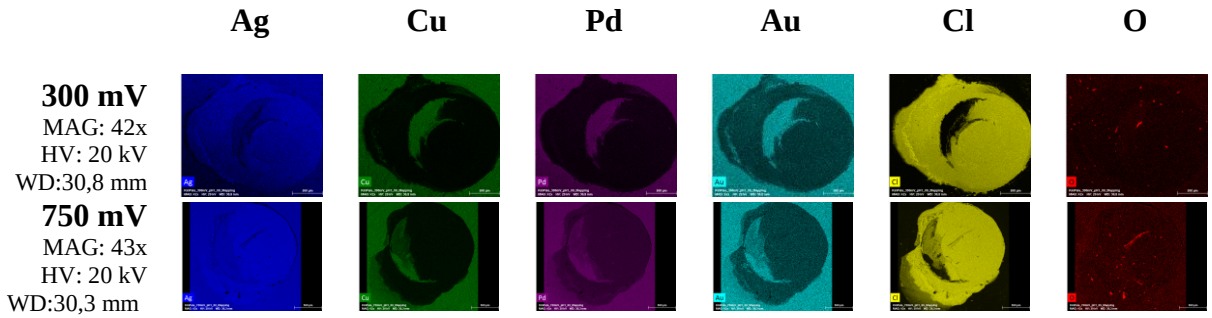


Abb. 49: Rückstreuelektronenbilder der Legierungsoberfläche von KinPalla® nach den potentiostatischen Polarisationen mit und ohne zyklische Voltammetrie

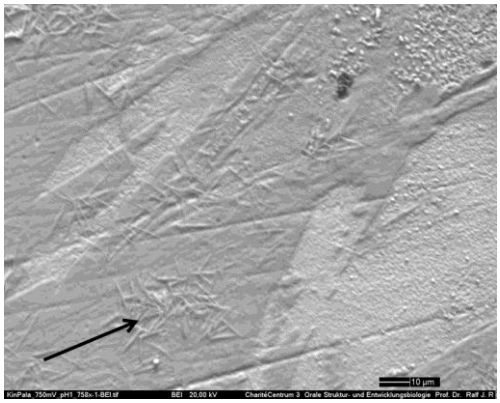


Abb. 50: REM-Aufnahme (MAG: 758x) von KinPalla® nach der CV und der Polarisation mit 750 mV (Pfeil markiert kristalline Auflagerungen)

6.2.2 Cu-Al-Dentallegierung (Gaudent S®)

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Untersuchungen am Gaudent S® in analoger Chronologie vorgestellt.

6.2.2.1 Elektrochemische Analyse (MCS)

6.2.2.1.1 Ruhepotential (E_{OCP} [V] vs. SCE)

Ohne zyklische Voltammetrie vor den potentiostatischen Polarisationen

Das Ruhepotential $E_{OCP.A}$ [V] vs. SCE am Gaudent S® vor den potentiostatischen Polarisationen liegt mit durchschnittlich -0,3134 V deutlich kathodischer als bei den Messungen am reinen Cu (pH 1: -0,2375 V; pH 7,4: -0,1872 V) und KinPalla® (0,1820 V) (Tab. 17). Somit ist die Oberfläche aktiver anzusehen als bei den Proben Cu und der Ag-Cu-Pd-Legierung. Die Ruhepotentiale der einzelnen Messungen streuen gleichermaßen stark wie bei KinPalla®, bei einer Standardabweichung von 0,0149 V. Die Abb. 51 zeigt, dass sich ab 200 sec näherungsweise ein zeitstabiles Potential einstellt.

a) $E_{OCP.A}$ (ohne CV) b) $E_{OCP.E}$ (ohne CV)

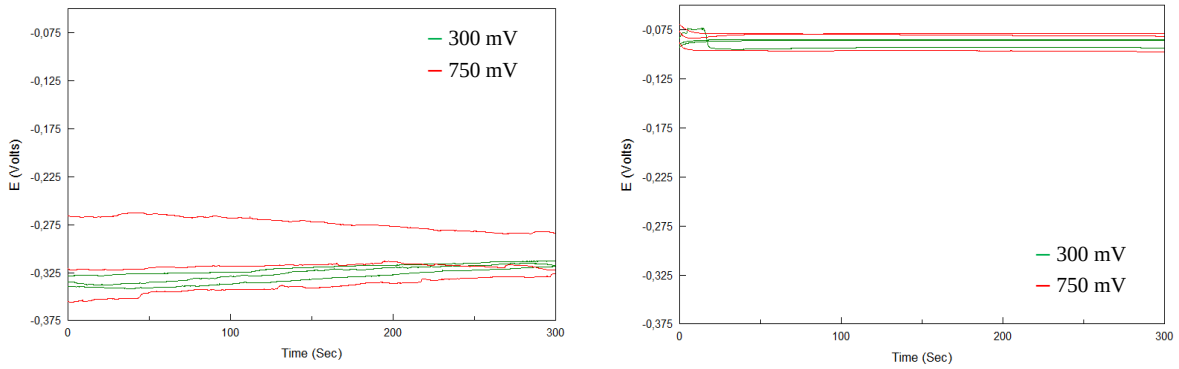


Abb. 51: Verlauf der $E_{OCP.A}$ (a)- und $E_{OCP.E}$(b)-Zeit-Kurve (E_{OCP} [V] vs. SCE) nach der potentiostatischen Polarisation mit 300 (grün) und 750 mV (rot) am Gaudent S®

Unmittelbar nach den Polarisationen wird wie bei den Messungen am Cu und KinPalla® das $E_{OCP.E.1}$ anodischer. Je höher das Potential ist, desto positiver liegt $E_{OCP.E.1}$. Die Potentialabhängigkeit ist am Gaudent S® weniger stark ausgeprägt. Das arithmetische Mittel beträgt nach den Polarisationen mit 300 mV -0,0889 V und mit 750 mV -0,0770 V und liegt kathodischer als bei den Messungen am Cu und KinPalla®.

Das nach den 300 sec detektierte Ruhepotential $E_{OCP.E.2}$ [V] vs. SCE unterscheidet sich minimal von $E_{OCP.E.1.}$ Dies wird in der Abb. 51 sichtbar, indem die Potentiale bereits innerhalb weniger Sekunden einen plateauähnlichen Verlauf eingehen. Das $E_{OCP.E}$ streut nach den Polarisationen weniger stark als das $E_{OCP.A.}$

Tab. 17: Ergebnisse der Ruhepotentiale E_{OCP} [V] vs. SCE am Gaudent S® (ohne CV)

($E_{OCP.A}$ nach 300 sec, $E_{OCP.E.1}$ 1 sec bzw. $E_{OCP.E.2}$ 300 sec nach den potentiostatischen Messungen; Anmerkung: Die arithmetischen Mittel von $E_{OCP.E.1}$ und $E_{OCP.E.2}$ werden potentialabhängig betrachtet)

Messung	$E_{OCP.A}$	$E_{OCP.E.1}$	$E_{OCP.E.2}$
300 mV			
GA_Ring_pH1_300mV_01	-0,3127	-0,0838	-0,0932
GA_Ring_pH1_300mV_02	-0,3184	-0,0929	-0,0858
GA_Ring_pH1_300mV_03	-0,3170	-0,0900	-0,0849
$\bar{x}$ GA(pH1)300mV	(-0,3161)	-0,0889	-0,0880
σ GA(pH1)300mV	(0,0030)	0,0046	0,0046
750 mV			
GA _Ring_pH1_750mV_04	-0,2843	-0,0871	-0,0972
GA _Ring_pH1_750mV_05	-0,3219	-0,0688	-0,0815
GA _Ring_pH1_750mV_06	-0,3259	-0,0751	-0,0784
$\bar{x}$ GA(pH1)750mV	(-0,3107)	-0,0770	-0,0857
σ GA(pH1)750mV	(0,0229)	0,0093	0,0101
$\bar{x}$ GA(pH1)Gesamt	-0,3134	-	-
σ GA(pH1)Gesamt	0,0149	-	-

Mit zyklischer Voltammetrie vor den potentiostatischen Polarisationen

Nach der zyklischen Voltammetrie ändert sich das Ruhepotential von durchschnittlich -0,3182 V ($E_{OCP.A}$) auf -0,0753 V ($E_{OCP.Z.1}$) (Tab. 18). Anders als am KinPalla® wird $E_{OCP.Z}$ deutlich positiver gegenüber $E_{OCP.A}$. Nach den 900 sec verschiebt sich $E_{OCP.Z}$ wieder kathodischer auf -0,0924 V. Die Ruhepotentiale streuen im Falle von Gaudent S® vor der CV (σ= 0,0134 V) signifikanter als nach der CV (σ= 0,0052 V). Außerdem wird in der Abb. 52 deutlich, dass sich $E_{OCP.Z}$ nach den zyklischen Polarisationen zeitstabiler als $E_{OCP.A}$ verhält.

Tab. 18: Ergebnisse der Ruhepotentiale E_{OCP} [V] vs. SCE am Gaudent S®(mit CV)

($E_{OCP.A}$ nach 300 sec, $E_{OCP.Z.1}$ 1 sec bzw. $E_{OCP.Z.2}$ 900 sec nach der zyklischen Voltammetrie, $E_{OCP.E}$ 60 sec nach den potentiostatischen Messungen, Anmerkung: Das arithmetische Mittel von $E_{OCP.E}$ wird potentialabhängig betrachtet)

Messung	$E_{OCP.A}$	$E_{OCP.Z.1}$	$E_{OCP.Z.2}$	$E_{OCP.E}$
300 mV				
GA_Ring_pH1_300mV_CV_01	-0,2943	-0,0831	-0,0897	-0,0890
GA_Ring_pH1_300mV_CV_02	-0,3261	-0,0773	-0,1131	-0,0796
GA_Ring_pH1_300mV_CV_03	-0,3113	-0,0768	-0,1136	-0,0823
$\bar{x}$ GA(pH1)300mV_CV	(-0,3106)	(-0,0790)	(-0,1055)	-0,0836
σ GA (pH1)300mV_CV	(0,0159)	(0,0035)	(0,0136)	0,0048
750 mV				
GA _Ring_pH1_750mV_CV_04	-0,3210	-0,0726	-0,0792	-0,0717
GA _Ring_pH1_750mV_CV_05	-0,3308	-0,0747	-0,0803	-0,0918
GA _Ring_pH1_750mV_CV_06	-0,3255	-0,0676	-0,0785	-0,0828
$\bar{x}$ GA(pH1)750mV_CV	(-0,3258)	(-0,0716)	(-0,0794)	-0,0821
σ GA (pH1)300mV_CV	(0,0049)	(0,0037)	(0,0009)	0,0101
$\bar{x}$ GA(pH1)Gesamt_CV	-0,3182	-0,0753	-0,0924	-
σ GA (pH1)Gesamt_CV	0,0134	0,0052	0,0167	-

Nach den potentiostatischen Messungen verschiebt sich das Ruhepotential nur geringfügig anodisch. Eine Potentialabhängigkeit wird nicht prägnant. Das arithmetische Mittel von $E_{OCP.E}$ liegt nach der Polarisation mit 300 mV bei -0,0836 V bzw. mit 750 mV bei -0,0821 V und unterscheidet sich geringfügig von den Messungen ohne CV. Die Ruhepotentiale streuen stärker, wenn mit 750 mV polarisiert wird. Insgesamt zeigt $E_{OCP.E}$ binnen weniger Sekunden einen plateauähnlichen Verlauf (Abb. 52.c).

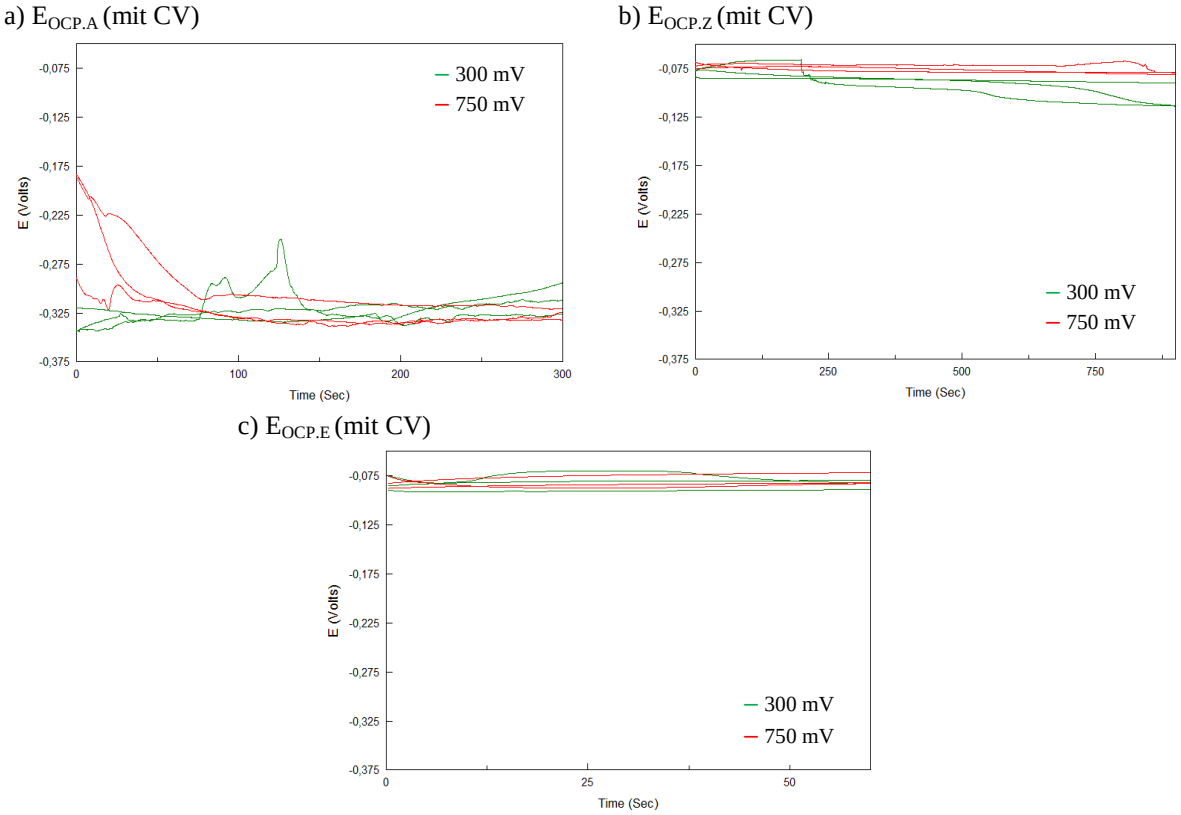


Abb. 52: Verlauf der $E_{OCP.A}$-Zeit-Kurve (a), der $E_{OCP.Z}$-Zeit-Kurve (b) nach der zyklischen Voltammetrie und der $E_{OCP.E}$- Zeit-Kurve (c) nach den potentiostatischen Polarisationen mit 300 (grün) und 750 mV (rot) am Gaudent S® (E_{OCP} [V] vs. SCE)

6.2.2.1.2 Potentiostatische Polarisationen

Die Ergebnisse werden ohne Eisen dargestellt. Da die ICP-MS-Analytik ebenfalls für die Blutanalysen in der medizinischen Diagnostik genutzt wird, kann das System partiell durch Fe verunreinigt werden. Kleine Mengen Fe, wie sie in der Legierung Gaudent S® enthalten sind (1,4 at% bzw. 1,4 wt%), sind dadurch nicht sinnvoll detektierbar. Die ermittelten Massenverluste und -konzentrationen sowie die atomare bzw. massenanteilige Zusammensetzung des Herstellers (Kap. 6.2.2.4) werden dementsprechend ohne Fe dargestellt, um sie der at%igen Zusammensetzung des Elektrolyten aus der ICP-MS-Analytik gegenüberstellen zu können.

Die Ergebnisse der Berechnungen der Massenkonzentration c_{MCS} eines einzelnen Elements aus der Gesamtladung der potentiostatischen Polarisationen sind der Tab. 26 (ohne CV) und Tab. 28 (mit CV) zu entnehmen (Anhang, S. 125f.).

Ohne zyklische Voltammetrie vor den potentiostatischen Polarisationen

In der Tab. 19 sind die Ladungen, der berechnete Gesamtmassenverlust und die Gesamtmassenkonzentration dargestellt, die sich nach den potentiostatischen Polarisationen am Gaudent S® mithilfe der Berechnungen unter Zuhilfenahme des Faraday-Gesetztes ergeben.

Tab. 19: Ergebnisse der MCS-Analytik am Gaudent S® mit Darstellung der Gesamtladung, des berechneten Massenverlusts und der theoretischen Massenkonzentration nach den potentiostatischen Polarisationen mit 300 bzw. 750 mV

Messung	***Ladung [As]***	***Σ Massenverlust [g] (ohne Fe)***	***Σ Massen-konzentration [µg/l] (ohne Fe)***
300 mV			
Ga_Ring_pH1_300mV_01	1,80E-02	4,94E-06	1,02E+03
Ga_Ring_pH1_300mV_02	1,26E-02	3,46E-06	6,86E+02
Ga_Ring_pH1_300mV_03	1,16E-02	3,17E-06	6,36E+02
$\bar{x}$ GA(pH1)300mV	1,41E-02	3,86E-06	7,79E+02
σ GA(pH1)300mV	3,46E-03	9,48E-07	2,07E+02
750 mV			
Ga_Ring_pH1_750mV_04	7,26E-02	1,99E-05	3,98E+03
Ga_Ring_pH1_750mV_05	6,52E-02	1,79E-05	3,57E+03
Ga_Ring_pH1_750mV_06	6,20E-02	1,70E-05	3,37E+03
$\bar{x}$ GA(pH1)750mV	6,66E-02	1,82E-05	3,64E+03
σ GA(pH1)750mV	5,42E-03	1,49E-06	3,10E+02

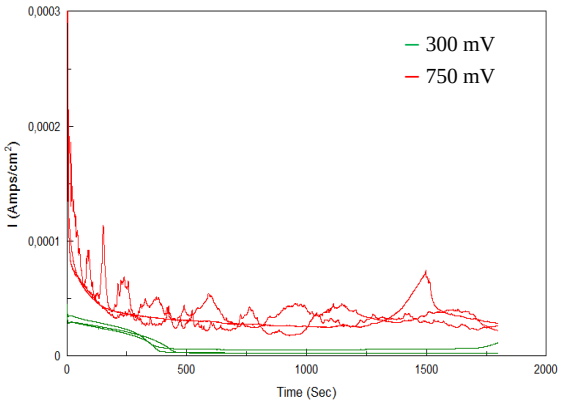
Ähnlich wie bei den Untersuchungen am Cu und KinPalla® werden bei den Polarisationen mit 750 mV unter den angewandten Untersuchungsbedingungen deutlich mehr Ladungen (+78,83 %) transportiert als bei den Polarisationen mit 300 mV (Abb. 53), sodass sich größere Massenkonzentrationen der freigesetzten Ionen berechnen lassen (300 mV: 779,34 µg/l; 750 mV: 3639,53 µg/l). Dies wird im I-t- sowie Q-t-Diagramm dargelegt. Die Ladungsmengen pro Zeit liegen bei den Messungen mit 300 mV über (+37,59 %) und bei denen mit 750 mV unter (-10,84 %) denen von KinPalla®.

Die potentiostatischen Polarisationen mit 300 mV zeigen einen kongruenten Kurvenverlauf. Zu Beginn werden Stromdichten ähnlich wie am KinPalla® durchschnittlich bei 4,05E-05 A/cm^2 gemessen. Es folgt ein kurzzeitiger Abfall bis zur 7. Sekunde auf 3,06E-05 A/cm^2 (Abb. 54.a). Darauf steigen die Ströme der Messungen im Mittel um 3 %. Ab der 14. Sekunde zeigen alle Kurven einen parabelförmigen bzw. konkaven Abfall der Stromdichte um durchschnittlich 85 %

bis zur 400. Sekunde. Danach verhält sich das Potential relativ zeitstabil und ein plateauähnlicher Verlauf wird erkennbar. Gegen Ende werden kleinere Stromdichten bei Gaudent S® (2,19E-06 A/cm^2) gegenüber KinPalla® registriert.

Bei 750 mV beginnen die Messungen mit Stromdichten, die um eine Zehnerpotenz höher sind als bei den Polarisationen mit 300 mV (3,72E-04 A/cm^2). Innerhalb der ersten Sekunden (14.-20.Sekunde) fällt die Stromdichte um 69,52 %. Zeitstabile Ströme sind nicht erkennbar (Abb. 54.b). Nach 1800 sec werden Ströme von 2,56E-05 A/cm^2 erreicht.

a) I-t (ohne CV)



b) Q-t (ohne CV)

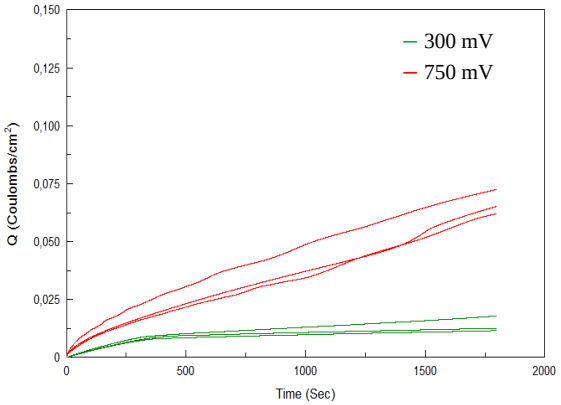
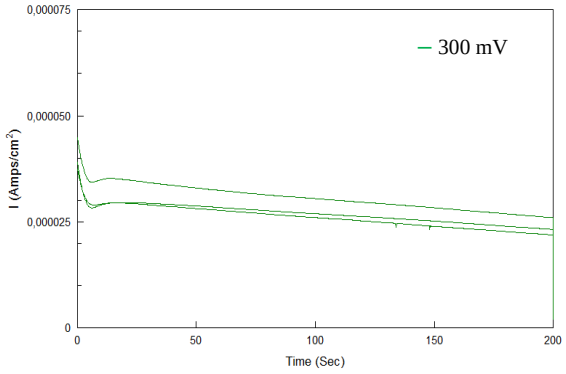


Abb. 53: Potentialabhängigkeit im I-t- (a) und Q-t-Diagramm (b) der potentiostatischen Messungen am Gaudent S® bei einer Polarisation mit 300 mV (grün) bzw. 750 mV (rot)

a) 300 mV (ohne CV)



b) 750 mV (ohne CV)

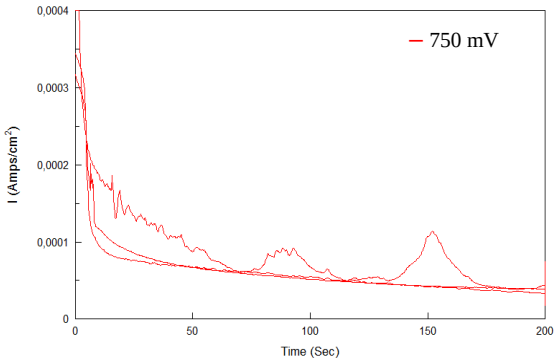


Abb. 54: Darstellung der ersten 200 sec der potentiostatischen Polarisationen am Gaudent S®
(a: 300 mV, b: 750 mV; Beachte die unterschiedliche Skalierung der y-Achse)

Mit zyklischer Voltammetrie vor den potentiostatischen Polarisationen

Die meisten Ladungen pro Zeit werden von allen in dieser Arbeit untersuchten Proben am Gaudent S® gemessen, wenn vor den potentiostatischen Polarisationen eine zyklische Voltammetrie durchgeführt wurde (Tab. 20).

Tab. 20: Ergebnisse der MCS-Analytik am Gaudent S® mit Darstellung der Gesamtladung, des berechneten Massenverlusts und der theoretischen Massenkonzentration nach den potentiostatischen Polarisationen mit 300 bzw. 750 mV und vorheriger CV

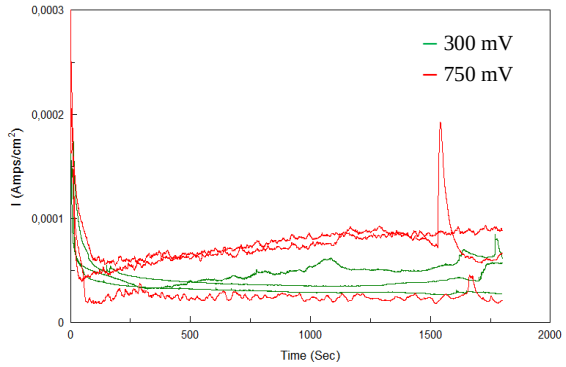
Messung	***Ladung [As]***	***Σ Massenverlust [g] (ohne Fe)***	***Σ Massen-konzentration [µg/l] (ohne Fe)***
300 mV			
Ga_Ring_pH1_300mV_01	8,90E-02	2,44E-05	4,76E+03
Ga_Ring_pH1_300mV_02	5,86E-02	1,52E-05	3,49E+03
Ga_Ring_pH1_300mV_03	7,76E-02	2,13E-05	4,25E+03
$\bar{x}$ GA(pH1)300mV_CV	7,50E-02	2,03E-05	4,17E+03
σ GA(pH1)300mV_CV	1,53E-02	4,65E-06	6,43E+02
750 mV			
Ga_Ring_pH1_750mV_04	1,37E-01	3,75E-05	7,65E+03
Ga_Ring_pH1_750mV_05	1,33E-01	3,64E-05	7,31E+03
Ga_Ring_pH1_750mV_06	4,86E-02	1,33E-05	3,55E+03
$\bar{x}$ GA(pH1)750mV_CV	1,06E-01	2,91E-05	6,17E+03
σ GA(pH1)750mV_CV	4,99E-02	1,37E-05	2,27E+03

Bei den Polarisationen mit 300 mV werden durchschnittlich Stromdichten von 4,55E-02 A/cm^2 und mit 750 mV von 2,8E-01 A/cm^2 erfasst. Die mittleren Gesamtmassenkonzentrationen betragen bei 300 mV 4166,23 µg/l und bei 750 mV 6168,22 µg/l. Eine Potentialabhängigkeit wird ersichtlich, scheint aber nicht prägnant wie bei den potentiostatischen Polarisationen ohne vorherige CV zu sein. Es wird bei den Messungen ohne CV eine um 69,01 % (300 mV) bzw. um 76,21 % (750 mV) geringere Ladung detektiert als mit CV (vgl. Abb. 53.b und Abb. 55.b). Analog zu den Untersuchungen am KinPalla® erscheinen die Kurven der potentiostatischen Polarisationen im I-t-Diagramm nach der CV unregelmäßiger (Abb. 55.a). In der 1500. Sekunde zeigen einige Proben der 750 mV-Messung auftretende Peaks durch einen temporären Elektrolytaustritt, was eine aktive Oberfläche mit Gasentwicklung vermuten lässt.

In der Abb. 56 wird anschaulich, dass bei den Polarisationen mit 300 mV die Stromdichte ähnlich wie bei KinPalla® innerhalb der ersten 50 bis 70 sec von durchschnittlich 1,91E-04 A/cm^2 auf 5,39E-05 A/cm^2 rapide abfällt (-71,81 %). Anschließend verlaufen die Kurven relativ zeitstabil mit geringfügiger Veränderung des Stromes pro Zeit. Die Polarisationen beginnen mit einer fünfmal größeren Stromdichte, wenn eine CV zuvor erfolgt ist. Nach 1800 sec werden durchschnittlich Ströme von 4,90E-05 A/cm^2 erfasst und sind fünfmal größer als diese, die gegen Ende der Messung am KinPalla® erreicht werden.

Vor allem die Messungen mit 750 mV präsentieren keine zeitstabilen Ströme, was an dem sehr inhomogenen Kurvenverlauf der Abb. 56 sichtbar wird. Analog der Polarisationen mit 300 mV erfolgt die stärkste Abnahme innerhalb der ersten 50 bis 80 Sekunden um 85,30 % von durchschnittlich 2,89E-04 A/cm^2 auf 4,25E-05 A/cm^2. Bei zwei der drei Messungen nimmt die Stromdichte nach der rapiden Abnahme kontinuierlich zu, sodass nach 1800 sec im Mittel 5,86E-05 A/cm^2 registriert werden.

a) I-t (mit CV)



b) Q-t (mit CV)

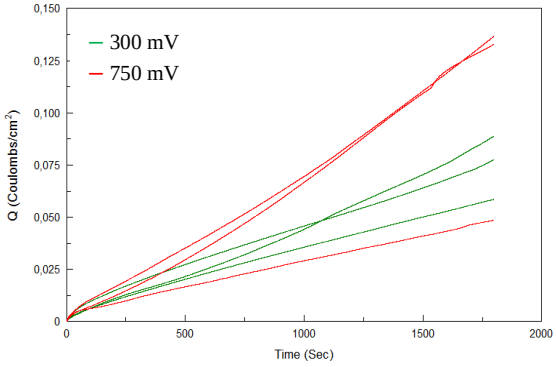
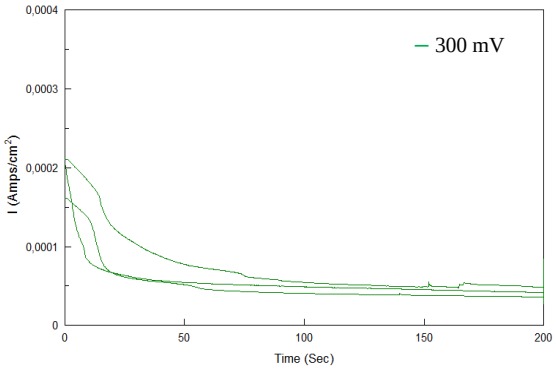


Abb. 55: Potentialabhängigkeit im I-t- (a) und Q-t-Diagramm (b) der potentiostatischen Messungen am Gaudent S® bei einer Polarisation mit 300 mV (grün) bzw. 750 mV (rot) und vorheriger CV

a) 300 mV (mit CV)



b) 750 mV (mit CV)

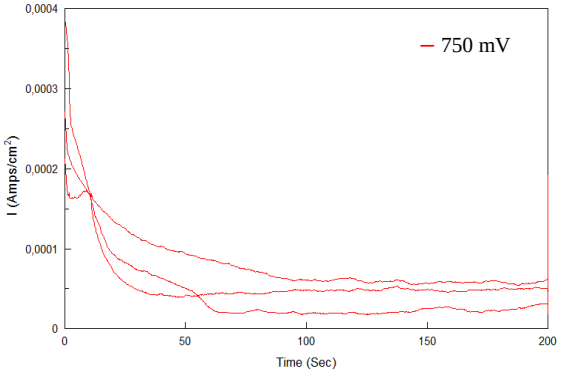


Abb. 56: Darstellung der ersten 200 sec der potentiostatischen Polarisationen und vorheriger CV am Gaudent S® (a: 300 mV, b: 750 mV; Beachte die unterschiedliche Skalierung der y-Achse)

Aus der Abb. 57 geht hervor, dass mit CV vor den potentiostatischen Polarisationen größere Ladungen detektiert werden.

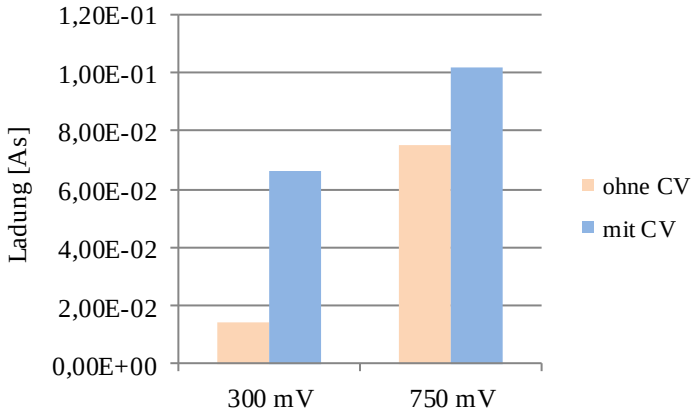


Abb. 57: Gegenüberstellung der durchschnittlichen Ladungen [As] am Gaudent S® mit und ohne vorherige CV

6.2.2.1.3 Zyklische Voltammetrie

Die Abb. 58 zeigt die Scans der zyklischen Polarisationen am Gaudent S® in halblogarithmischer Darstellung. Wie bei den Ergebnissen am KinPalla® unterscheidet sich der 1. Scan von den folgenden, der die Reinigung der Legierungsoberfläche von möglichen Oxiden ermöglicht. Das Nullstrompotential E_0 liegt im 1. Zyklus ähnlich wie bei KinPalla® durchschnittlich bei -0,2999 V. Im 2. Zyklus steigt E_0 im Mittel auf -0,1809 V an. Bei fünf der sechs Messungen rücken die Peaks stufenweise in den anodischen Bereich. Die Abstände der Peaks werden von Zyklus zu Zyklus kleiner. Eine der Messungen (in der Abbildung als grüne Kurve dargestellt) zeigt kaum eine Verschiebung der Peaks mit geringer Veränderung der Nullstromdichte sowie hohem Polarisationswiderstand. Dies deutet auf eine lokalisiert belegte Oberfläche hin, die durch das angelegte Potential nicht durchdrungen werden konnte und dementsprechend kaum korrodiert ist.

Vom Nullstrompotential ausgehend folgt ein Kurvenanstieg in den anodischen Bereich ohne ein passives Plateau einzugehen. Zwischen 0,25 und 0,35 V flachen die Graphen ab und zeigen ein wenig ausgeprägtes passives Verhalten. Ein plateauähnlicher Verlauf wird nicht erreicht. Gegen Ende der zyklischen Polarisationen steigen einige Graphen erneut an. Dem liegt die potentialabhängige Auflösung bzw. Schichtbildung bestimmter Produkte auf der Legierungsoberfläche zu Grunde.

Die Mittelwertkurve von E_0 ähnelt einem beschränkten Wachstum (Abb. 59.a). Im 5. Zyklus werden Nullstrompotentiale bei -0,1338 V gemessen und liegen um 0,0338 V kathodischer als die E_0-Werte im 5. Zyklus von KinPalla®.

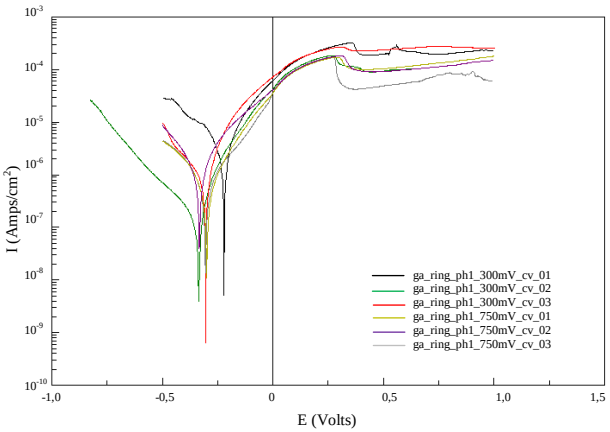
Die Nullstromdichte I_0 steigt vom 1. (8,23E-05 A/cm^2) zum 2. Zyklus (4,34E-04 A/cm^2) um den Faktor 5. Der Kurvenverlauf ähnelt dem von E_0 (Abb. 59.b). Die Stromdichte wächst ab dem 2. Zyklus weniger stark und erreicht im 5. Scan ein Wachstum von 23 % bezogen auf den Wert des 2. Scans. Insgesamt werden bei den Messungen am Gaudent S® größere Stromdichten als bei KinPalla® detektiert. Im Mittel variieren diese bei Gaudent S® (σ= 2,6E-04 A/cm^2) im Vergleich zu KinPalla® (σ= 6,12E-05 A/cm^2) prägnanter.

Die Korrosionsrate v_{corr} liegt im 1. Zyklus durchschnittlich bei 0,75 mm/a. Im 2. Scan wird eine sechsmal größere Korrosionsgeschwindigkeit festgestellt. Vom 2. zum 5. Zyklus steigt v_{corr} weniger ausgeprägt (Abb. 59.c). Im 5. Zyklus wird v_{corr} im Mittel bei 5,82 mm/a detektiert, sodass Gaudent S® eine 42 % größere Korrosionsrate als KinPalla® zeigt, wenn die Legierungen einer Ringerlösung mit dem pH-Wert 1 ausgesetzt sind. Analog zu I_0 wird eine größere Standardabweichung bei den Messungen mit Gaudent S® (σ= 2,67 mm/a) als bei denen mit KinPalla® (σ= 1,13 mm/a) ermittelt.

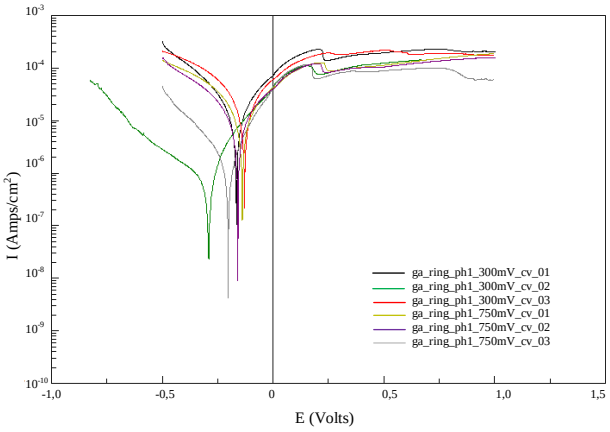
Durchschnittlich wird im 1. Zyklus ein 2,5mal kleinerer Polarisationswiderstand R_p bei Gaudent S® (R_{p1}= 262,22 Ω·cm^2) als bei KinPalla® (R_{p1}= 646,47 Ω·cm^2) analysiert. Dem folgt ein exponentieller Zerfall. Vom 1. zum 2. Scan wird eine deutliche Abnahme des Widerstandes von 78 % detektiert. Im 5. Zyklus beträgt R_{p5} im Mittel 36,15 Ω·cm^2.

Die Parameter verdeutlichen, dass sich Gaudent S® korrosionsinstabiler als KinPalla® verhält.

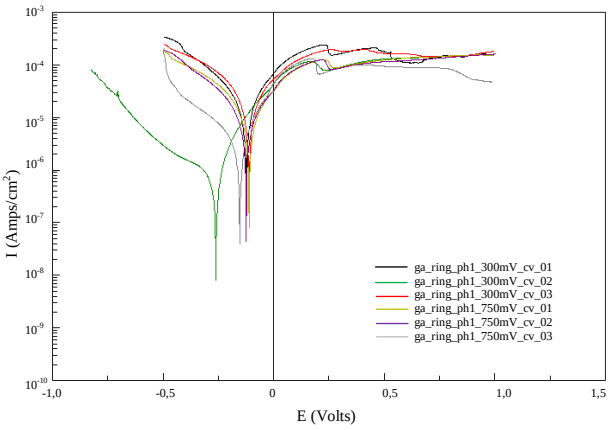
1.Zyklus



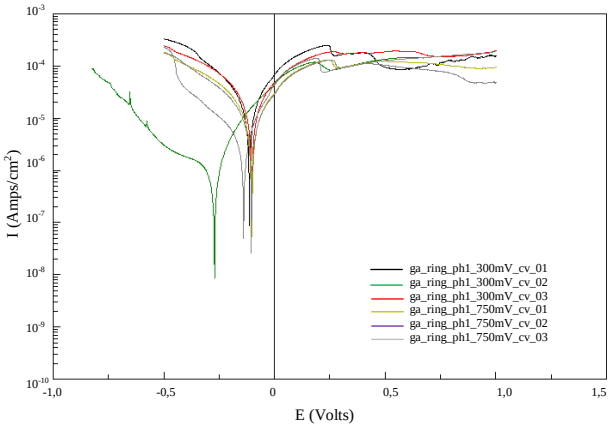
2.Zyklus



3.Zyklus



4.Zyklus



5.Zyklus

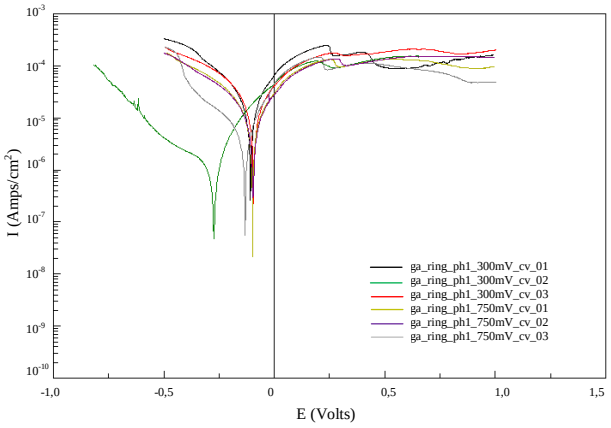
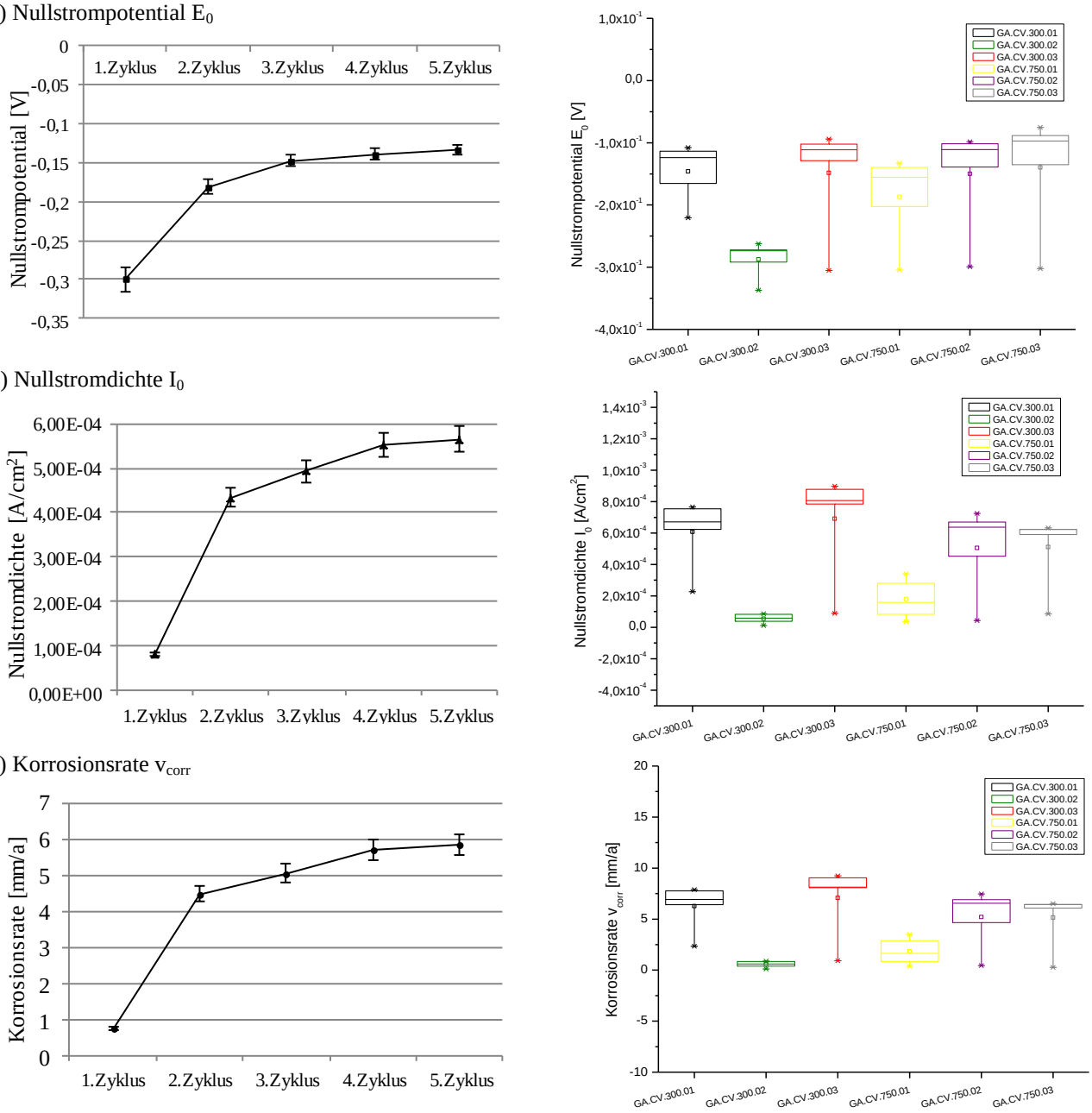


Abb. 58: Geglättete Messkurven der Einzelzyklen am Gaudent S® [Ringerlösung, pH 1]

a) Nullstrompotential E_0



b) Nullstromdichte I_0

c) Korrosionsrate v_{corr}

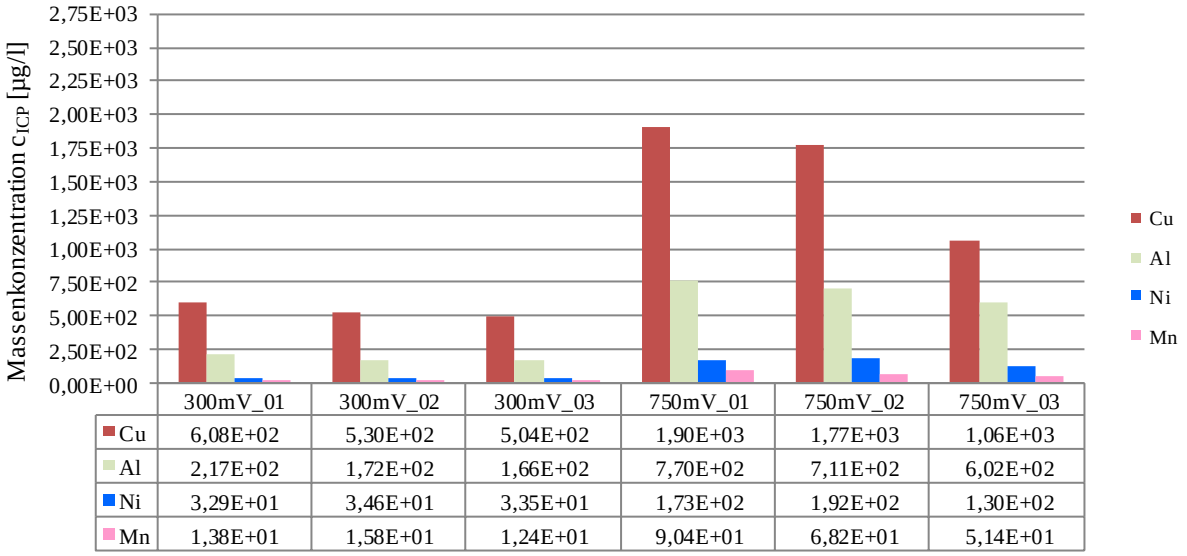
Abb. 59: Mittelwertkurven und Boxplots vom Nullstrompotential E_0 (a), der Nullstromdichte I_0 (b) und der Korrosionsrate v_{corr} (c) der zyklischen Messungen am Gaudent S® [Ringerlösung, pH 1]

6.2.2.2 Lösungsanalyse (ICP-MS)

Ohne zyklische Voltammetrie vor den potentiostatischen Polarisationen

Bei der Polarisation mit 300 mV werden in der ICP-MS-Analytik im Mittel 70 % weniger Ionen im Elektrolyten als bei der Polarisation mit 750 mV gemessen (Abb. 60). Durchschnittlich werden Massenkonzentrationen von 779,64 µg/l (300 mV) bzw. 2507,00 µg/l (750 mV) detektiert. Somit kann wie bei den untersuchten Proben am Cu und KinPalla® festgestellt werden, dass mit zunehmendem Potential mehr Ionen in den Elektrolyten diffundieren.

Die atomare Zusammensetzung des Elektrolyten weicht von der prozentualen Legierungszusammensetzung des Herstellers ab, wie die Abb. 61 konkretisiert.



	300mV_01	300mV_02	300mV_03	750mV_01	750mV_02	750mV_03
Cu	6,08E+02	5,30E+02	5,04E+02	1,90E+03	1,77E+03	1,06E+03
Al	2,17E+02	1,72E+02	1,66E+02	7,70E+02	7,11E+02	6,02E+02
Ni	3,29E+01	3,46E+01	3,35E+01	1,73E+02	1,92E+02	1,30E+02
Mn	1,38E+01	1,58E+01	1,24E+01	9,04E+01	6,82E+01	5,14E+01

Abb. 60: Ergebnisse der ICP-MS-Analytik des Elektrolyten aus den potentiostatischen Messungen am Gaudent S®

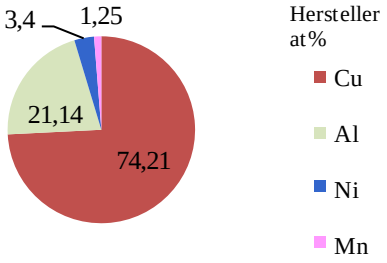
Bei Betrachtung der Massenkonzentrationen der Abb. 60 dominieren Cu-Ionen im Elektrolyten. Wird die Legierung mit 750 mV belastet erhöht sich die Cu-Konzentration um den Faktor 3 (1577,67 µg/l) gegenüber den Polarisationen bei 300 mV (546,99 µg/l).

Auf atomarer Ebene zeigen die Abb. 61.b und Abb. 61.c, dass neben Cu erhebliche Mengen Al nach den potentiostatischen Polarisationen der Oberfläche von Gaudent S® in Lösung gehen. Da es sich beim Aluminium um ein sehr leichtes Element handelt, würde die wt%-ige Angabe die tatsächliche Freisetzung der Al-Ionen verschleiern. Bei der elektrochemischen Belastung mit 750 mV steigt die Konzentration der Al-Ionen durchschnittlich um den Faktor 3,8 (694,33 µg/l) gegenüber der Polarisation mit 300 mV (185,03 µg/l).

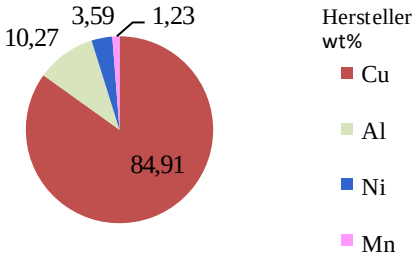
Der verhältnismäßige Anteil von Ni und Mn im Elektrolyten liegt nach den Polarisationen mit 300 mV (5,08 at%) und 750 mV (7,47 at%) etwas über der Angabe des Herstellers. Mit zunehmendem Potential steigen sowohl die Ni- als auch die Mn-Konzentration um den Faktor 5 (Ni: 300 mV: 33,67 µg/l; 750 mV: 165,00 µg/l; Mn: 300 mV: 13,96 µg/l; 750 mV: 70,00 µg/l).

Das arithmetische Mittel der theoretisch berechneten Massenkonzentration c_{MCS} (300 mV: 779,34 µg/l; 750 mV: 3639,53 µg/l) stimmt näherungsweise mit c_{ICP} aus der Elementaranalyse im Falle der Polarisationen mit 300 mV überein. Bei der Belastung mit 750 mV liegt c_{ICP} unterhalb von c_{MCS}.

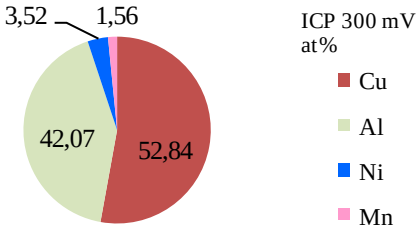
a) at%-Zusammensetzung Legierung (Hersteller)



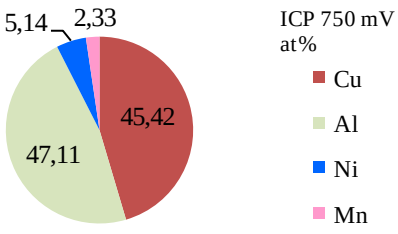
b) wt%-Zusammensetzung Legierung (Hersteller)



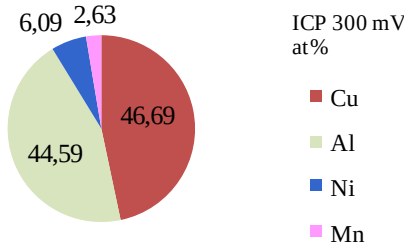
c) at%-Zusammensetzung Elektrolyt (300 mV) *Ohne CV*



d) at%-Zusammensetzung Elektrolyt (750 mV) *Ohne CV*



e) at%-Zusammensetzung Elektrolyt (300 mV) *Mit CV*



f) at%-Zusammensetzung Elektrolyt (750 mV) *Mit CV*

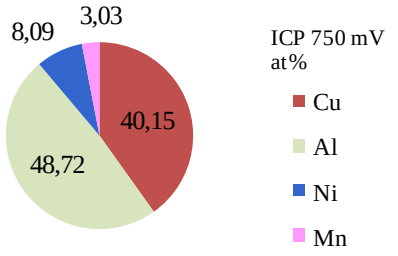
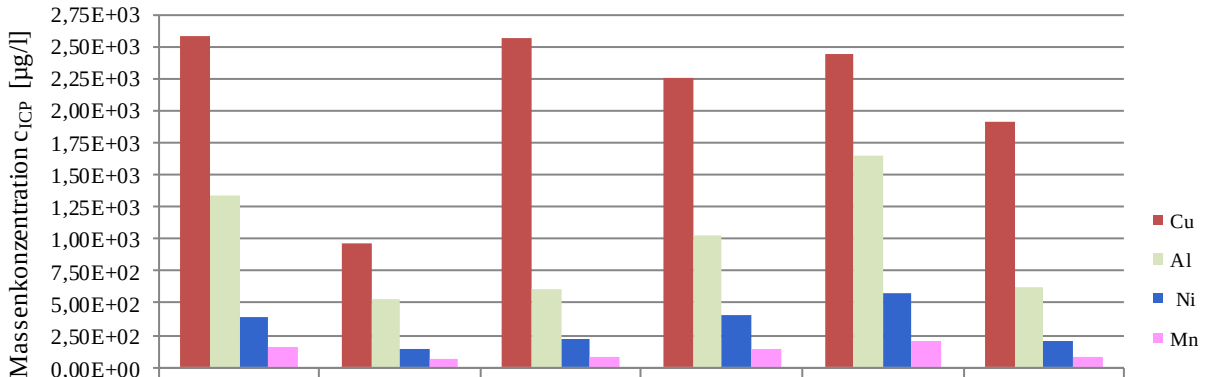


Abb. 61: Verhältnismäßige Gegenüberstellung der Zusammensetzung von Gaudent S® in at% (a) sowie wt% (b) nach Herstellerangabe und des Elektrolyten durch die ICP-MS in at%
(nach potentiostatischer Polarisation bei 300 mV (c) und 750 mV (d) sowie 300 mV (e) und 750 mV (f) mit vorheriger CV)

Mit zyklischer Voltammetrie vor den potentiostatischen Polarisationen

Analog zu den Untersuchungen am KinPalla® steigen die Massenkonzentrationen im Elektrolyten nur geringfügig potentialabhängig (+8,5 %), wenn vor den potentiostatischen Polarisationen am Gaudent S® eine zyklische Voltammetrie durchgeführt wurde (Abb. 62).

Die verhältnismäßige Zusammensetzung der im Elektrolyten detektierten Ionen bleibt zwischen 300 und 750 mV ähnlich (Abb. 61.e und Abb. 61.f) und unterscheidet sich nur minimal gegenüber der atomaren Zusammensetzung des Elektrolyten nach den Polarisationen ohne CV.



	300mV_CV_01	300mV_CV_02	300mV_CV_03	750mV_CV_04	750mV_CV_05	750mV_CV_06
Cu	2,59E+03	9,69E+02	2,57E+03	2,26E+03	2,44E+03	1,91E+03
Al	1,34E+03	5,34E+02	6,10E+02	1,03E+03	1,65E+03	6,28E+02
Ni	3,82E+02	1,40E+02	2,16E+02	4,08E+02	5,74E+02	2,11E+02
Mn	1,56E+02	5,71E+01	8,47E+01	1,38E+02	2,01E+02	8,11E+01

Abb. 62: Ergebnisse der ICP-MS-Analytik des Elektrolyten aus der zyklischen Voltammetrie und den anschließenden potentiostatischen Messungen am Gaudent S®

Es wird gezeigt, dass wie bei den Messungen ohne CV vor allem Cu und Al an dem korrosionsbedingten Massenverlust im Rahmen dieser Untersuchung beteiligt sind. Der prozentuale Anteil des Kupfers an der Zusammensetzung im Elektrolyten ist etwas geringer als bei den Polarisationen ohne vorherige CV (300 mV: 46,69 at% bzw. 750 mV: 40,15 at%). Cu wird bei der Belastung mit 300 mV mehr als dreifach so viel (2040,54 µg/l) gegenüber den Messungen ohne CV detektiert (546,99 µg/l). Die Konzentration steigt bei der Polarisation mit 750 mV um 7,23 %.

Analog der Untersuchung ohne CV wird bei Betrachtung auf atomarer Ebene ein erheblicher Teil an Al-Ionen frei. Nach den Polarisationen mit 750 mV liegen 8,5 at% mehr Al- als Cu-Ionen im Elektrolyten vor. Durchschnittlich steigt die Al-Konzentration potentialabhängig von 828,74 µg/l (300 mV) auf 1103,36 µg/l (750 mV).

Die Ni- und Mn-Konzentrationen nehmen einen Anteil von 8,72 at% der im Elektrolyten ermittelten Ionen ein. Bei der Polarisation mit 750 mV steigt dieser auf 11,12 at% an, da 38,13 % mehr Ni- und 28,99% mehr Mn-Ionen als bei den Messungen mit 300 mV erfasst werden.

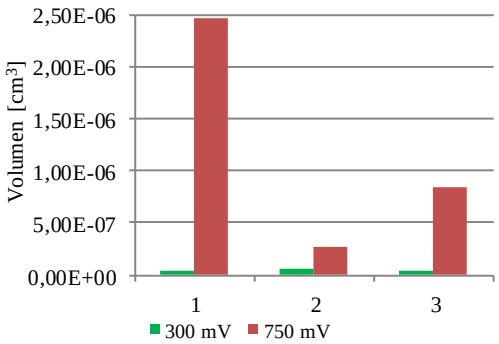
Bei Betrachtung der mittleren Gesamtkonzentrationen liegt c_{ICP} (300 mV: 3214,76 µg/l; 750 mV: 3840,66 µg/l) unterhalb c_{MCS} (300 mV: 4166,23 µg/l; 750 mV: 6168,22 µg/l).

6.2.2.3 Volumenanalyse (InfiniteFocus)

Ohne zyklische Voltammetrie vor den potentiostatischen Polarisationen

Entsprechend der Untersuchungen am KinPalla® sind nach den Polarisationen auf der Oberfläche von Gaudent S® makroskopisch Auflagerungen unlöslicher Produkte im Bereich des Messflecks erkenntlich. In der Volumenmessung mit dem InfiniteFocus werden nur minimale Aufträge auf der mit 300 mV polarisierten Oberfläche erfasst (Abb. 63). Durchschnittlich werden 4,32E-08 cm^3 oberhalb der definierten Referenzebene detektiert, d.h. eine Zehnerpotenz geringer als bei KinPalla®. In der Profilanalyse wird eine 5 µm dicke und über den Messfleck homogen verteilte Schicht sichtbar (Abb. 64). Schwankungen der Volumina auf der Legierungsoberfläche nach den Polarisationen mit 750 mV werden in der Abb. 63.a anschaulich. Es wird im Mittel ein 30-mal größeres Volumen (1,2E-06 cm^3) gemessen als bei den elektrochemischen Belastungen mit 300 mV. Diese Differenzen deuten auf eine verstärkte Bildung unlöslicher Produkte und Elektrolytrückstände auf der Legierungsoberfläche hin. Die Profilanalyse in der dreidimensionalen Abb. 64 bestätigt innerhalb des Messflecks eine 15 µm dicke Schicht. Unter den Ablagerungen sind nur minimale flächenhafte Korrosionen ersichtlich. Volumina unterhalb der Referenzebene liegen im Mittel bei 3,54E-08 cm^3, d.h. 88,2 % weniger Volumen gegenüber KinPalla® und 86,01 % gegenüber Cu detektiert. Massenverluste nach den Polarisationen mit 300 mV sind in der Größenordnung wie bei KinPalla® mit durchschnittlich 2,27E-07 cm^3 vorhanden. Da die Lösungsanalyse deutlich mehr Ionen im Elektrolyten bei der Polarisation mit 750 mV detektiert, werden die Abtragungen durch die dicke Schicht der unlöslichen Produkte vermutlich ungenügend erfasst.

a) Volumenauftrag (ohne CV)



b) Volumenabtrag (ohne CV)

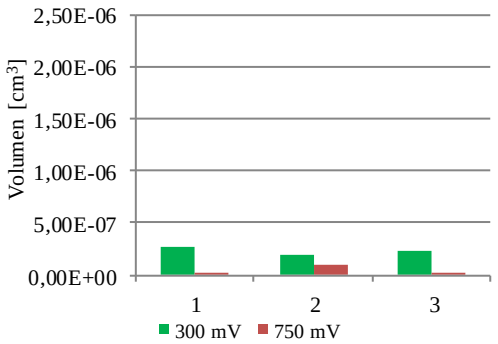


Abb. 63: Volumen ober- (a) und unterhalb (b) der Referenzebene am Gaudent S® nach den potentiostatischen Polarisationen mit 300 und 750 mV

(Für die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit und ohne zyklische Voltammetrie wird die Skalierung der y-Achse bei einem Maximum von 2,5E-06 cm^3 festgelegt)

a) 300 mV (ohne CV) b) 750 mV (ohne CV)

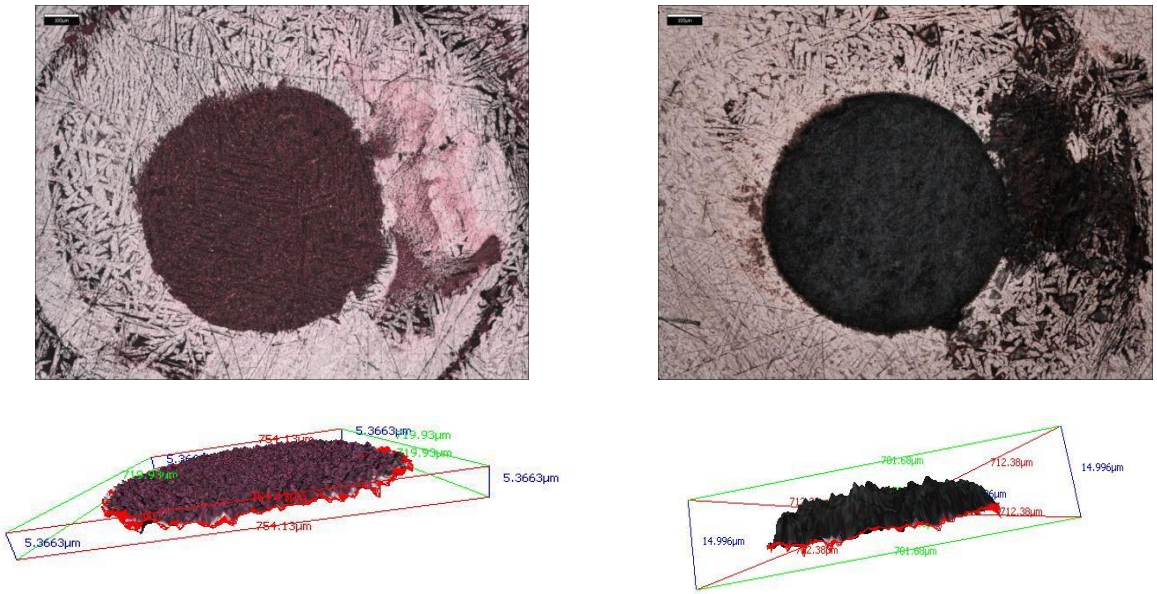
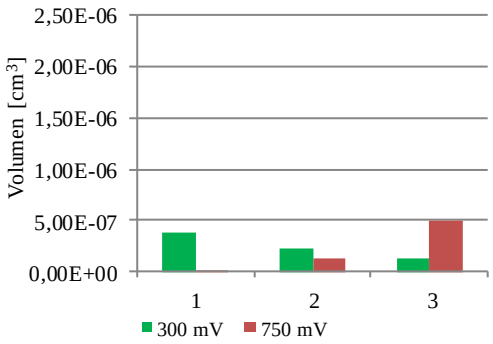


Abb. 64: Beispiel einer 2D- und 3D-Ansicht der Legierungsoberfläche Gaudent S® nach den potentiostatischen Polarisationen mit 300 (a) und 750 mV (b)

Mit zyklischer Voltammetrie vor den potentiostatischen Polarisationen

Es werden nach der zyklischen Voltammetrie und den sich anschließenden potentiostatischen Polarisationen keine potentialabhängigen Unterschiede hinsichtlich der Auflagerung unlöslicher Produkte manifest. Die Volumenanalyse in der Abb. 65 zeigt, dass bei den Polarisationen mit 300 mV durchschnittlich 82,08 % mehr Volumen (2,41E-07 cm^3) oberhalb der Oberfläche gemessen werden, wenn vor den potentiostatischen Untersuchungen eine CV durchgeführt wurde. Umgekehrt verhält es sich nach der elektrochemischen Belastung mit 750 mV, bei der deutlich mehr Volumen oberhalb der Referenzebene detektiert wird, wenn keine CV erfolgte. Im Mittel werden Beläge von 2,1E-07 cm^3 innerhalb des Messflecks erfasst, die dennoch in der Profilanalyse der Abb. 66 als eine 10 µm dicke Schicht deutlich werden. Bei den Messungen der Volumina unterhalb der Referenzebene werden nur geringe Differenzen zwischen den Messungen mit und ohne CV erkennbar. Durchschnittlich werden Abtragungen bei den Polarisationen mit 300 mV bei 1,02E-07 cm^3 und bei denen mit 750 mV bei 4,86E-07 cm^3 festgestellt.

a) Volumenauftrag (mit CV)



b) Volumenabtrag (mit CV)

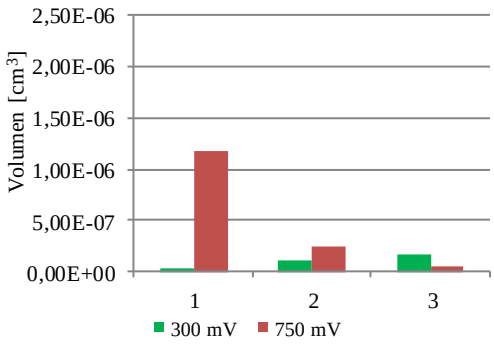


Abb. 65: Volumen ober- (a) und unterhalb (b) der Referenzebene am Gaudent S® nach potentiostatischen Polarisationen mit 300 und 750 mV und vorheriger CV

a) 300 mV (mit CV)

b) 750 mV (mit CV)

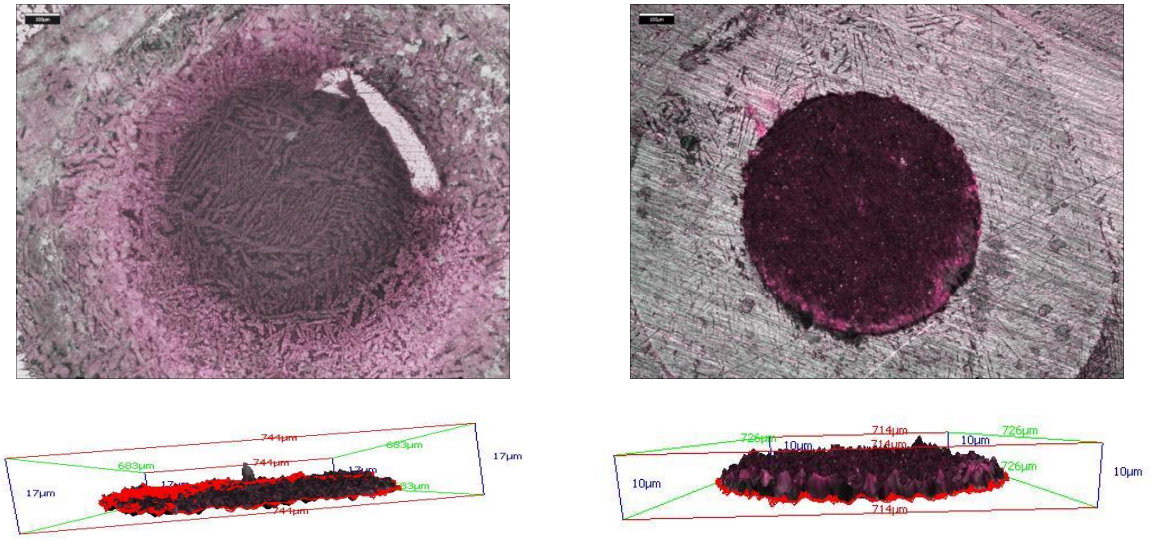


Abb. 66: Beispiel einer 2D- und 3D-Ansicht der Legierungsoberfläche Gaudent S® nach potentiostatischen Polarisationen mit 300 (a) und 750 mV (b) und vorheriger CV

6.2.2.4 EDX-Analyse

Bei der Analyse der polierten Oberfläche von Gaudent S® im Hinblick der elementaren Zusammensetzung wird im Mittel ein um 6,43 % erhöhter Cu-Gehalt gegenüber dem Herstellerwert von 73,17 at% festgestellt (Abb. 67). Mit 1,55 at% Fe und 1,43 at% Mn werden ebenfalls mehr Eisen und Mangan als vom Hersteller angegeben bestimmt. Al wird deutlich weniger detektiert und weicht um 24 % vom Herstellerwert ab. Ni ist durchschnittlich um 9,25 % weniger auf der Oberfläche in der EDX-Analyse vorhanden.

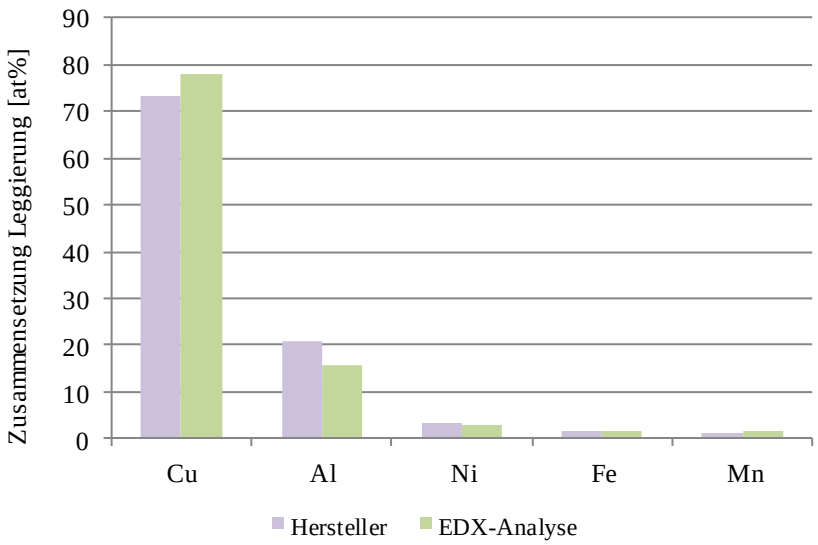
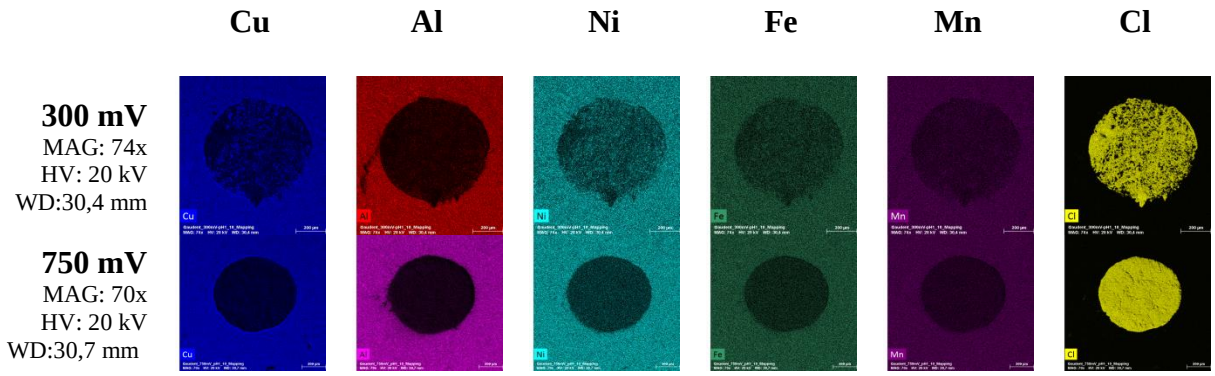


Abb. 67: Mittlere Zusammensetzung von Gaudent S® aus der EDX-Analyse im Vergleich zur Herstellerangabe

Analog zu den Untersuchungen am KinPalla® sind auf der Oberfläche nach den potentiostatischen Polarisationen unabhängig vom Potential und der zyklischen Voltammetrie deutliche Chloridablagerungen aus dem Elektrolyten vorzufinden. Diese Feststellung wird von den Rückstreuelektronenbildern aus der Abb. 68 untermauert, in denen Cl gleichmäßig über den Messfleck verteilt ist. Der Cu-Gehalt ist zugunsten von Cl stark gesunken. Besonders bei den Proben, in denen eine zyklische Voltammetrie mit anschließender potentiostatischer Polarisation erfolgte, können Cl und Cu näherungsweise zu gleichen Anteilen von durchschnittlich 34,99 % Cl und 37,73 % Cu (300 mV) bzw. 42,17 % Cl und 40,82 % Cu (750 mV) detektiert werden. Während bei den Polarisationen mit 300 mV spurenweise Al, Ni und Fe (< 1,5 %) gemessen werden, wird bei der Analyse mit 750 mV eine gleichmäßige Deckschicht aus Cl und Cu festgestellt. Bei der Vergrößerung im REM (Abb. 69) wird deutlich, dass es sich dabei um eine sehr poröse Ablagerung unlöslicher Produkte handelt. Stellenweise wird geringfügig Silicium festgestellt, was auf Polierrückstände deutet.

Ohne zyklische Voltammetrie vor den potentiostatischen Polarisationen



Mit zyklischer Voltammetrie vor den potentiostatischen Polarisationen

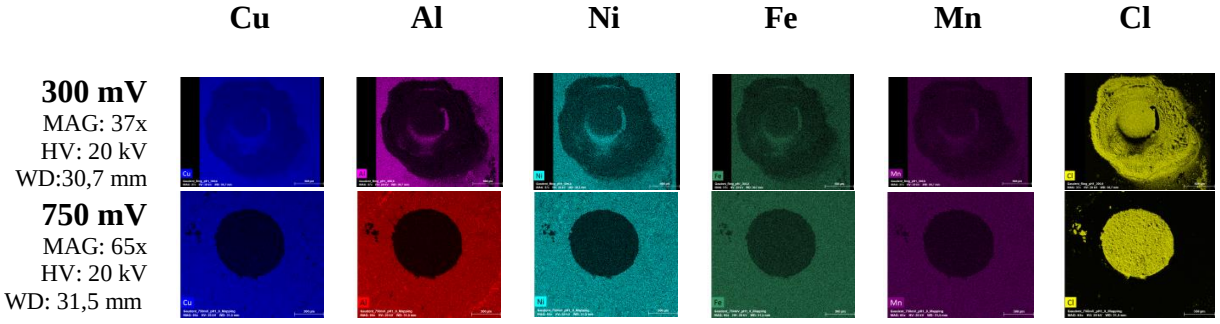


Abb. 68: Rückstreuelektronenbilder der Legierungsoberfläche von Gaudent S® nach den potentiostatischen Polarisationen mit und ohne zyklische Voltammetrie

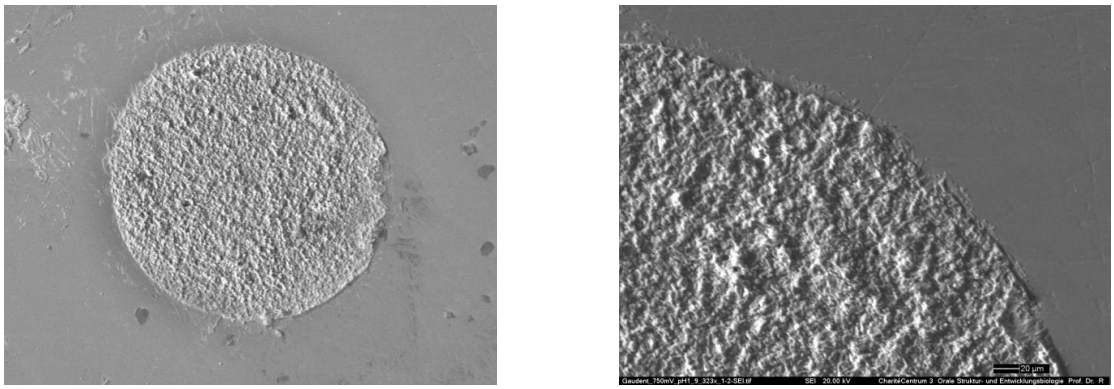


Abb. 69: REM-Aufnahme des Messflecks (MAG: 53x) nach der zyklischen Voltammetrie und der Polarisation mit 750 mV am Gaudent S® sowie vergrößerte Darstellung der Deckschicht (MAG:323)

7 Diskussion

Anliegen dieser Untersuchungen war es, eine Verknüpfung zwischen der elektrochemischen Analyse und der Lösungs- sowie Oberflächenstrukturanalyse zur Bewertung der Korrosionsstabilität hinsichtlich der korrosionsbedingten Freisetzung von Cu-Ionen am Beispiel von reinem Kupfer und zwei kupferhaltigen Dentallegierungen (Ag-Cu-Pd, Cu-Al) mithilfe eines geeigneten Protokolls herzustellen.

Durch den Einsatz des Mini-Cell-Systems (MCS) können aus den zyklischen Untersuchungen Aussagen über die an der Oberfläche ablaufenden Reaktionen im Falle korrosiver Belastungen vor allem unter dem Gesichtspunkt der Alterung getroffen und die Legierung im Hinblick auf die zeitabhängige Veränderung ihrer Biokompatibilität beurteilt werden [35, 36]. Die potentiostatischen Polarisationen simulieren mögliche Korrosionen auf der Metalloberfläche, die bei Potentialen, die auch in der Mundhöhle möglich sind, auftreten können [6, 69, 72, 89]. Durch die im Verlauf der elektrochemischen Untersuchungen gemessenen Korrosionsströme ist es möglich, mithilfe der über die Zeit ermittelten Ladungsmenge Q_{MCS} formal unter Zuhilfenahme des Faraday-Gesetzes die Menge der von der Materialoberfläche freigesetzten Ionen (c_{MCS}) abzuschätzen. In Kombination mit der massenspektrometrischen Analysenmethode ICP-MS kann die tatsächliche, korrosionsbedingte Menge freier Metallionen c_{ICP} in der Lösung bestimmt und identifiziert werden. Dadurch kann erstmals eine Abschätzung und Bewertung über die Art und Menge der in die orale Umgebung abgegebenen Metallionen, die den menschlichen Organismus möglicherweise belasten können, vorgenommen werden.

In der Gegenüberstellung mit der aus der elektrochemischen Ladung berechneten Ionenkonzentration c_{MCS} wird gezeigt, dass die tatsächliche Massenkonzentration c_{ICP} unterhalb c_{MCS} liegt und ein großer Teil der während der potentiostatischen Polarisation zwischen Materialoberfläche und dem Elektrolyten bewegten Ionen auf der Kupfer- bzw. kupferhaltigen Oberfläche zurückbleibt. Die Analyse der Oberflächenstruktur mithilfe der licht- und elektronenmikroskopischen Methode verdeutlicht, dass sich die Zusammensetzung der Oberfläche der Prüfkörper nach den elektrochemischen Messungen aufgrund von Ablagerungen unlöslicher Produkte sowie in Form von Korrosionslöchern unterschiedlicher Tiefe verändert hat. Durch mechanische Belastungen, wie der Mastikation, können diese Produkte von der Oberfläche entfernt werden, in den Speichel diffundieren und schließlich gelöst vorliegen.

Die Ergebnisse veranschaulichen, dass zur fundierten Beurteilung der Korrosionsstabilität einer Legierung die Anwendung unterschiedlicher, in dieser Arbeit durchgeführter,

Untersuchungsmethoden sinnvoll erscheint. Mithilfe des entwickelten Protokolls (Abb. 5, S. 20) kann der korrosionsbedingte Massenverlust durch die Kombination elektrochemischer, lösungs- und oberflächenanalytischer Messmethoden bewertet werden. Die Betrachtung aller Daten aus der MCS-, ICP-MS-, InfiniteFocus sowie EDX-Analytik liefert eine eingehende Einschätzung der untersuchten Dentallegierungen bezüglich ihrer Korrosionsbeständigkeit.
Ein Modell der Untersuchungsmethoden, wie es für die Korrosionsanalyse dentaler Legierungen mithilfe der Ergebnisse aus dieser Arbeit empfohlen wird, ist der Abb. 70 zu entnehmen.

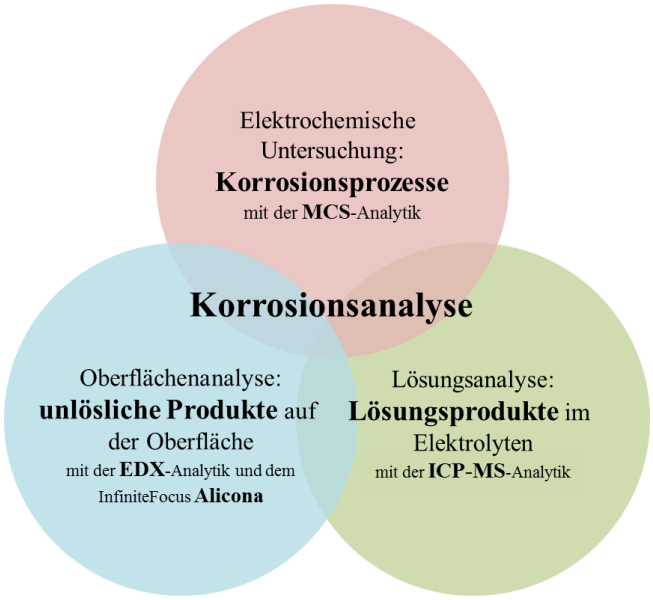


Abb. 70: Modell der Untersuchungsmethoden für die Korrosionsanalyse dentaler Legierungen

7.1 Kritische Wertung der Untersuchungsmethoden

Mithilfe des MCS können sehr kleine Messflächen an einem Probekörper erfasst und somit Schwachstellen aufgedeckt sowie analysiert werden.
Die Korrosionsprozesse fallen auf ein und demselben Probekörper in dieser Untersuchung unterschiedlich aus. Dies kann auf Inhomogenitäten der Metalloberfläche im Herstellungsprozess als auch auf die Beeinflussung durch thermische Behandlungen, wie z.B. Polieren, zurückzuführen sein, was zu einer Veränderung der Korrosionsstabilität führt [25].
Die EDX-Analyse verdeutlicht, dass an einigen Stellen die Zusammensetzung der Oberfläche von den Herstellerangaben abweicht. So wurde beispielsweise im Falle von KinPalla® ein erhöhter Pd- und bei Gaudent S® ein erhöhter Cu-Gehalt detektiert (Abb. 48, Abb. 67). Gerade diese Stellen sind im Hinblick auf die Korrosionsstabilität interessant. Die unterschiedliche Zusammensetzung der Oberfläche beeinflusst nicht nur die Löslichkeit der Ionen und die

Bildung der Deckschichten, sondern führt auch zu Potentialdifferenzen auf dieser Oberfläche. So kommt es an der Oberfläche zur Anreicherung leichter Elemente wie beispielsweise Cu und Ag, sodass sich größere Mengen dieser Elemente korrosionsbedingt lösen können.
Zusätzliche Verunreinigungen der Oberfläche können sowohl aus dem Gussprozess als auch durch die Nachbearbeitung, wie durch das Abstrahlen mit Korund oder Polieren, herrühren. Diese Rückstände von Al und Si sind auf der Oberfläche in der EDX- und im Elektrolyten durch die ICP-MS-Analyse nachzuweisen. Im Immersionstest der DIN EN ISO 10271:2011 werden lokale Veränderungen in der Zusammensetzung und daraus sich ergebende Modifikationen im Korrosionsverhalten nicht erfasst, sondern sind in der integralen Analyse enthalten [97].
Zur Schaffung vergleichbarer Bedingungen ist es empfehlenswert, die zyklische Voltammetrie (CV) den potentiostatischen Polarisationen voranzustellen. Durch die CV wird mithilfe des Reinigungsscans die Legierungsoberfläche vor Verschmutzungen bzw. anhaftenden Belägen befreit. Es wird ein einheitlicher Ausgangszustand geschaffen, sodass reproduzierbare Ergebnisse möglich sind. Zudem wird ein Alterungsprozess der Legierung simuliert, der auf die Bedingungen in der Mundhöhle übertragbar ist sowie Inhomogenitäten der Gefügestruktur aufgedeckt.
Mit der CV werden wichtige Parameter ermittelt, aus deren Daten Informationen hinsichtlich der Korrosionsprozesse gewonnen werden können. Grundig (2013) und Dziedo (2015) zeigen in ihren Untersuchungen, dass 5 Zyklen notwendig sind, um verlässliche Daten zu erhalten [35, 36]. Auch in dieser Studie wird dargelegt, dass der erste Zyklus einer starken Abweichung gegenüber den folgenden Zyklen unterliegt. Bis zum 3. bzw. 4. Scan zeigen die Parameter prägnante Veränderungen (Abb. 40, Abb. 59).
Zu beachten ist, dass während der zyklischen Belastung bereits Ionen aus der Legierung in den Elektrolyten diffundieren. Die Ergebnisse der ICP-MS-Analytik beinhalten in diesem Fall die Menge der diffundierten Ionen sowohl aus der CV als auch der potentiostatischen Polarisationen. Wenn die potentiostatischen Polarisationen ohne CV durchgeführt werden, müssen vorhandene Deckschichten berücksichtigt werden. Dies kann die Reproduzierbarkeit derartiger Messungen beeinflussen, da die gelöste Menge an Metallionen von der Stabilität und Dicke der Deckschicht (Beläge) abhängig ist.

Die ICP-MS-Analytik stellt eine sehr empfindliche Methode dar, die aber gleichermaßen durch spektrale und nichtspektrale Interferenzen beeinflusst werden kann. Die Analytik eines Elements kann beispielsweise aufgrund von Interferenzen durch Oxid-, Hydroxid- und doppelt geladene Analytionen sowie polyatomare Interferenzen beeinträchtigt werden [106].

Die Auswahl einer geeigneten Standardkurve und eines angepassten Verdünnungsfaktors ist zudem obligat und kann bei falscher Referenz ebenfalls zu Abweichungen führen. Die Versuche zeigen, dass insbesondere bei sehr geringen Potentialen (100 mV) in Kombination mit sauren pH-Bereichen Ungenauigkeiten vorliegen. So wurden mehr Metallionen detektiert als aus den elektrochemischen Berechnungen zu erwarten gewesen wäre. Zudem weisen die Messungen eine relativ große Standardabweichung von 6,26E+02 µg/l auf.
Bei der Auswahl des Elektrolyten ist außerdem zu beachten, dass sich die Komponenten der Lösung in der atomaren Masse der Legierungselemente unterscheiden. Dementsprechend sollte die simultane Messung von Cu und Zn beachtet werden, was sich im Falle von Dentallegierungen meist nicht vermeiden lässt. Ebenso sind Rekombinationen nach der Ionisierung im Plasma denkbar, sodass Verbindungen, die ein ähnliches Gewicht wie die gemessene Zielgröße haben, das Ergebnis verschleiern könnten. Es empfiehlt sich den Grenzbereich abweichend von der Masse des Zielelements in nachfolgenden Studien gezielt zu untersuchen und zu prüfen.

Zur Identifikation der unlöslichen Produkte auf der Legierungsoberfläche ist eine EDX-Analyse informativ. Durch die Überprüfung der Veränderung in der Zusammensetzung der Legierungen nach den Polarisationen werden Interpretationen möglicher Reaktionsabläufe unterstützt. Außerdem können durch die mehrfache Detektion an unterschiedlichen Messstellen des gleichen Probenkörpers ebenfalls Inhomogenitäten aufgedeckt werden.
An dieser Stelle sei die Problematik der wt%-Angabe der Zusammensetzung einer Legierung aufgegriffen. Zur Interpretation der elektrochemischen Daten ist die Darstellung in at% wesentlich, da sie das eigentliche Mengenverhältnis der Elemente zueinander symbolisiert und berücksichtigt, dass elektrochemische Reaktionen auf atomarer Ebene ablaufen. Leichte Elemente wie Cu oder Al nehmen dadurch deutlich zu, während sich der prozentuale Anteil schwerer Bestandteile wie Au reduziert.

Zur Beurteilung der Quantität unlöslicher Produkte auf der Oberfläche ist die Volumenanalyse hilfreich. Diese liefert die Informationen über das Ausmaß möglicher Deckschichten, die bei den Untersuchungen an Kupfer und den zwei kupferhaltigen Proben von besonderer Ausprägung sind.
Durch die homogenen Auflagerungen ist es schwierig in Bezug zur Referenzebene Massenverluste, beispielsweise in Form von Korrosionslöchern, zu identifizieren. Dies bedarf Lösungsvorschläge in zukünftigen Untersuchungen.

7.2 Charakterisierung der analysierten Proben

7.2.1 Reinstkupfer

Bei der Analyse von Reinstmetallen, wie in dieser Arbeit das untersuchte Reinstkupfer, wird die Gesamtladung aus der MCS-Analytik, die während der elektrochemischen Messungen im Kontaktbereich zwischen der Metalloberfläche und dem Elektrolyten transportiert wird, ausschließlich durch das zu untersuchende Element bestimmt. Die berechnete Massenkonzentration c_{MCS} der korrosionsbedingt von der Oberfläche gelösten Kupferionen kann somit direkt durch die Zuhilfenahme des Faraday-Gesetzes ermittelt und der tatsächlichen Cu-Ionenkonzentration c_{ICP} aus der ICP-MS-Analytik des Elektrolyten gegenübergestellt werden. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die tatsächliche Menge der nach den potentiostatischen Polarisationen in Lösung diffundierten Cu-Ionen c_{ICP} unterhalb der theoretisch berechneten Massenkonzentration c_{MCS} liegt. Die Oberflächenanalyse hat gezeigt, dass ein großer Teil der Cu-Ionen in gebundener und unlöslicher Form auf der Kupferoberfläche nach den Polarisationen haftet. Außerdem ist nicht auszuschließen, dass geringfügig Reste an der Pipettenspitze und im System zurückbleiben. Über die Volumenanalyse lässt sich theoretisch die Masse der unlöslichen Korrosionsprodukte berechnen, die sich auf der Kupferoberfläche nach den Polarisationen befindet.
Die EDX-Analyse identifiziert bei der Überprüfung der Zusammensetzung der Oberfläche nach der elektrochemischen Belastung Bestandteile des Elektrolyten innerhalb des Messflecks. Vor allem Chlor ist wesentlich auf der Oberfläche vorhanden, sodass von einer Bildung von $CuCl_2$ ausgegangen werden kann. Ebenfalls bedeutsam ist die Formation von Cu_2O und CuO. Die makroskopische Beurteilung des Messflecks nach den elektrochemischen Messungen zeigt die charakteristische, rötliche Farbe und bestätigt optisch die Bildung von Kupfer(I)oxid.

Dies führt zu Annahme, dass neben der Oxidation des Kupfers begleitende Nebenreaktionen auftreten, die während der elektrochemischen Messungen ablaufen können. Pourbaix (1963) hat diesbezüglich die Relation zwischen dem pH-Wert und dem sich einstellenden Potential beleuchtet und eine thermodynamische Vorhersage für jedes Element erstellt [110].
Das thermodynamische Verhalten des Kupfers sowie mögliche Reaktionen bei der Messung des Ruhepotentials und der Polarisationen der Kupferoberfläche sind der Abb. 71 zu entnehmen.

	Initiale Reaktion:	
1.	$Cu \leftrightarrow Cu^{2+} + 2\ e^-$	$E_0 = 0{,}096 + 0{,}0295 \log (Cu^{2+})$
	pH-abhängige Reaktionen:	
2.	$2\ Cu + H_2O \leftrightarrow Cu_2O + 2\ H^+ + 2\ e^-$	$E_0 = 0{,}230 - 0{,}0591$ pH
3.	$Cu + H_2O \leftrightarrow CuO + 2\ H^+ + 2\ e^-$	a. $E_0 = 0{,}329 - 0{,}0591$ pH
		b. $E_0 = 0{,}368 - 0{,}0591$ pH
4.	$Cu_2O + H_2O \leftrightarrow 2\ CuO + 2\ H^+ + 2\ e^-$	a. $E_0 = 0{,}428 - 0{,}0591$ pH
		b. $E_0 = 0{,}506 - 0{,}0591$ pH
	pH- und konzentrationsabhängige Reaktionen	
5.	$Cu_2O + 2\ H^+ \leftrightarrow 2\ Cu^{2+} + H_2O + 2\ e^-$	$E_0 = -0{,}038 + 0{,}0591$ pH $+ 0{,}0591 \log (Cu^{2+})$
	Konzentrationsabhängige Reaktionen:	
6.	$Cu \leftrightarrow Cu^+ + e^-$	$E_0 = 0{,}279 + 0{,}0591 \log (Cu^+)$

Abb. 71: Mögliche Reaktionen an der Kupferoberfläche während der elektrochemischen Messungen in Anlehnung an Pourbaix (1963) [110] (E_0 vs. SCE)

Bei der Aufnahme des Ruhepotentials stellt sich ein Gleichgewichtspotential an der Oberfläche der Arbeitselektrode ein, was zur Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht führt. Das $E_{OCP.A}$ vor den Polarisationen liegt kathodischer als man erwarten würde. Das Ruhepotential ist dennoch reproduzierbar. Es scheinen sich vergleichbare Oberflächenzustände einzustellen.

Die Abb. 71 verdeutlicht, dass die Oxidation des Kupfers zu Cu^{2+} (Rkt.1) wahrscheinlicher als die Ausbildung von Cu^+ (Rkt. 6) ist.

PH- und konzentrationsabhängige Nebenreaktionen (Rkt. 2-5), wie sie in der Abb. 71 dargestellt sind, erklären das Auftreten unlöslicher Korrosionsprodukte, wie Cu_2O bzw. CuO, auf der Cu-Oberfläche des Prüfkörpers. Diese Nebenreaktionen beeinflussen vor allem das Ruhepotential. Während der potentiostatischen Polarisationen wird die Oxidation des Kupfers erzwungen und verläuft weniger pH-abhängig.

Die Abb. 72 zeigt schematisch die elektrochemischen Potentiale (E_0 [V] vs. SCE) der Reaktionen aus der Abb. 71 unter den verwendeten Versuchsbedingungen und in Gegenüberstellung der Potentiale der Cu-Oberfläche, wenn diese ausgehend von $E_{OCP.A}$ bei -0,238 V (pH 1) bzw. -0,187 V (pH 7,4) anodisch polarisiert wird. Es wird gezeigt, dass Cu_2O vorzugsweise bei niedrigen Potentialen und höheren pH-Werten gebildet wird. Insbesondere nach der anodischen Polarisation mit 300 mV und pH 7,4 entspricht das Potential auf der Cu-Oberfläche dem E_0 zur Ausbildung von Cu_2O (Rkt. 2, Abb. 71). Dies wird durch die Ergebnisse aus der Volumenanalyse bestätigt, indem eine kompakte, oxidische Deckschicht nach den

potentiostatischen Polarisationen ermittelt wird. Analog werden in der ICP-MS-Analytik weniger Cu-Ionen gegenüber pH 1 im Elektrolyten festgestellt.

Wie aus den Gleichungen 3 und 4 (Abb. 71) hervorgeht, ist die Bildung von Cu_2O eher zu erwarten als die von CuO. Die Dissoziation von Cu_2O wiederum kann vor allem bei niedrigen pH-Werten erfolgen (Rkt. 5, Abb. 71), sodass die Reaktion zugunsten von Cu^{2+} ausfällt.

Die pH-abhängigen Nebenreaktionen (Rkt. 2-5, Abb. 71) beeinflussen die Polarisationen bei 750 mV weniger signifikant, was mit die MCS-Analytik durch vergleichbare Ladungsmengen nach der Polarisation bei pH 1 und pH 7,4 bestätigt wird. Die Abb. 72 zeigt, dass die anodische Verschiebung des Potentials um 750 mV, ausgehend von $E_{OCP.A}$, deutlich außerhalb der elektrochemischen Potentiale von Cu_2O und CuO liegt.

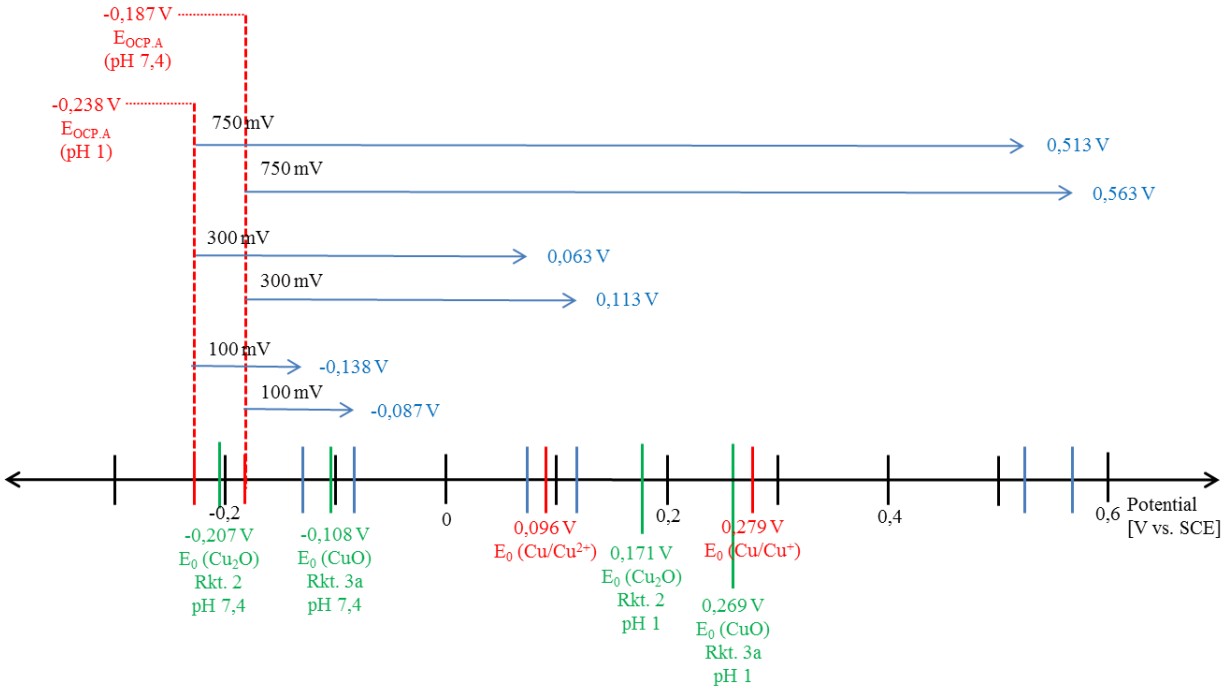


Abb. 72: Übersicht der Potentiale nach anodischer Polarisation der Cu-Oberfläche mit 100, 300 und 750 mV ausgehend von $E_{OCP.A}$ in Gegenüberstellung ausgewählter Standardpotentiale E_0

Es sind außerdem temporäre Produkte wie die Bildung von Cupraten bzw. Cupratanionen denkbar. Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass die Cu-Ionen Verbindungen mit den Bestandteilen des Elektrolyten eingehen und die Bildung von $CuCl_2$ bzw. $Cu(OH)_2$ möglich sind. Da die Reaktionen parallel ablaufen, stellt sich ein Mischpotential ein, das durch die Zusammensetzung der Legierungsoberfläche, die Ionen im Elektrolyten und die anhaftenden unlöslichen Produkte geprägt ist.

Bei den Berechnungen der Volumina bzw. Massenkonzentrationen der auf der Oberfläche anhaftenden Korrosionsprodukte sollte im Falle von Reinstkupfer eine Mischdichte aus Cu, $CuCl_2$, Cu_2O und CuO berücksichtigt werden.

Die Abb. 73 demonstriert mögliche mittlere Massenkonzentration $c_{Alicona}$ auf der Kupferoberfläche in Gegenüberstellung der aus der MCS-Analytik berechneten, theoretischen Massenkonzentration c_{MCS} und der aus der ICP-MS-Untersuchung tatsächlichen Massenkonzentration c_{ICP}.

Die Ergebnisse der Polarisationen mit 100 mV fallen sowohl in der Lösungs- als auch Volumenanalyse sehr unübersichtlich aus. Die ICP-Analytik detektiert geringe Mengen an Cu im Elektrolyten, die die aus der Ladungsmenge Q berechneten Massenkonzentrationen wesentlich übertreffen. Eine Begründung könnte die kaum korrodierte Oberfläche und die damit im Elektrolyten geringe Kupferkonzentration sein, für die die ICP-MS-Analytik mit einer weniger geeigneten Standardkurve assoziiert worden ist. Die EDX-Analyse bestätigt die wenig veränderte Oberfläche mit nicht sichtbarem Messfleck. Die Volumenanalyse erscheint nicht sinnvoll, da durch das ungenügende Abgrenzen des Messflecks ein fehlerhaftes Volumen dargestellt wird.

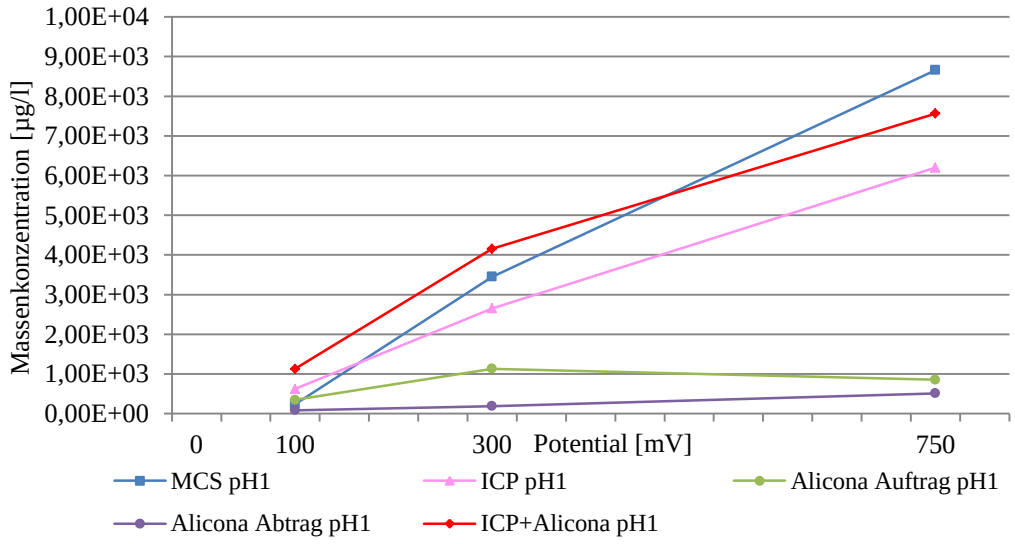
Die Polarisationen mit 300 bzw. 750 mV zeigen, dass $c_{Alicona}$ aus der Volumenanalyse deutlich kleiner ist als die in der Elementaranalyse detektierten Ionen (c_{ICP}) und somit wesentlich mehr Ionen in den Elektrolyten diffundieren als auf der Oberfläche zurückbleiben.

Addiert man $c_{Alicona}$ und c_{ICP} (rote Linie der Abb. 73) liegen die Massenkonzentrationen bei den Polarisationen mit 300 mV etwas oberhalb der berechneten Massenkonzentration aus der MCS-Analytik c_{MCS} (pH 1: 13,14 %, pH 7,4: 13,13 %). Eine Erklärung könnte der überschüssige Elektrolyt sein, der sich nach den Messungen auf der Oberfläche absetzt und mit Bestandteilen der Luft sowie der Legierung Verbindungen eingeht, sodass etwas mehr Volumen oberhalb der definierten Referenzebene berechnet wird.

Bei den Polarisationen mit 750 mV liegen die Massenkonzentration $c_{Alicona} + c_{ICP}$ 6,76 % (pH 1) bzw. 19,35 % (pH 7,4) unterhalb von c_{MCS}. Die anhaftenden Beläge auf der Kupferoberfläche bedecken möglicherweise Korrosionslöcher, sodass unpräzise Volumenmessungen unterhalb der Referenzebene möglich sein können.

Daher ist die Betrachtung des Volumenabtrages bei erheblichen Auflagerungen von unlöslichen Produkten, wie es bei den elektrochemischen Messungen mit Kupfer und den zwei hier untersuchten kupferhaltigen Proben der Fall ist, nur bedingt aussagekräftig.

a) Cu, pH 1



b) Cu, pH 7,4

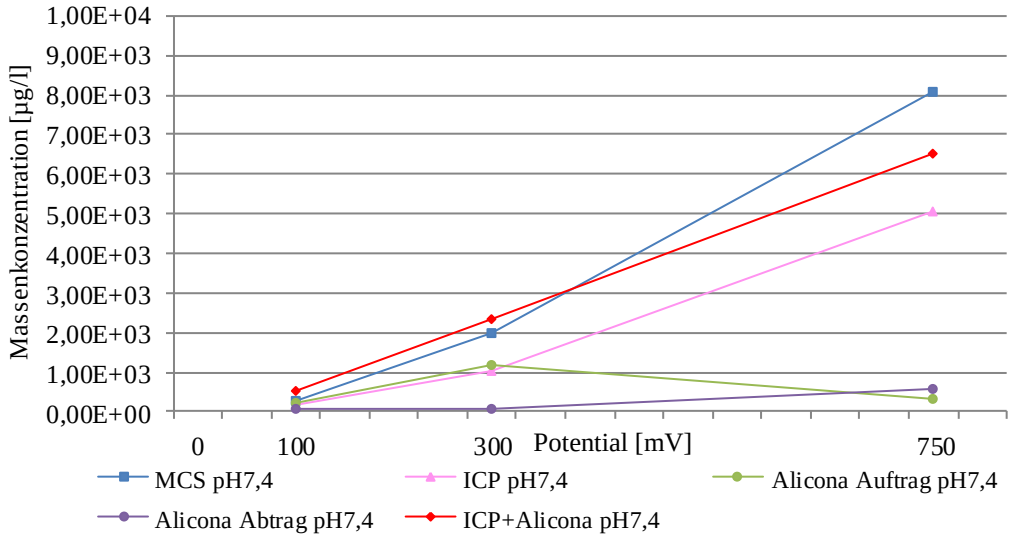


Abb. 73: Gemittelte Massenkonzentrationen aus der Korrosions- (MCS), Lösungs- (ICP-MS) und Volumenanalyse (InfiniteFocus - Alicona) in µg/l am Cu in einer Ringerlösung mit pH 1 (a) und pH 7,4 (b)

7.2.2 KinPalla® und Gaudent S®

Die Untersuchungsergebnisse der elektrochemischen Korrosions-, der Lösungs- und der Oberflächenstrukturanalyse bestätigen, dass es sich bei KinPalla® und Gaudent S® unter den Testbedingungen um sehr korrosionsanfällige Dentallegierungen handelt. Durch die Überprüfung des Rauheitsprofils werden haftende Beläge unlöslicher Korrosionsprodukte festgestellt. Die EDX-Analyse identifiziert im Bereich des Messflecks große Mengen Chlor (Cl) aus dem Elektrolyten. Neben den Bestandteilen der Legierung werden auch Elemente aus der

Luft wie C und O detektiert. Die Bildung von Kupfer-, Silber- und Aluminiumchlorid bzw. Kupfer- und Aluminiumoxid ist wahrscheinlich.

Der korrosionsanfällige Charakter wird bei den in dieser Arbeit analysierten Dentallegierungen und angewandten Untersuchungsbedingungen im Wesentlichen durch die Kupferoxidation geprägt. In der EDX-Analyse konnte bei KinPalla® und Gaudent S® in den Potentialbereichen 300 und 750 mV eine signifikante Abnahme von Kupfer im Bereich des Messflecks nachgewiesen werden (Abb. 49, Abb. 68). Analog zur Abnahme des Cu-Gehalts auf der Oberfläche wird in der Lösungsanalyse sichtbar, dass insbesondere Cu-Ionen während des Korrosionsvorganges freigesetzt worden und in den Elektrolyten diffundiert sind (Abb. 41, Abb. 43, Abb. 60, Abb. 62).

Die Abb. 74 stellt die Massenkonzentrationen der Kupferionen im Elektrolyten gegenüber, die nach den potentiostatischen Polarisationen an den kupferhaltigen Proben in der ICP-MS-Analytik gemessen wurden.

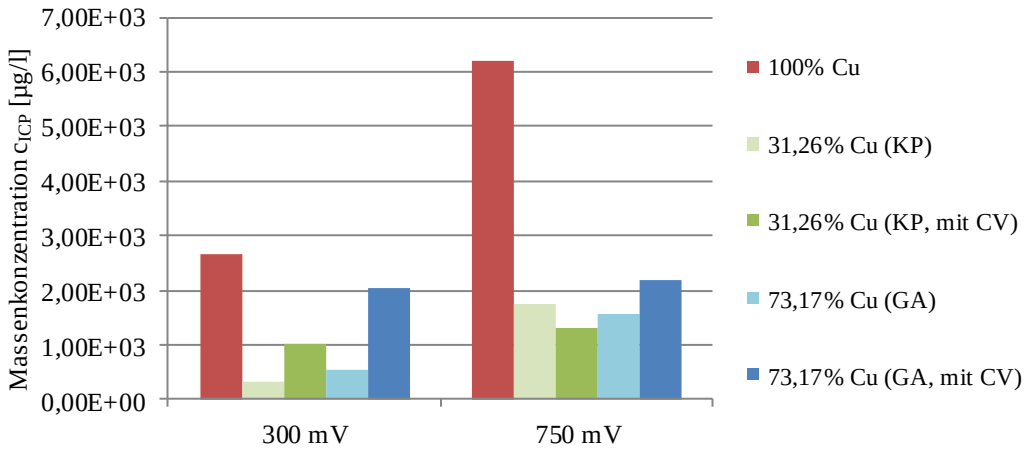


Abb. 74: Gegenüberstellung der mittleren Massenkonzentrationen c_{ICP} des Kupfers im Elektrolyten aus der ICP-MS-Analytik nach den potentiostatischen Polarisationen bei 300 und 750 mV mit und ohne CV

Wie bei der Untersuchung am Kupfer liegt die durch die ICP-MS detektierte tatsächliche Massenkonzentration c_{ICP} aller der in Lösung diffundierten Ionen, unterhalb der berechneten Gesamtmassenkonzentrationen c_{MCS} (siehe Anhang S. 125 ff.), die durch die Ladungsmenge Q_{MCS} aus dem Mini-Cell-System und der elementaren Zusammensetzung der Legierung ermittelt wurde. Dies wird durch die Oberflächenanalyse anhand der anhaftenden Korrosionsprodukte bestätigt.

Es sollte aber beachtet werden, dass die ermittelte Ladungsmenge aus der MCS-Analytik die Gesamtladung aller Ionen ist, die während der potentiostatischen Polarisationen an der

Grenzfläche zwischen Metalloberfläche und dem Elektrolyten bewegt werden. Im Falle von Legierungen sind unterschiedliche Ionen an dem Ladungstransport beteiligt, zwischen denen aus den elektrochemischen Daten nicht differenziert werden kann. Die Ergebnisse bestätigen, dass die verhältnismäßige Zusammensetzung der hier verwendeten Dentallegierungen, KinPalla® und Gaudent S®, bei den Berechnungen zunächst nur als Orientierung dienen kann, wie viele Ionen insgesamt nach den potentiostatischen Polarisationen möglicherweise in den Elektrolyten diffundieren (Abb. 42, Abb. 61). Verschiedene Parameter wie die Art und Anzahl der Legierungspartner sowie der Zustand der Legierungsoberfläche verhindern, dass die Elemente aus der Legierung in ihrer verhältnismäßigen Zusammensetzung 1:1 in Lösung gehen.

Um die Beteiligung eines Elements am Ladungstransport während der potentiostatischen Polarisationen genau zu kalkulieren, ist die Kombination mit einer Lösungs- und Volumenanalyse notwendig. Die verhältnismäßige Zusammensetzung der in Lösung diffundierten Elemente durch die ICP-MS sowie die Bewertung des Volumens und Zusammensetzung der unlöslichen Produkte auf der Oberfläche geben einen Anhaltspunkt, wie stark ein Element insgesamt am Ladungstransport während der Polarisation und damit an der Korrosion beteiligt ist. Für die Vergleichbarkeit mit der Ladung Q_{MCS} aus der MCS-Untersuchung, ist es im Falle der Legierungen sinnvoll, aus den Massenkonzentrationen der ICP-MS-Analytik die Ladungsmengen der einzelnen Elemente Q_{ICP} zu ermitteln (Formel 7.1), um sie als Gesamtladung Q_{Elekt} der korrosionsbedingt von der Oberfläche in den Elektrolyten gelösten Metallionen zusammenzufassen.

$$Q_{ICP} = \frac{c_{ICP} \cdot z \cdot F \cdot m_{Elekt}}{M \cdot \rho_{Elekt} \cdot 10^9} \qquad (7.1)$$

Legende: c_{ICP}: Massenkonzentration aus der ICP-MS- Analyse in µg/l, z: Wertigkeit des Ions, F: Faraday-Konstante= 96485,34 C/mol, m_{Elek}: Masse des Elektrolyten in g, M: Molare Masse in g/mol, ρ_{Elekt}: Dichte des Elektrolyten in g/cm^3,

In der Gegenüberstellung der Gesamtladung Q_{Elekt} und Q_{MCS} zeigt die Abb. 75, dass mit dem Mini-Cell-System anhand der Ladungsmenge Q_{MCS} die korrosionsbedingte Freisetzung von Metallionen während elektrochemischer Korrosionsmessungen abzuschätzen ist.

Unter Berücksichtigung der Analyse der Oberflächenstruktur auf unlösliche Korrosionsprodukte bzw. Korrosionslöcher kann die Ladungsmenge Q_{MCS} bewerten, wie viele Metallionen von der Oberfläche der Prüfkörper korrosionsbedingt frei werden.

Bei den Polarisationen mit 750 mV liegt Q_{Elekt} etwas unterhalb Q_{MCS}. Die Volumenanalyse zeigt, dass Metallionen in Form unlöslicher Korrosionsprodukte auf der Oberfläche zurückbleiben, die

mit der Elementaranalyse nicht detektiert werden. Bei den Messungen mit 300 mV liegt Q_{Elekt} etwas oberhalb von Q_{MCS}. Die Untersuchung der Oberflächenmorphologie verdeutlicht, dass die Polarisationen mit 300 mV zur Bildung von ausgeprägten oxidischen Deckschichten auf der Metalloberfläche führen. Im Kontakt mit dem Elektrolyten und in der Anwesenheit von Chlorid-Ionen können sich kleine Mengen von der Deckschichtoberfläche lösen und in den Elektrolyten diffundieren, was mit dem MCS aufgrund der Dicke der Beläge nicht erfasst wird und die geringfügig größere Ladungsmenge Q_{Elekt} bedingt.

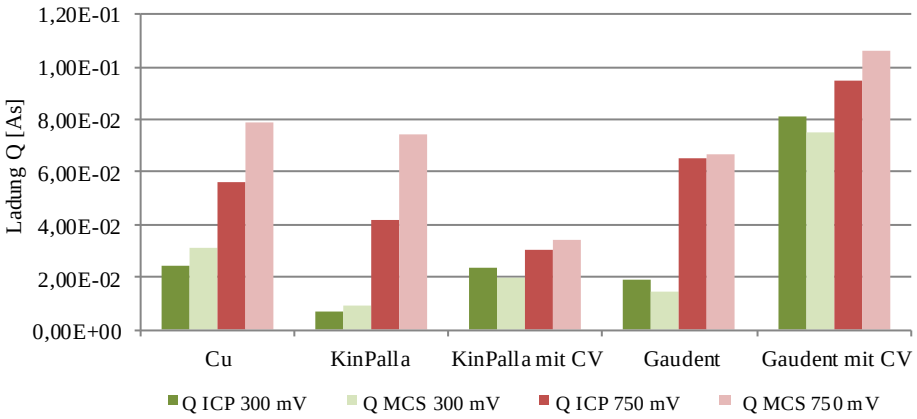


Abb. 75: Gegenüberstellung der mittleren Gesamtladungen Q [As] aus der ICP-MS- und MCS-Analytik nach den potentiostatischen Polarisationen mit und ohne vorherige zyklische Voltammetrie

Anhand der Abb. 76 aus der zyklischen Voltammetrie können Rückschlüsse auf die Korrosionsprozesse gezogen werden. Die größten Veränderungen der Messdaten werden zwischen dem 1. und 2. Zyklus notiert. Zwischen dem 3. und 5. Scan erreichen die Werte ein ähnliches Niveau und bestätigen möglichst fünf Zyklen zur Charakterisierung einer Probe durchzuführen.

Beide Graphen des 1. Zyklus (in der Abb. 76 schwarze Kurve) zeigen ein bei durchschnittlich -0,3 V gelegenes Nullstrompotential E_0. Die Peaks verrücken während der zyklischen Polarisationen bei KinPalla® (5. Zyklus E_0= -0,10 V) stärker in den anodischen Bereich und belegen stabilere Verhältnisse der Legierungsoberfläche als bei Gaudent S® (5. Zyklus E_0= -0,13 V). Dies wird unterstrichen durch die insgesamt kleiner detektierte Stromdichte I_0 von 1,33E-04 A/cm^2. Bei Gaudent S® und Cu wird diese im Mittel bei 4,25E-04 A/cm^2 bzw. 6,12E-04 A/cm^2 registriert.

Analog zu diesen Ergebnissen verhält sich die Korrosionsgeschwindigkeit. Mit zunehmendem Cu-Gehalt der untersuchten Proben steigt v_{corr}. Bei Betrachtung aller Zyklen werden bei den

Proben Werte von durchschnittlich 7,69 mm/a (Cu, pH 1), 2,79 mm/a (Cu, pH 7,4), 2,45 mm/a (KinPalla®) und 4,35 mm/a (Gaudent S®) erreicht, wenn die Prüfkörper den Belastungen von pH 1 ausgesetzt werden.

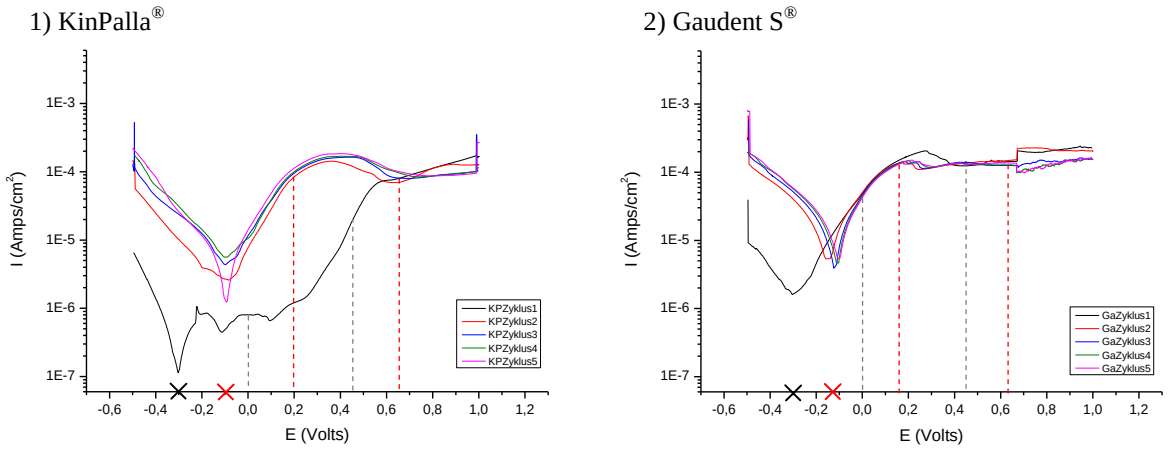


Abb. 76: Mittelwertkurven der Zyklen 1-5 der zyklischen Voltammetrie von KinPalla® (1) und Gaudent S® (2) in einer Ringerlösung mit dem pH-Wert 1

Die Ladungsmengen der potentiostatischen Polarisationen mit 300 und 750 mV unterscheiden sich weniger, wenn eine CV vorangestellt wird. Der Kurvenverlauf des 1. Zyklus zeigt die Vorgänge wie sie vergleichbar mit den potentiostatischen Polarisationen ohne vorherige CV ablaufen. Die Polarisation erfolgt allerdings von einem kathodischer gelegenen Potential gegenüber dem $E_{OCP.A}$, da beim 1. Zyklus die Legierung bereits kathodisch polarisiert und die Oberfläche gereinigt wird. Die Bewertung sollte vom negativeren Ruhepotential ausgehen, da dieses sich nach einer langen Zeit (Stunden) auch von selbst einstellen würde.

Am Beispiel von Gaudent S® (Abb. 76) steigt, ausgehend von dem kathodisch gelegenen E_0 von -0,2999 V, die Stromdichte stetig an, bis ein Potential von ca. 0,25 V erreicht wird. Die Stromdichten nach der anodischen Verschiebung von 300 und 750 mV unterscheiden sich aufgrund des ausgeprägten Anstiegs dementsprechend signifikant und es sind große Unterschiede bei der Betrachtung der Ladungsmengen feststellbar.

Ab dem 2. Zyklus wird ein über einen langen Zeitraum bestehender Alterungsprozess symbolisiert. E_0 des 2. Zyklus liegt deutlich anodischer bei 0,1809 V. Da ab ca. 0,2 bis 0,3 V ein plateauähnlicher Verlauf registriert wird, werden bei der anodischen Polarisation von 300 und 750 mV ähnliche Ladungsmengen im Kontaktbereich zwischen den Elektrolyten und der Metalloberfläche bewegt und weniger unterscheidbare Massenkonzentrationen freier Metallionen im Elektrolyten in der ICP-MS-Analytik festgestellt.

7.3 Weiterführende Fragestellungen und Untersuchungen

Das Mini-Cell-System kann sich neben der Beurteilung des Korrosionsverhaltens dentaler Legierungen an großflächigen Prüfkörpern vor Markteinführung auch in der klinischen Bewertung in der Mundhöhle eingegliederter prothetischer Konstruktionen etablieren.
Zur Untersuchung der individuellen Verträglichkeit einer dentalen Legierung empfiehlt sich eine interdisziplinäre Zusammenarbeit zwischen Zahnarzt, Humanmediziner, Laborant, Zahntechniker und Patient. Ein möglicher Ablauf zur Einschätzung der individuellen Verträglichkeit kann als Empfehlung aus dieser Arbeit abgeleitet werden und ist in der Abb. 77 dargestellt.

Abb. 77: Flowchart zur Bewertung dentaler Legierungen und zur Überprüfung der individuellen Verträglichkeit

Neben den werkstoffkundlichen Analysen sind weitere diagnostische Tests am Patienten sinnvoll. So können allergologische, immunologische und toxikologische Untersuchungen in Korrelation zu der im MCS ermittelten Ladungsmengen bzw. in der ICP-MS detektierten

Massenkonzentration korrosionsbedingt freier Metallionen möglicherweise Kausalitäten aufzeigen und diese als wichtigen Faktor oder Ursache für das Entstehen eines Krankheitsbildes identifizieren. Inwiefern sich ein solcher Ablauf tatsächlich nutzen lässt, gilt es in weiteren Untersuchungen zu überprüfen. Ein vorzeitiger analytischer Nachweis gelöster Kupferionen aus dem Zahnersatzmaterial mithilfe des aus dieser Arbeit entwickelten Protokolls könnte dazu beitragen, den menschlichen Organismus vor der korrosionsbedingten Belastung freier Cu-Ionen zu schützen.

Es wird vorgeschlagen, die Messung aller Elemente am Reinstmetall zu standardisieren, um vergleichbare und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Somit lässt sich das Redoxverhalten des jeweiligen Elements charakterisieren und eine Einschätzung der Menge freier Metallionen nach dem hier vorgeschlagenen Protokoll erhalten, ohne von anderen Legierungskomponenten oder individueller Parameter beeinflusst zu werden. Diese Ergebnisse können mit denen der realen, prothetischen Konstruktionen in Beziehung gesetzt werden.

Bei den elektrochemischen Messungen mit dem Mini-Cell-System können einstellbare Messparameter wie pH-Wert, Temperatur und Elektrolytzusammensetzung individualisiert werden. Somit können in-vitro Untersuchungen den in-vivo Bedingungen angenähert werden.
Mit Schwierigkeiten verbunden erscheint zunächst noch die Untersuchung am festsitzenden Zahnersatz, der klinisch vom Patienten weiterhin getragen werden soll. Abhilfe könnte der Splittertest bieten, der bereits bei der REM- bzw. EDX-Analyse herangezogen wird.

Weiterhin sollten Lösungsvorschläge diskutiert werden, inwiefern es möglich ist die oxidischen Deckschichten und unlöslichen Verbindungen von der Oberfläche der Legierung zu entfernen, sodass Korrosionslöcher unterhalb der Deckschichten dargestellt und alle durch das MCS oxidierten Cu-Ionen in den Elektrolyten für die Lösungsanalyse überführt werden können. Denn die Entfernung der oxidischen Schichten post MCS-Messung mittels Ultraschall erwies sich als unwirksam. Ebenfalls zeigte die Verwendung einer 3,5 oder 12,5 %-igen Ammoniaklösung zur Bildung eines Tetraamminkupfer(III)-sulfat, um die Bildung von Kupferoxid zu unterbinden, nur unzureichende Ergebnisse, was sich vor allem in einem zunehmenden Störverhalten bei der ICP-MS-Analytik niederschlug.

7.4 Fazit

Es ist gelungen, ein Protokoll zu entwickeln, das es erlaubt, die während der elektrochemischen Korrosionsmessungen freigesetzten Metallionen lösungsseitig zu analysieren und für die Interpretation des Korrosionsverhaltens zu nutzen.

Hierbei konnte auf das schon für die Korrosionsstabilitätsbewertung dentaler metallischer Legierungen bewährte Mini-Cell-System zurückgegriffen werden. Durch die Aufzeichnung der Korrosionsströme und der Ladung während der potentiostatischen Polarisationen mithilfe des MCS kann die Menge an freigesetzten Metallionen evaluiert werden. In Kombination mit der massenspektrometrischen Analysemethode ICP-MS werden die Lösungsprodukte im Elektrolyten identifiziert und aus klinischer Sicht eine wichtige Auskunft über die Menge der Metallionen gewonnen, die in das umliegende Gewebe eindringen können.

Bei der Untersuchung am reinen Kupfer kann die Massenkonzentration der im Kontaktbereich zwischen Oberfläche und Elektrolyten bewegten Metallionen direkt über das Faraday-Gesetz berechnet werden. Bei den Legierungen sollten aus den Informationen der ICP-MS die Ladungen der einzelnen Elemente ermittelt werden, um sie den elektrochemischen Ergebnissen gegenüberstellen und differenzierte Aussagen bezüglich des korrosionsbedingten Massenverlusts treffen zu können.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass unter den angewandten Analysebedingungen und im Falle der hier untersuchten kupferhaltigen Dentallegierungen KinPalla® (Ag-Cu-Pd) und Gaudent S® (Cu-Al) Kupfer maßgeblich am Korrosionsprozess beteiligt ist und große Mengen im Elektrolyten sowie auf der Oberfläche in Form unlöslicher Verbindungen detektierbar sind. Durch die licht- und elektronenmikroskopische Oberflächenanalyse erhält man Informationen hinsichtlich der Zusammensetzung der an der Oberfläche haftenden Korrosionsprodukte.

Es empfiehlt sich die zyklische Voltammetrie den potentiostatischen Polarisationen voranzustellen, um einen einheitlichen Ausgangszustand auf der Legierungsoberfläche zu schaffen und Inhomogenitäten aufzudecken. Außerdem werden durch die zyklische Voltammetrie wichtige Parameter bereitgestellt, um die Legierung hinsichtlich ihrer Korrosionsstabilität charakterisieren zu können.

Die Betrachtung aller Daten aus den verschiedenen, in dieser Arbeit durchgeführten Analysen (Korrosions-, Lösungs- und Oberflächenanalytik) liefert eine eingehende Einschätzung der Korrosionsbeständigkeit von Kupfer und den hier untersuchten kupferhaltigen Dentallegierungen.

8 Zusammenfassung

Die Anwendung kupferhaltiger Dentallegierungen ist kritisch zu betrachten, denn sie geben nachweislich korrosionsbedingt freie Cu-Ionen in die Mundhöhle ab [8-13]. Trotz zahlreicher Untersuchungen dentaler Legierungen hinsichtlich ihrer Korrosionsstabilität stehen Krankheitsbilder in Korrelation mit korrosiven Erscheinungen [1, 13, 22-24], die auf der Oberfläche der inserierten Kronen, Brücken oder Prothesen deutlich werden. Die Voraussetzungen in der Mundhöhle verändern die Oberfläche einer Legierung mit der Zeit und veranlassen, dass die Korrosionsbeständigkeit eines Zahnersatzes differenziert betrachtet werden muss.

Ziel der vorliegenden Untersuchung war es, ein Protokoll zur Bewertung der Korrosionsstabilität hinsichtlich der korrosionsbedingten Freisetzung von Cu-Ionen während elektrochemischer Korrosionsmessungen am Beispiel von reinem Kupfer und zwei kupferhaltigen Dentallegierungen zu evaluieren. Dazu sollte verifiziert werden, ob sich das Mini-Cell-System (MCS) zur Beurteilung des korrosionsbedingten Massenverlusts eignet. Kombiniert wurde diese Methode mit einer Lösungsanalytik in Form einer ICP-MS (engl.: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), die mithilfe einer Elementaranalyse des in der elektrochemischen Analyse verwendeten Elektrolyten die tatsächliche Menge der in Lösung diffundierten Korrosionsprodukte identifizierte. Zudem wurde eine Analyse der Oberflächenstruktur zur Beurteilung möglicher Korrosionsauflagerungen und -löcher herangezogen.

Die Ergebnisse geben Auskunft über die elektrochemische Stabilität des Kupfers und der hier untersuchten kupferhaltigen Legierungen KinPalla® (Ag-Cu-Pd-Legierung) und Gaudent S® (Cu-Al-Legierung). Mithilfe des MCS können sehr kleine Messflächen an einem Probekörper erfasst werden, was einen Einsatz auf realen, dentalen Konstruktionen möglich macht. Durch die zyklischen Untersuchungen können Aussagen über die an der Oberfläche ablaufenden Reaktionen im Falle korrosiver Belastungen in Abhängigkeit von der Zeit getroffen und so unter dem Gesichtspunkt des Alterungsverhaltens der Legierung beurteilt werden. Die potentiostatischen Polarisationen simulieren Korrosionen auf der Metalloberfläche in Analogie zu möglichen Polarisationen im Mund.

Bei der Untersuchung an Reinstkupfer konnte die theoretische Massenkonzentration der im Kontaktbereich zwischen Metalloberfläche und Elektrolyten bewegten Metallionen direkt über das Faraday-Gesetz und der Ladungsmenge Q aus den potentiostatischen Polarisationen ermittelt werden. Die Ergebnisse zeigen, dass sich unter den angewandten Untersuchungsbedingungen

große Mengen Cu-Ionen korrosionsbedingt während der elektrochemischen Messungen von der Oberfläche der Proben lösen. Die Konzentration der von der Oberfläche in den Elektrolyten diffundierten Metallionen, bestimmt durch die ICP-MS, lag unterhalb der durch das MCS berechneten Massenkonzentration. Die Analyse der Oberflächenstruktur detektierte unlösliche Korrosionsprodukte auf der Oberfläche des Kupfers sowie der kupferhaltigen Legierungen.

Bei den Legierungen sind unterschiedliche Ionen an dem Ladungstransport beteiligt, zwischen denen das MCS nicht differenzieren kann. Es empfiehlt sich aus den Informationen der ICP-MS-Analytik die Ladungen der einzelnen Elemente im Elektrolyten zu ermitteln, um das prozentuale Verhältnis der Beteiligung eines Elements am Korrosionsprozess aufzuschlüsseln und genaue Interpretationen hinsichtlich des korrosionsbedingten Massenverlusts zu ermöglichen. In Kombination mit dem InfiniteFocus (Alicona) und der EDX-Analyse konnten quantitative und qualitative Aussagen über die an der Oberfläche haftenden Korrosionsprodukte getroffen werden.

Mithilfe des entwickelten Protokolls und durch die Kombination elektrochemischer, lösungs- und oberflächenanalytischer Messmethoden kann der korrosionsbedingte Massenverlust bewertet werden. Die Betrachtung aller Daten aus den unterschiedlichen Analysen liefert eine umfassende Einschätzung der untersuchten Proben bezüglich ihrer Korrosionsbeständigkeit.

9 Literaturverzeichnis

1. Wataha JC. Biocompatibility of dental casting alloys: a review. J Prosthet Dent. 2000;83(2):223-34.
2. Wirz J, Jäger K, Schmidli F. Klinische Material- und Werkstoffkunde. 1st ed. Berlin: Quintessenz Verlags-GmbH; 1993:66-7,111-9.
3. Syverud M, Dahl JE, Hero H, Morisbak E. Corrosion and biocompatibility testing of palladium alloy castings. Dent Mater. 2001;17(1):7-13.
4. Joska L, Poddana M, Leitner J. Corrosion behavior of palladium-silver-copper alloys in model saliva. Dent Mater. 2008;24(8):1009-16.
5. Ntasi A, Al Jabbari Y, Mueller WD, Eliades G, Zinelis S. Metallurgical and electrochemical characterization of contemporary silver-based soldering alloys. Angle Orthod. 2014;84(3):508-15.
6. Marxkors R, Meiners H, Geis-Gerstorfer J. Taschenbuch der zahnärztlichen Werkstoffkunde. 6th ed. Köln: Deutscher Zahnärzte Verlag; 2008:241-9,51-89,97.
7. Hellwig E, Klimek J, Attin T. Einführung in die Zahnerhaltung. 5th ed. Köln: Deutscher Zahnärzte Verlag; 2009:249-72.
8. 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;23(A3 Suppl):349-61.
9. Lopez-Alias JF, Martinez-Gomis J, Anglada JM, Peraire M. Ion release from dental casting alloys as assessed by a continuous flow system: Nutritional and toxicological implications. Dent Mater. 2006;22(9):832-7.
10. Mikulewicz M, Chojnacka K, Wozniak B, Downarowicz P. Release of metal ions from orthodontic appliances: an in vitro study. Biol Trace Elem Res. 2012;146(2):272-80.
11. Garhammer P, Schmalz G, Hiller KA, Reitinger T. Metal content of biopsies adjacent to dental cast alloys. Clin Oral Investig. 2003;7(2):92-7.
12. Wataha JC, Nelson SK, Lockwood PE. Elemental release from dental casting alloys into biological media with and without protein. Dent Mater. 2001;17(5):409-14.
13. Bumgardner JD, Lucas LC, Alverson MW, Jr., Tilden AB. Effects of copper-based dental casting alloys on two lymphocyte cell lines and the secretion of interleukin 2 and IgG. Dent Mater. 1993;9(2):85-90.
14. Brewer GJ. Risks of copper and iron toxicity during aging in humans. Chem Res Toxicol. 2010;23(2):319-26.
15. Gaggelli E, Kozlowski H, Valensin D, Valensin G. Copper homeostasis and neurodegenerative disorders (Alzheimer's, prion, and Parkinson's diseases and amyotrophic lateral sclerosis). Chem Rev. 2006;106(6):1995-2044.
16. Puig S, Thiele DJ. Molecular mechanisms of copper uptake and distribution. Curr Opin Chem Biol. 2002;6(2):171-80.
17. Jomova K, Valko M. Advances in metal-induced oxidative stress and human disease. Toxicology. 2011;283(2-3):65-87.
18. Sutherland DE, Stillman MJ. The "magic numbers" of metallothionein. Metallomics. 2011;3(5):444-63.
19. Wang Y, Hodgkinson V, Zhu S, Weisman GA, Petris MJ. Advances in the understanding of mammalian copper transporters. Advances in nutrition (Bethesda, Md). 2011;2(2):129-37.
20. Nakano E, Williamson MP, Williams NH, Powers HJ. Copper-mediated LDL oxidation by homocysteine and related compounds depends largely on copper ligation. Biochim Biophys Acta. 2004;1688(1):33-42.
21. Drews A, Baehr Vv, Höhne L, Müller W-D. Kupfer (Cu) - Freisetzung aus Dentallegierungen und ihre möglichen gesundheitlichen Auswirkungen Umwelt Medizin Gesellschaft. 2014;27(3):208-14.

22. Geurtsen W. Biocompatibility of dental casting alloys. Crit Rev Oral Biol Med. 2002;13(1):71-84.
23. Lindh U, Carlmark B, Gronquist SO, Lindvall A. Metal exposure from amalgam alters the distribution of trace elements in blood cells and plasma. Clin Chem Lab Med. 2001;39(2):134-42.
24. Waddington RJ, Moseley R, Embery G. Reactive oxygen species: a potential role in the pathogenesis of periodontal diseases. Oral Dis. 2000;6(3):138-51.
25. Müller W-D. Elektrochemische Charakterisierung metallischer Biomaterialien mit Hilfe des Mini-Cell-Systems, Habilitationsschrift. Charité Universitätsmedizin Berlin; 2008.
26. Morrier JJ, Suchett-Kaye G, Nguyen D, Rocca JP, Blanc-Benon J, Barsotti O. Antimicrobial activity of amalgams, alloys and their elements and phases. Dent Mater. 1998;14(2):150-7.
27. Ferraris S, Spriano S. Antibacterial titanium surfaces for medical implants. Mater Sci Eng C Mater Biol Appl. 2016;61:965-78.
28. Zukunft D. Allgemeine Metallkunde. 3rd ed. Barth Leipzig: Johann Ambrosius Bart Leipzig; 1985:98-9.
29. Maschinski G. Lexikon Zahnmedizin. Zahntechnik. 1st ed. München: Elsevier GmbH, Imprint Urban & Fischer Verlag; 2000.
30. Al-Nawas B, Bößmann K, Krigar D, Kullmann W, Pfeiffer P, Schäfer E, et al. Das Dental Vademekum. In: BZÄK, KZBV, editors. 10th ed. Köln: Deutscher Zahnärzte Verlag; 2009/2010:721-921.
31. Eichner K, Kappert HF. Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, Bd.1: Grundlagen und Verarbeitung. 8th ed. Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag KG; 2005:89-118.
32. Kappert HF. Palladiumlegierungen. Wissenschaftliche Stellungnahme DGZMK. 2000.
33. Lovell MA, Robertson JD, Teesdale WJ, Campbell JL, Markesbery WR. Copper, iron and zinc in Alzheimer's disease senile plaques. J Neurol Sci. 1998;158(1):47-52.
34. Mercer JF. The molecular basis of copper-transport diseases. Trends Mol Med. 2001;7(2):64-9.
35. Dziedo B. Vergleichbare Bewertung der Korrosionseigenschaft dentaler Legierungen mit Hilfe eines neuen Messprotokolls für elektrochemische Untersuchungen, Dissertation. Charité – Universitätsmedizin Berlin; 2015.
36. Grundig M. Vergleichende elektrochemische Untersuchungen zur Korrosionsstabilität dentaler Legierungen an Proben eines ISO: Round Robin Tests, Dissertation. Charité – Universitätsmedizin Berlin; 2013.
37. Linnemann M, Kühl M. Biochemie für Mediziner. 7th ed. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag; 2005:313-21,700-2.
38. Hofmann E. Medizinische Biochemie systematisch. 4th ed. Bremen: Uni Med; 2006:815-17.
39. Zheng W, Monnot AD. Regulation of brain iron and copper homeostasis by brain barrier systems: implication in neurodegenerative diseases. Pharmacol Ther. 2012;133(2):177-88.
40. Löffler G, Petrides P, Heinrich P. Biochemie und Pathobiochemie. 8th ed. Heidelberg: Springer Medizin Verlag; 2007:667-71.
41. Uauy R, Olivares M, Gonzalez M. Essentiality of copper in humans. Am J Clin Nutr. 1998;67(5 Suppl):952S-9S.
42. Rassow J, Hauser K, Netzker R, Deutzmann R. Biochemie Duale Reihe. 4th ed. Stuttgart: Georg Thieme Verlag KG; 2016:328-9.
43. Prohaska JR, Broderius M. Plasma peptidylglycine alpha-amidating monooxygenase (PAM) and ceruloplasmin are affected by age and copper status in rats and mice. Comp Biochem Physiol B Biochem Mol Biol. 2006;143(3):360-6.
44. Briese V, Bolz M, Reimer T. Krankheiten in der Schwangerschaft: Handbuch der Diagnosen von A bis Z. 2nd ed. Berlin: De Gruyter; 2015:250-1.
45. Biesalski HK, Beschoff SC, Puchstein C. Ernährungsmedizin. Nach dem Curriculum Ernährungsmedizin der Bundeszahnärztekammer und der DGE. 4th ed. Stuttgart: Georg Thieme Verlag KG; 2010:212.

46. Rehner G, Daniel H. Biochemie der Ernährung. 3rd ed. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag; 2010:258-64.
47. Vohr H-W. Toxikologie – Band 2: Toxikologie der Stoffe. 1st ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KgaA; 2010:19-20.
48. Arredondo M, Munoz P, Mura CV, Nunez MT. DMT1, a physiologically relevant apical Cu1+ transporter of intestinal cells. Am J Physiol Cell Physiol. 2003;284(6):C1525-30.
49. Nyasae L, Bustos R, Braiterman L, Eipper B, Hubbard A. Dynamics of endogenous ATP7A (Menkes protein) in intestinal epithelial cells: copper-dependent redistribution between two intracellular sites. Am J Physiol Gastrointest Liver Physiol. 2007;292(4):G1181-94.
50. Gray LW, Kidane TZ, Nguyen A, Akagi S, Petrasek K, Chu YL, et al. Copper proteins and ferroxidases in human plasma and that of wild-type and ceruloplasmin knockout mice. Biochem J. 2009;419(1):237-45.
51. Ohgami RS, Campagna DR, McDonald A, Fleming MD. The Steap proteins are metalloreductases. Blood. 2006;108(4):1388-94.
52. La Fontaine S, Mercer JF. Trafficking of the copper-ATPases, ATP7A and ATP7B: role in copper homeostasis. Arch Biochem Biophys. 2007;463(2):149-67.
53. Wyman S, Simpson RJ, McKie AT, Sharp PA. Dcytb (Cybrd1) functions as both a ferric and a cupric reductase in vitro. FEBS Lett. 2008;582(13):1901-6.
54. Gillham B, Papachristodoulon DK, Thomas JH. Will's Biochemical Basis of Medicine. 3rd ed. Oxford England: Butterworth-Heinemann; 1997:359.
55. Prohaska JR. Role of copper transporters in copper homeostasis. Am J Clin Nutr. 2008;88(3):826S-9S.
56. Sharp P. The molecular basis of copper and iron interactions. Proc Nutr Soc. 2004;63(4):563-9.
57. Wee NK, Weinstein DC, Fraser ST, Assinder SJ. The mammalian copper transporters CTR1 and CTR2 and their roles in development and disease. Int J Biochem Cell Biol. 2013;45(5):960-3.
58. Andreini C, Banci L, Bertini I, Rosato A. Occurrence of copper proteins through the three domains of life: a bioinformatic approach. J Proteome Res. 2008;7(1):209-16.
59. Berg J, Stryer L, Tymoczko J. Stryer Biochemie. 7th ed. Berlin Heidelberg: Springer Spektrum; 2014:545-6.
60. Pauly PC, Harris DA. Copper stimulates endocytosis of the prion protein. J Biol Chem. 1998;273(50):33107-10.
61. Brown DR. Copper and prion diseases. Biochem Soc Trans. 2002;30(4):742-5.
62. Meyer LA, Durley AP, Prohaska JR, Harris ZL. Copper transport and metabolism are normal in aceruloplasminemic mice. J Biol Chem. 2001;276(39):36857-61.
63. Eid C, Hemadi M, Ha-Duong NT, El Hage Chahine JM. Iron uptake and transfer from ceruloplasmin to transferrin. Biochim Biophys Acta. 2014;1840(6):1771-81.
64. Railey AM, Micheli TL, Wanschura PB, Flinn JM. Alterations in fear response and spatial memory in pre- and post-natal zinc supplemented rats: remediation by copper. Physiology & behavior. 2010;100(2):95-100.
65. von Baehr V, Huesker K. Laboratory diagnostics of metal exposure and individual intolerance reactions to dental restorative materials. Umwelt Medizin Gesellschaft (UMG). 2013;26(4):276-82.
66. Reichl F-X, Mohr K, Hein L, Hickel R. Atlas der Pharmakologie und Toxikologie für Zahnmediziner. 2nd ed. Stuttgart: Georg Thieme Verlag; 2014:244-5,324.
67. Buchner A. Amalgam tattoo (amalgam pigmentation) of the oral mucosa: clinical manifestations, diagnosis and treatment. Refuat Hapeh Vehashinayim. 2004;21(3):25-8, 92.
68. Joska L, Venclikova Z, Poddana M, Benada O. The mechanism of gingiva metallic pigmentations formation. Clin Oral Investig. 2009;13(1):1-7.
69. Schmalz G, Arenholt-Bindstev D. Biokompatibilität zahnärztlicher Werkstoffe. 1st ed. München: Elsevier GmbH, Imprint Urban & Fischer Verlag; 2005:33-6,76,212.

70. Elshahawy WM, Watanabe I, Kramer P. In vitro cytotoxicity evaluation of elemental ions released from different prosthodontic materials. Dent Mater. 2009;25(12):1551-5.
71. de Souza AP, Gerlach RF, Line SR. Inhibition of human gingival gelatinases (MMP-2 and MMP-9) by metal salts. Dent Mater. 2000;16(2):103-8.
72. Inovay J, Banoczy J. The Role of Electrical Potential Differences in the Etiology of Chronic Diseases of the Oral Mucosa. J D Res. 1961;40(5):884-90.
73. Banoczy J, Roed-Petersen B, Pindborg JJ, Inovay J. Clinical and histologic studies on electrogalvanically induced oral white lesions. Oral Surg Oral Med Oral Pathol. 1979;48(4):319-23.
74. Mastalier O. Ganzheitliche Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde - Regulations- und Komplementärmethoden. 1st ed. München, Wien, Baltimore: Urban und Schwarzenberg; 1996:297.
75. Frisk P, Lindvall A, Hudecek R, Lindh U. Decrease of trace elements in erythrocytes and plasma after removal of dental amalgam and other metal alloys. Biol Trace Elem Res. 2006;113(3):247-59.
76. Caspary WF, Leuschner U, Zeuzem S. Therapie von Leber- und Gallenkrankheiten. 2nd ed. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag; 2001:91-100.
77. Radlanski RM. Curriculum orale Struktur- und Entwicklungsbiologie. 1st ed. Berlin: Quintessenz Verlags-GmbH; 2011.
78. Guo Y, Smith K, Lee J, Thiele DJ, Petris MJ. Identification of methionine-rich clusters that regulate copper-stimulated endocytosis of the human Ctr1 copper transporter. J Biol Chem. 2004;279(17):17428-33.
79. Harris ED. Cellular copper transport and metabolism. Annu Rev Nutr. 2000;20:291-310.
80. Sutherland DE, Willans MJ, Stillman MJ. Single domain metallothioneins: supermetalation of human MT 1a. J Am Chem Soc. 2012;134(6):3290-9.
81. Murray RK, Granner DK. Harpers's Biochemistry. 23rd ed. Norwalk, Conn.: Appleton & Lange, a Publishing Division of Prentice-Hall; 1993:713.
82. Dameron CT, Harrison MD. Mechanisms for protection against copper toxicity. Am J Clin Nutr. 1998;67(5 Suppl):1091S-7S.
83. Andrews GK. Regulation of metallothionein gene expression by oxidative stress and metal ions. Biochem Pharmacol. 2000;59(1):95-104.
84. Elstner EF. Der Sauerstoff. Biochemie, Biologie, Medizin. Mannheim/Wien/Zürich: BI-Wissenschaftsverlag; 1990:297-8.
85. Roelofsen H, Wolters H, Van Luyn MJ, Miura N, Kuipers F, Vonk RJ. Copper-induced apical trafficking of ATP7B in polarized hepatoma cells provides a mechanism for biliary copper excretion. Gastroenterology. 2000;119(3):782-93.
86. Materia S, Cater MA, Klomp LW, Mercer JF, La Fontaine S. Clusterin and COMMD1 independently regulate degradation of the mammalian copper ATPases ATP7A and ATP7B. J Biol Chem. 2012;287(4):2485-99.
87. Müller W-D. Zum Stellenwert der Korrosion bei metallhaltigem Zahnersatz. umwelt medizin gesellschaft. 2013;26(4):252-6.
88. Reitemeier B, Schwenzer N, Ehrenfeld M. Einführung in die Zahnmedizin. 1st ed. Stuttgart: Georg Thieme Verlag KG; 2006:239.
89. Kappert HF, Ulbrich J, Glass P, Huber H, Neumuller H. [Determining the threshold level for sensibility responses to galvanic potentials in the oral cavity]. Dtsch Zahnarztl Z. 1989;44(1):50-2.
90. Dreyer Jorgensen K. Prüfungsergebnisse zahnärztlicher Gussverfahren. Deutsche zahnarztliche Zeitschrift. 1958;7(2):461-9.
91. Donath K, Roth K. Histologisch-morphometrische Studie zur Bestimmung des zervikalen Randschlusses von Einzel- und Pfeilerkronen. Z Stomatol. 1987;84:53-73.
92. Spiekermann H. The marginal fit of crowns and bridges. Deutsche zahnarztliche Zeitschrift. 1986;Oct;41(10):1015-9.

93. Schwickerath H. [Marginal cleft and solubility]. Dtsch Zahnarztl Z. 1979;34(9):664-9.
94. Bargel H-J. Werkstoffkunde. 11th ed. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 2012:74-5.
95. Seidel WW, Hahn F. Werkstofftechnik: Werkstoffe - Eigenschaften - Prüfung - Anwendung. 9th ed. München: Carl Hanser Verlag; 2012:284-7.
96. Müller W-D. Korrosion als Folge einer falschen Verarbeitung, Vortrag, 5. Jahrestagung der DEGUZ, 8.9/6.2013. Frankenthal 2013.
97. DIN EN ISO 10271:2011. Zahnheilkunde - Korrosionsprüfverfahren für metallische Werkstoffe.2011.
98. Hertel M. Elektrochemische Charakterisierung von Stents mit Hilfe des adaptierten Mini-Cell- Systems (MCS), Dissertation. Charité- Universitätsmedizin Berlin; 2012.
99. Institut für Medizinische Diagnostik Berlin-Potsdam. Web Page. Special areas of competence > A-Z > Dentistry > Toxic loading by metals, 2017. (Accessed July 7th, 2017, at http://www.imd-berlin.de/en/special-areas-of-competence/dentistry/toxic-loading-by-metals.html)
100. Moisel M. Elektrochemische Charakterisierung von Amalgamen und Galliumlegierung mit Hilfe des Mini-Cell-Systems, Dissertation. Charité – Universitätsmedizin Berlin; 2002.
101. Chen Z. The Open-Circuit Potential of a Polarizable and Reactive Electrode. In: Davenport AJ, editor. Corrosion (General). NJ, USA: The Electrochemical Society; 2008:1-15.
102. Jones DA. Principles and Prevention of Corrosion. 2nd ed. Upper Saddle River, NJ, USA: Prentice Hall; 1996:125.
103. Schmidt VM. Elektrochemische Verfahrenstechnik: Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung. 1st ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2003:126-8.
104. Wang J. Analytical Electrochemistry. 3rd ed. New York: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2006:29-42.
105. Nölte J. ICP - Emissionsspektrometrie für Praktiker. 1st ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2002:3-7.
106. Krause P. Entwicklung von Anwendungsmöglichkeiten der ICP-MS und der Laser-ICP-MS in der Umweltanalytik, Dissertation. Hamburg: Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Abt. Angewandte Analytik; 1993.
107. Alicona Imaging GmbH. Download technische Poster, 2015. (Accessed July 22nd, 2015 at http://www.google.de/url?url=http://www.alicona.com/home/fileadmin/alicona/sidebar_left/InfiniteFocus_TechnischesPoster_D.pdf&rct=j&frm=1&q=&esrc=s&sa=U&ved=0CDcQFjAEahUKEwjF9e6CgOrHAhXJvxQKHVWWC-k&sig2=IuX6n4sLMMsRQxyQmVjIRQ&usg=AFQjCNH0U8BH_VP2eIT7LUUMlKJBYFx2sA)
108. Sepeur S, Laryea N, Goedicke S, Groß F. Nanotechnologie. Grundlagen und Anwendung. 1st ed. Hannover: Vincentz Network GmbH -& Co. KG.; 2008:67-8.
109. Eggert F. Standardfreie Elektronenstrahl-Mikroanalyse mit dem EDX im Rasterelektronenmikroskop. 1st ed. Norderstedt: Books on Demand GmbH; 2005:7.
110. Pourbaix M. Atlas d'equilibres electrochimiquesed. Paris: Gauthier-Villars; 1963.

10 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Übersicht des Kupferhaushalts im menschlichen Organismus 6

Abb. 2: Amalgamtätowierung eines Patienten unterhalb des Brückengliedes Regio 26 9

Abb. 3: Schematische Darstellung möglicher Diffusionswege von Korrosionsprodukten am und im Zahn (s. Pfeile) 11

Abb. 4: Schematische Darstellung der Reaktionen einer Spaltkorrosion am Kronenrand 14

Abb. 5: Protokoll des Versuchsablaufs mit schematischer Darstellung der Korrosions- (1), Lösungs- (2), Volumen- (3) und EDX-Analyse (4) am Beispiel des Kupferplättchens zur Bestimmung der Massenkonzentrationen c_{MCS} (1), c_{ICP} (2) und $c_{Alicona}$ (3) in µg/l 20

Abb. 6: Schematische Darstellung der Funktionsweise des Mini-Cell-Systems nach Müller (2008) [25] 22

Abb. 7: Schematische Darstellung des Aufbaus der Minizelle 23

Abb. 8: Übersicht des Messplatzes der elektrochemischen Messung mit dem MCS 23

Abb. 9. Rasterung auf dem Cu-Plättchen mit nummerischer Bezeichnung der Messpositionen 26

Abb. 10: Übersicht des Arbeitsplatzes für die Lösungsanalyse mit dem iCAP Qc ICP-MS 34

Abb. 11: Übersicht des Arbeitsplatzes für die Volumenmessung mit dem InfiniteFocus (Alicona) 35

Abb. 12: Übersicht des Messplatzes für die EDX-Analyse am Rasterelektronenmikroskop 36

Abb. 13: Ergebnisse des $E_{OCP.A}$ [V] vs. SCE am Cu 38

Abb. 14: Verlauf der $E_{OCP.A}$-Zeit-Kurve ($E_{OCP.A}$ [V] vs. SCE) am Cu bei pH 1 (a) und pH 7,4 (b) 38

Abb. 15: $E_{OCP.E.1}$ (a) und $E_{OCP.E.2}$ (b) [V] vs. SCE am Cu in potential- und pH-abhängiger Darstellung 39

Abb. 16: Verlauf der $E_{OCP.E}$ -Zeit-Kurve ($E_{OCP.E}$ [V] vs. SCE) am Cu bei pH 1 (a) und pH 7,4 (b) 40

Abb. 17: pH-abhängige Gegenüberstellung der berechneten Cu-Massenkonzentrationen c_{MCS} 41

Abb. 18: Potentialabhängigkeit im I-t- (a) und Q-t-Diagramm (b) der potentiostatischen Messungen am Cu und pH 1 (rot: 750 mV; grün: 300 mV; lila: 100 mV) 41

Abb. 19: Potentialabhängigkeit im I-t- (a) und Q-t-Diagramm (b) der potentiostatischen Messungen am Cu und pH 7,4 (hellgrün: 750 mV; blau: 300 mV; schwarz: 100 mV) 41

Abb. 20: pH-Vergleich im I-t- (a) und Q-t-Diagramm (b) der potentiostatischen Polarisation am Cu bei 100 mV 42

Abb. 21: Darstellung der ersten 200 sec der potentiostatischen Polarisation am Cu bei 100 mV 42

Abb. 22: pH-Vergleich im I-t- (a) und Q-t-Diagramm (b) der potentiostatischen Polarisation am Cu bei 300 mV 43

Abb. 23: Darstellung der ersten 200 sec der potentiostatischen Polarisation am Cu bei 300 mV 44

Abb. 24: pH-Vergleich im I-t- (a) und Q-t-Diagramm (b) der potentiostatischen Polarisation am Cu bei 750 mV 45

Abb. 25: Darstellung der ersten 300 sec der potentiostatischen Polarisation am Cu bei 750 mV 45

Abb. 26: Voltammogramme in halblogarithmischer Darstellung aller 5 Zyklen der CV am Cu 46

Abb. 27: Potential- und pH-abhängige Darstellung der Massenkonzentrationen c_{ICP} aus der ICP-MS-Elementaranalyse des Elektrolyten nach den Polarisationen am Cu 47

Abb. 28: pH-abhängige Darstellung der mittleren Cu-Massenkonzentration aus der MCS- und ICP-MS-Analyse bei pH 1 und pH 7,4 48

Abb. 29: Zusammensetzung der unlöslichen Produkte auf der Cu-Oberfläche nach der potentiostatischen Polarisation mit 300 mV und pH 1 (Hypermap, 60fache Vergrößerung, Cu: rot, Cl: türkis, Na: pink) 52

Abb. 30: Rückstreuelektronenbild des Messflecks auf der Kupferoberfläche nach der potentiostatischen Polarisation mit 750 mV und pH 1 53

Abb. 31: Vergrößerung (a) der in Abb. 29 markierten Hypermap mit bildhafter Darstellung der Menge des jeweiligen Elements (Chlor (b) und Kupfer (c)) im Bereich (*) und außerhalb des Messflecks (+) 53

Abb. 32: Verlauf der $E_{OCP.A}$ (a)- und $E_{OCP.E}$ (b)-Zeit-Kurve (E_{OCP} [V] vs. SCE) nach der potentiostatischen Polarisation mit 300 (grün) und 750 mV (rot) am KinPalla® 55

Abb. 33: Verlauf der $E_{OCP.A}$-Zeit-Kurve (a)-, der $E_{OCP.Z}$-Zeit-Kurve (b) nach der zyklischen Voltammetrie und der $E_{OCP.E}$-Zeit-Kurve (c) nach den potentiostatischen Polarisationen mit 300 (grün) und 750 mV (rot) am KinPalla® (E_{OCP} [V] vs. SCE) 56

Abb. 34: Potentialabhängigkeit im I-t- (a) und Q-t-Diagramm (b) der potentiostatischen Messungen am KinPalla® bei einer Polarisation mit 300 mV (grün) bzw. 750 mV (rot) 58

Abb. 35: Darstellung der ersten 200 sec der potentiostatischen Polarisationen am KinPalla® 59

Abb. 36: Potentialabhängigkeit im I-t- (a) und Q-t-Diagramm (b) der potentiostatischen Messungen am KinPalla® bei einer Polarisation mit 300 mV (grün) bzw. 750 mV (rot) und vorheriger CV 60

Abb. 37: Darstellung der ersten 200 sec der potentiostatischen Polarisationen und vorheriger CV am KinPalla® 60

Abb. 38: Gegenüberstellung der durchschnittlichen Ladungen [As] am KinPalla® mit und ohne vorherige CV 61

Abb. 39: Geglättete Messkurven der Einzelzyklen am KinPalla® [Ringerlösung, pH 1] 63

Abb. 40: Mittelwertkurven und Boxplots vom Nullstrompotential E_0 (a), der Nullstromdichte I_0 (b) und der Korrosionsrate v_{corr} (c) der zyklischen Messungen am KinPalla® [Ringerlösung, pH 1] 64

Abb. 41: Ergebnisse der ICP-MS-Analytik des Elektrolyten aus den potentiostatischen Messungen am KinPalla® 65

Abb. 42: Verhältnismäßige Gegenüberstellung der Zusammensetzung von KinPalla® in at% (a) sowie wt% (b) nach Herstellerangabe und des Elektrolyten durch die ICP-MS in at% 66

Abb. 43: Ergebnisse der ICP-MS-Analytik des Elektrolyten aus der zyklischen Voltammetrie und den anschließenden potentiostatischen Messungen am KinPalla® 67

Abb. 44: Volumen ober- (a) und unterhalb (b) der Referenzebene am KinPalla® nach den potentiostatischen Polarisationen mit 300 und 750 mV 68

Abb. 45: Beispiel einer 2D- und 3D-Ansicht der Legierungsoberfläche KinPalla® nach den potentiostatischen Polarisationen mit 300 (a) und 750 mV (b) 69

Abb. 46: Volumen ober- (a) und unterhalb (b) der Referenzebene am KinPalla® nach den potentiostatischen Polarisationen mit 300 und 750 mV und vorheriger CV 70

Abb. 47: Beispiel einer 2D- und 3D-Ansicht der Legierungsoberfläche KinPalla® nach den potentiostatischen Polarisationen mit 300 (a) und 750 mV (b) und vorheriger CV 70

Abb. 48: Mittlere Zusammensetzung von KinPalla® aus der EDX-Analyse im Vergleich zur Herstellerangabe 71

Abb. 49: Rückstreuelektronenbilder der Legierungsoberfläche von KinPalla® nach den potentiostatischen Polarisationen mit und ohne zyklische Voltammetrie 72

Abb. 50: REM-Aufnahme (MAG: 758x) von KinPalla® nach der CV und der Polarisation mit 750 mV 72

Abb. 51: Verlauf der $E_{OCP.A}$ (a)- und $E_{OCP.E}$(b)-Zeit-Kurve (E_{OCP} [V] vs. SCE) nach der potentiostatischen Polarisation mit 300 (grün) und 750 mV (rot) am Gaudent S® 73

Abb. 52: Verlauf der $E_{OCP.A}$-Zeit-Kurve (a), der $E_{OCP.Z}$-Zeit-Kurve (b) nach der zyklischen Voltammetrie und der $E_{OCP.E}$- Zeit-Kurve (c) nach den potentiostatischen Polarisationen mit 300 (grün) und 750 mV (rot) am Gaudent S® (E_{OCP} [V] vs. SCE) 75

Abb. 53: Potentialabhängigkeit im I-t- (a) und Q-t-Diagramm (b) der potentiostatischen Messungen am Gaudent S® bei einer Polarisation mit 300 mV (grün) bzw. 750 mV (rot) 77

Abb. 54: Darstellung der ersten 200 sec der potentiostatischen Polarisationen am Gaudent S® 77

Abb. 55: Potentialabhängigkeit im I-t- (a) und Q-t-Diagramm (b) der potentiostatischen Messungen am Gaudent S® bei einer Polarisation mit 300 mV (grün) bzw. 750 mV (rot) und vorheriger CV 79

Abb. 56: Darstellung der ersten 200 sec der potentiostatischen Polarisationen und vorheriger CV am Gaudent S® 79

Abb. 57: Gegenüberstellung der durchschnittlichen Ladungen [As] am Gaudent S® mit und ohne vorherige CV 80

Abb. 58: Geglättete Messkurven der Einzelzyklen am Gaudent S® [Ringerlösung, pH 1] 82

Abb. 59: Mittelwertkurven und Boxplots vom Nullstrompotential E_0 (a), der Nullstromdichte I_0 (b) und der Korrosionsrate v_{corr} (c) der zyklischen Messungen am Gaudent S® [Ringerlösung, pH 1] 83

Abb. 60: Ergebnisse der ICP-MS-Analytik des Elektrolyten aus den potentiostatischen Messungen am Gaudent S® 84

Abb. 61: Verhältnismäßige Gegenüberstellung der Zusammensetzung von Gaudent S® in at% (a) sowie wt% (b) nach Herstellerangabe und des Elektrolyten durch die ICP-MS in at% 85

Abb. 62: Ergebnisse der ICP-MS-Analytik des Elektrolyten aus der zyklischen Voltammetrie und den anschließenden potentiostatischen Messungen am Gaudent S® 86

Abb. 63: Volumen ober- (a) und unterhalb (b) der Referenzebene am Gaudent S® nach den potentiostatischen Polarisationen mit 300 und 750 mV 87

Abb. 64: Beispiel einer 2D- und 3D-Ansicht der Legierungsoberfläche Gaudent S® nach den potentiostatischen Polarisationen mit 300 (a) und 750 mV (b) 88

Abb. 65: Volumen ober- (a) und unterhalb (b) der Referenzebene am Gaudent S® nach potentiostatischen Polarisationen mit 300 und 750 mV und vorheriger CV 89

Abb. 66: Beispiel einer 2D- und 3D-Ansicht der Legierungsoberfläche Gaudent S® nach potentiostatischen Polarisationen mit 300 (a) und 750 mV (b) und vorheriger CV 89

Abb. 67: Mittlere Zusammensetzung von Gaudent S® aus der EDX-Analyse im Vergleich zur Herstellerangabe 90

Abb. 68: Rückstreuelektronenbilder der Legierungsoberfläche von Gaudent S® nach den potentiostatischen Polarisationen mit und ohne zyklische Voltammetrie 91

Abb. 69: REM-Aufnahme des Messflecks (MAG: 53x) nach der zyklischen Voltammetrie und der Polarisation mit 750 mV am Gaudent S® sowie vergrößerte Darstellung der Deckschicht (MAG:323) 91

Abb. 70: Modell der Untersuchungsmethoden für die Korrosionsanalyse dentaler Legierungen 93

Abb. 71: Mögliche Reaktionen an der Kupferoberfläche während der elektrochemischen Messungen in Anlehnung an Pourbaix (1963) [110] (E_0 vs. SCE) 97

Abb. 72: Übersicht der Potentiale nach anodischer Polarisation der Cu-Oberfläche mit 100, 300 und 750 mV ausgehend von $E_{OCP.A}$ in Gegenüberstellung ausgewählter Standardpotentiale E_0 98

Abb. 73: Gemittelte Massenkonzentrationen aus der Korrosions- (MCS), Lösungs- (ICP-MS) und Volumenanalyse (InfiniteFocus - Alicona) in µg/l am Cu in einer Ringerlösung mit pH 1 (a) und pH 7,4 (b)..... 100

Abb. 74: Gegenüberstellung der mittleren Massenkonzentrationen c_{ICP} des Kupfers im Elektrolyten aus der ICP-MS-Analytik nach den potentiostatischen Polarisationen bei 300 und 750 mV mit und ohne CV 101

Abb. 75: Gegenüberstellung der mittleren Gesamtladungen Q [As] aus der ICP-MS- und MCS-Analytik nach den potentiostatischen Polarisationen mit und ohne vorherige zyklische Voltammetrie..... 103

Abb. 76: Mittelwertkurven der Zyklen 1-5 der zyklischen Voltammetrie von KinPalla® (1) und Gaudent S® (2) in einer Ringerlösung mit dem pH-Wert 1..... 104

Abb. 77: Flowchart zur Bewertung dentaler Legierungen und zur Überprüfung der individuellen Verträglichkeit..... 105

11 Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Beispielhafte Auswahl kupferhaltiger Dentallegierungen zur Verdeutlichung der Diskrepanz zwischen der Angabe der Legierungszusammensetzung in wt% und at% [30, 35, 36] 4

Tab. 2: Übersicht kupferabhängiger Metalloenzyme mit Lokalisation und Funktion [21] 5

Tab. 3: Zusammensetzung der untersuchten Legierungen KinPalla® und Gaudent S® in wt% und at% (Herstellerangabe) 26

Tab. 4: Messprotokoll A und Einstellungsparameter der Korrosionsanalyse am reinen Cu 29

Tab. 5: Messprotokoll B und Einstellungsparameter der Korrosionsanalyse an KinPalla® und Gaudent S® 32

Tab. 6: Messprotokoll C und Einstellungsparameter der Korrosionsanalyse an KinPalla® und Gaudent S® 33

Tab. 7: Arithmetische Mittel $\bar{x}$ und Standardabweichungen σ der Ruhepotentiale am Cu 39

Tab. 8: Arithmetische Mittel $\bar{x}$ und Standardabweichungen σ der Ladungen, Massenverluste sowie Massenkonzentrationen c_{MCS} nach elektrochemischer Belastung der Cu-Oberfläche mit 100, 300 und 750 mV 40

Tab. 9: Gegenüberstellung der Massenkonzentrationen Δc mit Standardabweichung σ [µg/l] aus der MCS- und ICP-MS-Analytik am Cu 48

Tab. 10: Auswahl von 2D- und 3D-Ansichten eines Messflecks auf der Kupferoberfläche nach der MCS-Analyse im jeweiligen Potential- und pH-Bereich 50

Tab. 11: Arithmetische Mittel $\bar{x}$ und Standardabweichungen σ des Volumens ober- und unterhalb der definierten Referenzebene auf der Kupferoberfläche 51

Tab. 12: Auswahl an EDX-Spektren der Elemente auf der Kupferoberfläche nach den potentiostatischen Polarisationen 52

Tab. 13: Ergebnisse der Ruhepotentiale E_{OCP} [V] vs. SCE am KinPalla® (ohne CV) 55

Tab. 14: Ergebnisse der Ruhepotentiale E_{OCP} [V] vs. SCE am KinPalla® (mit CV) 57

Tab. 15: Ergebnisse der MCS-Analytik am KinPalla® mit Darstellung der Gesamtladung, des berechneten Massenverlusts und der theoretischen Massenkonzentration nach den potentiostatischen Polarisationen mit 300 bzw. 750 mV 58

Tab. 16: Ergebnisse der MCS-Analytik am KinPalla® mit Darstellung der Gesamtladung, des berechneten Massenverlusts und der theoretischen Massenkonzentration nach den potentiostatischen Polarisationen mit 300 bzw. 750 mV und vorheriger CV 59

Tab. 17: Ergebnisse der Ruhepotentiale E_{OCP} [V] vs. SCE am Gaudent S® (ohne CV) 74

Tab. 18: Ergebnisse der Ruhepotentiale E_{OCP} [V] vs. SCE am Gaudent S®(mit CV) 74

Tab. 19: Ergebnisse der MCS-Analytik am Gaudent S® mit Darstellung der Gesamtladung, des berechneten Massenverlusts und der theoretischen Massenkonzentration nach den potentiostatischen Polarisationen mit 300 bzw. 750 mV 76

Tab. 20: Ergebnisse der MCS-Analytik am Gaudent S® mit Darstellung der Gesamtladung, des berechneten Massenverlusts und der theoretischen Massenkonzentration nach den potentiostatischen Polarisationen mit 300 bzw. 750 mV und vorheriger CV 78

Tab. 21: Ergebnisse der Untersuchungen am Kupfer aus der Korrosions-, Lösungs- und Volumenanalyse 123

Tab. 22: Ergebnisse der Berechnungen der einzelnen Elementmassenkonzentrationen mithilfe der Gesamtladung aus den potentiostatischen Polarisationen mit 300 bzw. 750 mV am KinPalla® 124

Tab. 23: Ergebnisse der ICP-MS-Massenkonzentrationen des Elektrolyten aus den potentiostatischen Polarisationen mit 300 bzw. 750 mV am KinPalla® 124

Tab. 24: Ergebnisse der Berechnungen der einzelnen Elementmassenkonzentrationen mithilfe der Gesamtladung aus den potentiostatischen Polarisationen mit 300 bzw. 750 mV am KinPalla® und vorheriger CV 124

Tab. 25: Ergebnisse der ICP-MS-Massenkonzentrationen des Elektrolyten aus den potentiostatischen Polarisationen mit 300 bzw. 750 mV und vorheriger CV am KinPalla® 125

Tab. 26: Ergebnisse der Berechnungen der einzelnen Elementmassenkonzentrationen mithilfe der Gesamtladung aus den potentiostatischen Polarisationen mit 300 bzw. 750 mV am Gaudent S® 125

Tab. 27: Ergebnisse der ICP-MS-Massenkonzentrationen des Elektrolyten aus den potentiostatischen Polarisationen mit 300 bzw. 750 mV am Gaudent S® 125

Tab. 28: Ergebnisse der Berechnungen der einzelnen Elementmassenkonzentrationen mithilfe der Gesamtladung aus den potentiostatischen Polarisationen mit 300 bzw. 750 mV am Gaudent S® und vorheriger CV 126

Tab. 29: Ergebnisse der ICP-MS-Massenkonzentrationen des Elektrolyten aus den potentiostatischen Polarisationen mit 300 bzw. 750 mV und vorheriger CV am Gaudent S® ... 126

12 Abkürzungsverzeichnis

ATOX1	Antioxidant 1
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AE	Arbeitselektrode
AS	Aminosäure
ATP	Adenosintriphosphat
BEI	backscattered electron image
CCS	copper chaperone for superoxide dismutase
COX17	cytochrome oxidase enzyme complex
CP	Caeruloplasmin
CTR1	copper transporter 1
CV	cyclic voltammetry
Dcytb	Duodenales Cytochrom B
DDV	Das Dental Vademekum
DIN	Deutsches Institut für Normung
DMT1	divalent metal transporter 1
EDX	energy dispersive x-ray analysis
EN	Europäische Norm
GE	Gegenelektrode
HV	high voltage
ICP-MS	inductively coupled plasma mass spectrometry
ISO	International Organization for Standardization
LDL	low density lipoprotein
MAG	Magnification
MBD	Metallbindungsdomäne
MCS	Mini-Cell-System
MMP	Matrix-Metalloproteinasen
MT	Metallothionein
NHE	Normal-Wasserstoffelektrode
OCP	open circuit potential
OLP	Orale Lichen Planus
PE	Polyethylen
RE	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskop
ROS	reactive oxygen species
SCE	saturated calomel electrode
SCF	Scientific Committee on Food
SDD	Siliziumdriftdetektor
SEI	secondary electron image
SOD	Superoxiddismutase
Steap	six-transmembrane epithelial antigen of the prostate
TGN	Trans-Golgi-Netzwerk
WD	working distance

13 Anhang

Kupfer

Tab. 21: Ergebnisse der Untersuchungen am Kupfer aus der Korrosions-, Lösungs- und Volumenanalyse

Probe	MCS Ladung [As]	MCS Massen-konzen-tration [µg/l]	ICP Massen-konzen-tration [µg/l]	IF Alicona Auftrag Über ISO ($µm^3$)	IF Alicona Auftrag Massen-konzen-tration [µg/l]	IF Alicona Abtrag Unter ISO ($µm^3$)	IF Alicona Abtrag Massen-konzen-tration [µg/l]
100 mV pH1							
Cu_Ring_pH1_100mV_potstat_01	4,68E-03	5,17E+02	1,28E+03	3,01E+05	6,26E+02	1,50E+04	3,02E+01
Cu_Ring_pH1_100mV_potstat_02	2,44E-03	2,63E+02	6,12E+02	2,00E+05	4,07E+02	4,52E+04	8,90E+01
Cu_Ring_pH1_100mV_potstat_03	4,03E-03	4,42E+02	1,48E+03	1,31E+05	2,70E+02	3,15E+04	6,29E+01
Cu_Ring_pH1_100mV_potstat_04	4,25E-04	4,68E+01	1,03E+02	1,46E+05	3,02E+02	3,18E+04	6,38E+01
Cu_Ring_pH1_100mV_potstat_05	9,16E-04	1,03E+02	9,90E+01	1,33E+05	2,83E+02	4,84E+04	9,95E+01
Cu_Ring_pH1_100mV_potstat_06	4,41E-04	5,01E+01	1,28E+02	8,56E+04	1,83E+02	6,81E+04	1,41E+02
300 mV pH1							
Cu_Ring_pH1_300mV_potstat_07	4,16E-02	4,57E+03	4,02E+03	2,29E+05	4,74E+02	3,76E+05	7,51E+02
Cu_Ring_pH1_300mV_potstat_08	1,85E-02	2,02E+03	1,99E+03	4,04E+05	8,30E+02	8,18E+04	1,63E+02
Cu_Ring_pH1_300mV_potstat_09	2,61E-02	2,86E+03	1,78E+03	8,21E+05	1,70E+03	3,96E+03	7,92E+00
Cu_Ring_pH1_300mV_potstat_10	1,23E-02	1,41E+03	1,00E+03	7,90E+05	1,63E+03	1,45E+04	2,89E+01
Cu_Ring_pH1_300mV_potstat_11	5,58E-02	6,15E+03	4,65E+03	8,20E+05	1,69E+03	5,12E+03	1,02E+01
Cu_Ring_pH1_300mV_potstat_12	3,22E-02	3,67E+03	2,48E+03	2,23E+05	4,60E+02	7,71E+04	1,54E+02
750 mV pH1							
Cu_Ring_pH1_750mV_potstat_13	2,67E-02	2,93E+03	1,86E+03	7,51E+05	1,55E+03	4,31E+03	8,63E+00
Cu_Ring_pH1_750mV_potstat_14	6,74E-02	7,45E+03	5,61E+03	1,33E+05	2,76E+02	4,70E+05	9,47E+02
Cu_Ring_pH1_750mV_potstat_15	7,01E-02	7,91E+03	8,03E+03	3,96E+05	8,42E+02	2,31E+04	4,75E+01
Cu_Ring_pH1_750mV_potstat_16	9,38E-02	1,05E+04	6,33E+03	3,50E+04	7,35E+01	8,08E+05	1,64E+03
Cu_Ring_pH1_750mV_potstat_17	1,24E-01	1,35E+04	7,92E+03	6,62E+05	1,36E+03	1,53E+05	3,05E+02
Cu_Ring_pH1_750mV_potstat_18	8,97E-02	9,68E+03	7,44E+03	4,97E+05	1,01E+03	6,10E+04	1,20E+02
100 mV pH 7,4							
Cu_Ring_pH7,4_100mV_potstat_19	3,73E-03	4,18E+02	1,07E+02	1,34E+05	2,84E+02	2,96E+04	6,06E+01
Cu_Ring_pH7,4_100mV_potstat_20	3,50E-03	3,87E+02	1,84E+02	2,94E+04	6,12E+01	1,17E+05	2,35E+02
Cu_Ring_pH7,4_100mV_potstat_21	2,75E-03	2,94E+02	1,69E+02	8,54E+04	1,72E+02	3,42E+04	6,69E+01
Cu_Ring_pH7,4_100mV_potstat_22	1,21E-03	1,36E+02	9,69E+01	1,16E+05	2,44E+02	3,62E+04	7,39E+01
Cu_Ring_pH7,4_100mV_potstat_23	1,75E-03	1,95E+02	1,39E+02	1,26E+05	2,65E+02	2,82E+04	5,74E+01
Cu_Ring_pH7,4_100mV_potstat_24	1,12E-03	1,28E+02	1,99E+02	1,01E+05	2,18E+02	3,88E+04	8,09E+01
300 mV pH 7,4							
Cu_Ring_pH7,4_300mV_potstat_25	1,71E-02	1,92E+03	6,04E+02	1,19E+05	2,52E+02	1,29E+05	2,64E+02
Cu_Ring_pH7,4_300mV_potstat_26	1,56E-02	1,70E+03	5,76E+02	1,05E+06	2,16E+03	1,90E+03	3,76E+00
Cu_Ring_pH7,4_300mV_potstat_27	1,66E-02	1,85E+03	6,50E+02	9,34E+05	1,97E+03	2,74E+03	5,58E+00
Cu_Ring_pH7,4_300mV_potstat_28	1,55E-02	1,72E+03	1,05E+03	2,45E+05	5,12E+02	3,25E+04	6,59E+01
Cu_Ring_pH7,4_300mV_potstat_29	2,54E-02	2,82E+03	2,01E+03	7,37E+05	1,54E+03	2,18E+03	4,41E+00
Cu_Ring_pH7,4_300mV_potstat_30	1,88E-02	2,04E+03	1,23E+03	2,50E+05	5,11E+02	3,52E+04	6,96E+01
750 mV pH 7,4							
Cu_Ring_pH7,4_750mV_potstat_31	5,95E-02	6,60E+03	4,95E+03	3,39E+05	7,08E+02	4,88E+04	9,85E+01
Cu_Ring_pH7,4_750mV_potstat_32	8,57E-02	9,66E+03	2,45E+02	8,70E+04	1,84E+02	4,76E+04	9,76E+01
Cu_Ring_pH7,4_750mV_potstat_33	7,13E-02	7,90E+03	5,87E+03	2,00E+05	4,18E+02	3,16E+05	6,38E+02
Cu_Ring_pH7,4_750mV_potstat_34	7,93E-02	8,75E+03	6,30E+03	1,51E+05	3,14E+02	7,25E+04	1,46E+02
Cu_Ring_pH7,4_750mV_potstat_35	7,38E-02	8,17E+03	7,13E+03	6,20E+04	1,29E+02	7,66E+05	1,55E+03
Cu_Ring_pH7,4_750mV_potstat_36	6,70E-02	7,33E+03	5,93E+03	8,26E+04	1,70E+02	4,03E+05	8,03E+02

KinPalla®

Tab. 22: Ergebnisse der Berechnungen der einzelnen Elementmassenkonzentrationen mithilfe der Gesamtladung aus den potentiostatischen Polarisationen mit 300 bzw. 750 mV am KinPalla®

KinPalla® MCS (ohne CV)

Messung	***Massenkonzentration [µg/l]***					
300 mV	**Ag**	**Cu**	**Pd**	**Au**	**In**	**Gesamt**
KP_Ring_pH1_300mV_01	5,26E+02	1,14E+02	1,14E+02	1,37E+02	7,63E+00	8,99E+02
KP_Ring_pH1_300mV_02	1,36E+03	2,96E+02	2,95E+02	3,55E+02	1,97E+01	2,32E+03
KP_Ring_pH1_300mV_03	5,53E+02	1,20E+02	1,20E+02	1,44E+02	8,02E+00	9,45E+02
$\bar{x}$ KP(pH1)300mV	8,13E+02	1,77E+02	1,76E+02	2,12E+02	1,18E+01	1,39E+03
σ KP(pH1)300mV	4,74E+02	1,03E+02	1,03E+02	1,24E+02	6,87E+00	5,24E-03
750 mV						
KP_Ring_pH1_750mV_04	7,76E+03	1,69E+03	1,68E+03	2,02E+03	1,13E+02	1,33E+04
KP_Ring_pH1_750mV_05	6,35E+03	1,38E+03	1,38E+03	1,66E+03	9,20E+01	1,09E+04
KP_Ring_pH1_750mV_06	6,86E+03	1,49E+03	1,49E+03	1,79E+03	9,95E+01	1,17E+04
$\bar{x}$ KP(pH1)750mV	6,99E+03	1,52E+03	1,52E+03	1,82E+03	1,01E+02	1,20E+04
σ KP(pH1)750mV	7,16E+02	1,56E+02	1,55E+02	1,87E+02	1,04E+01	1,22E+03

Tab. 23: Ergebnisse der ICP-MS-Massenkonzentrationen des Elektrolyten aus den potentiostatischen Polarisationen mit 300 bzw. 750 mV am KinPalla®

KinPalla® ICP-MS (ohne CV)

Messung	***Massenkonzentration [µg/l]***					
300 mV	**Ag**	**Cu**	**Pd**	**Au**	**In**	**Gesamt**
KP_Ring_pH1_300mV_01	1,46E+01	2,12E+02	5,18E+01	2,00E+01	1,00E+00	2,99E+02
KP_Ring_pH1_300mV_02	3,50E+01	5,11E+02	2,94E+02	2,00E+01	1,00E+00	8,61E+02
KP_Ring_pH1_300mV_03	2,20E+01	2,90E+02	6,15E+01	2,00E+01	1,00E+00	3,95E+02
$\bar{x}$ KP(pH1)300mV	2,39E+01	3,38E+02	1,36E+02	2,00E+01	1,00E+00	5,18E+02
σ KP(pH1)300mV	1,03E+01	1,55E+02	1,37E+02	0,00E+00	0,00E+00	3,01E+02
750 mV						
KP_Ring_pH1_750mV_04	3,01E+02	1,35E+03	1,36E+03	2,00E+01	1,00E+00	3,04E+03
KP_Ring_pH1_750mV_05	2,76E+02	1,87E+03	1,65E+03	2,00E+01	1,00E+00	3,81E+03
KP_Ring_pH1_750mV_06	3,41E+02	1,99E+03	1,47E+03	2,00E+01	1,00E+00	3,83E+03
$\bar{x}$ KP(pH1)750mV	3,06E+02	1,74E+03	1,49E+03	2,00E+01	1,00E+00	3,56E+03
σ KP(pH1)750mV	3,28E+01	3,39E+02	1,45E+02	0,00E+00	0,00E+00	4,52E+02

Tab. 24: Ergebnisse der Berechnungen der einzelnen Elementmassenkonzentrationen mithilfe der Gesamtladung aus den potentiostatischen Polarisationen mit 300 bzw. 750 mV am KinPalla® und vorheriger CV

KinPalla® MCS (mit CV)

Messung	***Massenkonzentration [µg/l]***					
300 mV	**Ag**	**Cu**	**Pd**	**Au**	**In**	**Gesamt**
KP_Ring_pH1_300mV_CV_01	1,54E+03	3,34E+02	3,33E+02	4,01E+02	2,23E+01	2,63E+03
KP_Ring_pH1_300mV_CV_02	2,57E+03	5,59E+02	5,57E+02	6,71E+02	3,73E+01	4,40E+03
KP_Ring_pH1_300mV_CV_03	1,62E+03	3,51E+02	3,50E+02	4,21E+02	2,34E+01	2,76E+03
$\bar{x}$ KP(pH1)300mV_CV	1,91E+03	4,15E+02	4,14E+02	4,98E+02	2,77E+01	3,26E+03
σ KP(pH1)300mV_CV	5,76E+02	1,25E+02	1,25E+02	1,50E+02	8,35E+00	9,85E+02
750 mV						
KP_Ring_pH1_750mV_CV_04	5,21E+03	1,13E+03	1,13E+03	1,36E+03	7,55E+01	8,91E+03
KP_Ring_pH1_750mV_CV_05	1,37E+03	2,99E+02	2,98E+02	3,58E+02	1,99E+01	2,35E+03
KP_Ring_pH1_750mV_CV_06	3,41E+03	6,82E+02	6,79E+02	8,18E+02	4,54E+01	5,63E+03
$\bar{x}$ KP(pH1)750mV_CV	3,33E+03	7,04E+02	7,02E+02	8,45E+02	4,70E+01	5,63E+03
σ KP(pH1)750mV_CV	1,92E+03	4,18E+02	4,16E+02	5,01E+02	2,78E+01	3,28E+03

Tab. 25: Ergebnisse der ICP-MS-Massenkonzentrationen des Elektrolyten aus den potentiostatischen Polarisationen mit 300 bzw. 750 mV und vorheriger CV am KinPalla®

KinPalla® ICP-MS (mit CV)

Messung	***Massenkonzentration [µg/l]***					
300 mV	**Ag**	**Cu**	**Pd**	**Au**	**In**	**Gesamt**
KP_Ring_pH1_300mV_CV_01	2,28E+02	7,54E+02	6,13E+02	1,05E+02	1,10E-01	1,70E+03
KP_Ring_pH1_300mV_CV_02	1,23E+02	1,28E+03	1,13E+03	8,53E+01	8,70E-01	2,62E+03
KP_Ring_pH1_300mV_CV_03	4,46E+02	9,81E+02	6,43E+02	8,02E+01	5,90E-01	2,15E+03
$\bar{x}$ KP(pH1)300mV_CV	2,66E+02	1,00E+03	7,97E+02	9,00E+01	5,23E-01	2,16E+03
σ KP(pH1)300mV_CV	1,65E+02	2,63E+02	2,93E+02	1,29E+01	3,84E-01	4,61E+02
750 mV						
KP_Ring_pH1_750mV_CV_04	4,25E+02	1,93E+03	1,62E+03	6,23E+01	1,34E+00	4,04E+03
KP_Ring_pH1_750mV_CV_05	3,27E+02	8,31E+02	5,35E+02	5,82E+01	5,60E-01	1,75E+03
KP_Ring_pH1_750mV_CV_06	1,19E+02	1,22E+03	9,04E+02	6,25E+01	3,40E-01	2,31E+03
$\bar{x}$ KP(pH1)750mV_CV	2,90E+02	1,33E+03	1,02E+03	6,10E+01	7,47E-01	2,70E+03
σ KP(pH1)750mV_CV	1,56E+02	5,56E+02	5,52E+02	2,42E+00	5,25E-01	1,19E+03

Gaudent S®

Tab. 26: Ergebnisse der Berechnungen der einzelnen Elementmassenkonzentrationen mithilfe der Gesamtladung aus den potentiostatischen Polarisationen mit 300 bzw. 750 mV am Gaudent S®

Gaudent S® MCS (ohne CV)

Messung	***Massenkonzentration [µg/l]***					
300 mV	**Cu**	**Al**	**Ni**	**Fe**	**Mn**	**Gesamt (ohne Fe)**
Ga_Ring_pH1_300mV_01	8,93E+02	7,20E+01	3,78E+01	1,50E+01	1,30E+01	1,02E+03
Ga_Ring_pH1_300mV_02	6,03E+02	4,86E+01	2,55E+01	1,01E+01	8,77E+00	6,86E+02
Ga_Ring_pH1_300mV_03	5,59E+02	4,51E+01	2,36E+01	9,40E+00	8,12E+00	6,36E+02
$\bar{x}$ GA(pH1)300mV	6,85E+02	5,52E+01	2,90E+01	1,15E+01	9,96E+00	7,79E+02
σ GA(pH1)300mV	1,82E+02	1,46E+01	7,68E+00	3,06E+00	2,64E+00	2,07E+02
750 mV						
Ga_Ring_pH1_750mV_04	3,50E+03	2,82E+02	1,48E+02	5,88E+01	5,08E+01	3,98E+03
Ga_Ring_pH1_750mV_05	3,14E+03	2,53E+02	1,33E+02	5,28E+01	4,57E+01	3,57E+03
Ga_Ring_pH1_750mV_06	2,96E+03	2,39E+02	1,25E+02	4,98E+01	4,30E+01	3,37E+03
$\bar{x}$ GA(pH1)750mV	3,20E+03	2,58E+02	1,35E+02	5,38E+01	4,65E+01	3,64E+03
σ GA(pH1)750mV	1,76E+03	1,42E+02	7,44E+01	2,96E+01	2,55E+01	2,00E+03

Tab. 27: Ergebnisse der ICP-MS-Massenkonzentrationen des Elektrolyten aus den potentiostatischen Polarisationen mit 300 bzw. 750 mV am Gaudent S®

Gaudent S® ICP-MS (ohne CV)

Messung	***Massenkonzentration [µg/l]***					
300 mV	**Cu**	**Al**	**Ni**	**Fe**	**Mn**	**Gesamt (ohne Fe)**
Ga_Ring_pH1_300mV_01	6,08E+02	2,17E+02	3,29E+01		1,38E+01	8,72E+02
Ga_Ring_pH1_300mV_02	5,30E+02	1,72E+02	3,46E+01		1,58E+01	7,52E+02
Ga_Ring_pH1_300mV_03	5,04E+02	1,66E+02	3,35E+01		1,24E+01	7,15E+02
$\bar{x}$ GA(pH1)300mV	5,47E+02	1,85E+02	3,37E+01		1,40E+01	7,80E+02
σ GA(pH1)300mV	2,27E+02	1,11E+02	1,85E+01		5,00E+00	3,61E+02
750 mV						
Ga_Ring_pH1_750mV_04	1,90E+03	7,70E+02	1,73E+02		9,04E+01	2,94E+03
Ga_Ring_pH1_750mV_05	1,77E+03	7,11E+02	1,92E+02		6,82E+01	2,74E+03
Ga_Ring_pH1_750mV_06	1,06E+03	6,02E+02	1,30E+02		5,14E+01	1,84E+03
$\bar{x}$ GA(pH1)750mV	1,58E+03	6,94E+02	1,65E+02		7,00E+01	2,51E+03
σ GA(pH1)750mV	1,23E+03	1,74E+02	9,23E+01		2,77E+01	1,52E+03

Tab. 28: Ergebnisse der Berechnungen der einzelnen Elementmassenkonzentrationen mithilfe der Gesamtladung aus den potentiostatischen Polarisationen mit 300 bzw. 750 mV am Gaudent S® und vorheriger CV

Gaudent S® MCS (mit CV)

Messung	***Massenkonzentration [µg/l]***					
300 mV	**Cu**	**Al**	**Ni**	**Fe**	**Mn**	**Gesamt (ohne Fe)**
Ga_Ring_pH1_300mV_CV_01	4,19E+03	3,38E+02	1,77E+02	7,04E+01	6,09E+01	4,76E+03
Ga_Ring_pH1_300mV_CV_02	3,06E+03	2,47E+02	1,30E+02	5,15E+01	4,45E+01	3,49E+03
Ga_Ring_pH1_300mV_CV_03	3,74E+03	3,01E+02	1,58E+02	6,28E+01	5,43E+01	4,25E+03
$\bar{x}$ GA(pH1)300mV_CV	3,66E+03	2,95E+02	1,55E+02	6,16E+01	5,32E+01	4,17E+03
σ GA(pH1)300mV_CV	5,66E+02	4,56E+01	2,39E+01	9,51E+00	8,22E+00	6,43E+02
750 mV						
Ga_Ring_pH1_750mV_CV_04	6,72E+03	5,42E+02	2,84E+02	1,13E+02	9,77E+01	7,65E+03
Ga_Ring_pH1_750mV_CV_05	6,42E+03	5,18E+02	2,72E+02	1,08E+02	9,34E+01	7,31E+03
Ga_Ring_pH1_750mV_CV_06	3,12E+03	2,52E+02	1,32E+02	5,25E+01	4,54E+01	3,55E+03
$\bar{x}$ GA(pH1)750mV_CV	5,42E+03	4,37E+02	2,29E+02	9,12E+01	7,88E+01	6,17E+03
σ GA(pH1)750mV_CV	2,00E+03	1,61E+02	8,45E+01	3,36E+01	2,90E+01	2,27E+03

Tab. 29: Ergebnisse der ICP-MS-Massenkonzentrationen des Elektrolyten aus den potentiostatischen Polarisationen mit 300 bzw. 750 mV und vorheriger CV am Gaudent S®

Gaudent S® ICP-MS (mit CV)

Messung	***Massenkonzentration [µg/l]***					
300 mV	**Cu**	**Al**	**Ni**	**Fe**	**Mn**	**Gesamt (ohne Fe)**
Ga_Ring_pH1_300mV_CV_01	2,59E+03	1,34E+03	3,82E+02		1,56E+02	4,47E+03
Ga_Ring_pH1_300mV_CV_02	9,69E+02	5,34E+02	1,40E+02		5,71E+01	1,70E+03
Ga_Ring_pH1_300mV_CV_03	2,57E+03	6,10E+02	2,16E+02		8,47E+01	3,48E+03
$\bar{x}$ GA(pH1)300mV_CV	2,04E+03	8,29E+02	2,46E+02		9,94E+01	3,21E+03
σ GA(pH1)300mV_CV	9,28E+02	4,46E+02	1,24E+02		5,13E+01	1,40E+03
750 mV						
Ga_Ring_pH1_750mV_CV_04	2,26E+03	1,03E+03	4,08E+02		1,38E+02	3,83E+03
Ga_Ring_pH1_750mV_CV_05	2,44E+03	1,65E+03	5,74E+02		2,01E+02	4,86E+03
Ga_Ring_pH1_750mV_CV_06	1,91E+03	6,28E+02	2,11E+02		8,11E+01	2,83E+03
$\bar{x}$ GA(pH1)750mV_CV	2,20E+03	1,10E+03	3,98E+02		1,40E+02	3,84E+03
σ GA(pH1)300mV_CV	2,69E+02	5,14E+02	1,82E+02		5,98E+01	1,02E+03

14 Lebenslauf

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

15 Eidesstattliche Erklärung

„Ich, Annemarie Drews, versichere an Eides statt durch meine eigenhändige Unterschrift, dass ich die vorgelegte Dissertation mit dem Thema „Entwicklung eines Protokolls zur Bewertung des korrosionsbedingten Massenverlusts von reinem Kupfer, einer Ag-Cu-Pd- und einer Cu-Al-Dentallegierung während elektrochemischer Korrosionsmessungen mithilfe des Mini-Cell-Systems“ 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

<u>Anteilserklärung an etwaigen erfolgten Publikationen</u>

Annemarie Drews hatte folgenden Anteil an den folgenden Publikationen:

<u>Publikation 1:</u>
Autoren: Annemarie Drews, Volker von Baehr, Lutz Höhne, Wolf-Dieter Müller
Titel: Kupfer (Cu) - Freisetzung aus Dentallegierungen und ihre möglichen gesundheitlichen Auswirkungen
Zeitschrift: Umwelt Medizin Gesellschaft
Erscheinungsjahr: 2014
Beitrag: 70 %; Erstautor; vollständige Literaturrecherche und grundlegender Anteil an dem Verfassen des Publikationstextes

Unterschrift, Datum und Stempel des betreuenden Hochschullehrers/der betreuenden Hochschullehrerin

Unterschrift des Doktoranden/der Doktorandin

16 Publikationen

Drews, A., et al., *Kupfer (Cu) - Freisetzung aus Dentallegierungen und ihre möglichen gesundheitlichen Auswirkungen* Umwelt Medizin Gesellschaft, 2014. **27**(3): p. 208-214.

Vermerk: Die Publikation von Drews et al. (2014) ist im Zusammenhang mit dieser Promotion entstanden und daher wesentlicher Bestandteil der Monografie.

Weitere Publikationen sind in Planung.

17 Danksagung

In erster Linie möchte ich mich sehr herzlich und anerkennend bei Prof. (UH) Priv.-Doz. Dr. rer. nat. habil. W.-D. Müller für die Überlassung des Themas und die umfassende fachliche sowie moralische Betreuung bedanken. Die hilfreichen Anregungen und die konstruktive Kritik haben mein wissenschaftliches Denken nachhaltig geprägt und zur kontinuierlichen Motivation beigetragen.

Des Weiteren danke ich Christiane Schöpf und den Mitarbeitern der Abteilung für Werkstoffkunde und Biomaterialforschung für die hilfsbereite und sehr freundliche Betreuung.

Zudem danke ich Dr. Volker von Baehr, Dr. Kathrin Huesker und den Mitarbeitern des Instituts für medizinische Diagnostik Berlin-Potsdam MVZ GbR für die ausgezeichnete Unterstützung bei den lösungsanalytischen Untersuchungen.

Insbesondere möchte ich mich von ganzem Herzen bei meiner Familie bedanken, die mir fortlaufend und unentwegt während des Studiums und der Dissertation zur Seite gestanden hat.