

Aus dem Charité Centrum für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde
Abteilung für Prothetik, Alterszahnheilkunde und Funktionslehre
Direktor: Univ.-Prof. Dr. K.-P. Lange

HABILITATIONSSCHRIFT

Elektrochemische Charakterisierung metallischer Biomaterialien mit Hilfe des Mini-Cell-Systems

Zur Erlangung der Lehrbefähigung für das Fach
Zahnärztliche Werkstoffkunde und Biomaterialien
vorgelegt dem Fakultätsrat der Medizinischen Fakultät
Charité – Universitätsmedizin Berlin

von

Herrn Dr. rer. nat. Wolf-Dieter Müller
geboren am 11. April 1954 in Mühltruff

Eingereicht:	Mai 2008
Dekan:	Prof. Dr. M. Paul
1.Gutachter:	Prof.Dr. J. Geis-Gerstorfer
2.Gutachter:	Porf.Dr. K. Böning

Meiner Familie

„Ich behalte keine Informationen im Kopf,
die in Büchern fertig verfügbar sind.“
(A.Einstein)

In diese Arbeit sind folgende Publikationen eingearbeitet:

Müller, W.-D.; Nascimento, M.; Zeddies, M.; Córscico, M.; Gassa, E.;
Fernández Lorenzo de Mele, M.;
Magnesium and its alloys as degradable biomaterials.
Corrosion studies using potentiodynamic and EIS electrochemical techniques
Materials Research, Vol. 10, No. 1, -10, 2007

Müller, W.-D.; Lorenzo de Mele, M.; Nascimento, L.; Zeddies, M.;
Degradation of magnesium and magnesium alloys: dependence on the
composition of the synthetic biological media
J Biomed Mat Res Part A (2008) accepted

Nascimento, L.; **Müller, W.-D.**; Schöpf, Chr, Lange, K.-P.
Electrochemical characterization of titanium biomaterials using the mini-cell
system
J Mat Res, Materials in Medicine 41, 3323-3327, 2006

Nascimento, L.; **Müller, W.-D.**; Carvalho, A.; Tomás, H.
Electrochemical characterisation of cobalt-based alloys using the mini-cell-
system
Dental Material 23, 369-373, 2007

Moisel, M., **Müller, W.-D.**, Rogaschewski, S., Schöpf, Ch.
Electrochemical behaviour of Amalgams using cyclic voltammetry
measurements with Mini – Cell – System
J Corr Sci Eng 7, Paper 45, 2004

Müller, W.-D., Manthey, H., Gundlach, H.-W., Plank, Th.
Electrochemical characterization of laser welding tracks
Fresenius J Anal Chem. (1998) 361, 662-666

Müller, W.-D.; Nascimento, L.; Wagner, Th, Lange, K.-P.
Comparison of different orthodontic wires based on their electrochemical
behaviour
J Mat Res, Mat Med 43(2008) under review

Müller, W.-D.; Dorow, St.; Finke, C.H.; Petzold, D.; Lange, K.-P.
Elektrochemische Charakterisierung unterschiedlicher Verbindungen
zwischen Edelstahlkrone und Klammerdraht
Dtsch Zahnärztl Z, 59, 535 – 539, 2004

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	5
2. Elektrochemische Messmethoden	17
2.1. Aufbau des Mini-Cell-Systems (MCS)	18
2.2. Aufnahme und Interpretationen von Strom(I)-Spannung(E)-Kurven	22
2.3. Interpretation des I-E-Kurvenverlaufs	23
2.3.1. Der aktive Bereich	26
2.3.2. Der passive Bereiche	26
2.3.3. Der transpassive Bereich	27
2.3.4. Die Korrosionsgeschwindigkeit	28
2.4. Einsatzmöglichkeiten des MCS	29
3. Ergebnisse	31
3.1. Untersuchung an Reinstmetallen	32
3.2. Magnesium und Magnesium-Legierungen	35
3.2.1. Magnesium und Magnesium-Legierungen als resorbierbare Biomaterialien	36
3.2.2. Elektrochemisches Verhalten von Magnesium und Magnesium-Legierungen in biologischen Modellelektrolyten	42
3.3. Elektrochemische Charakterisierung von Titan-Oberflächen	51
3.3.1. Elektrochemische Charakterisierung von Ti-Biomaterialien mit Hilfe des MCS	52
3.4. Elektrochemisches Verhalten von Kobalt-Basis-Legierungen	57
3.4.1. Die Bewertung des elektrochemischen Verhaltens von Co-Basis-Legierungen mit Hilfe des MCS	58
3.5. Die Bewertung des elektrochemischen Verhaltens von KFO-Drähten mit Hilfe des MCS	63
3.6. Amalgame	68
3.6.1. Die Bewertung des elektrochemischen Verhaltens von 13 verschiedenen Amalgamen mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie	69

3.7.	Das elektrochemische Verhalten von LASER-Schweißverbindungen	88
3.7.1.	Charakterisierung und Bewertung von LASER-Schweißverbindungen dentaler Legierungen	91
3.7.2.	Fortführung der Untersuchungen an LASER-Schweißverbindungen	98
3.8.	Elektrochemische Charakterisierung unterschiedlicher Verbindungen zwischen Edelstahlkrone und Klammerdraht	103
4.	Diskussion	111
5.	Schlussfolgerungen	121
6.	Literatur	122
7.1.	Anhang 1 – Datenbank	136
7.2.	Anhang 2 – Übersicht über verschiedenen Messprotokolle	139
7.3.	Anhang 3 – Reinstelemente und ihre Gleichgewichtsreaktionen	141
7.4.	Anhang 4 – Parametererklärung	144
7.5.	Anhang 5 – Toxizität, Allergenität, Mutagenität	145
7.6.	Anhang 6 – Literatur zum Einsatz des MCS	148
7.7.	Anhang 7 – Abkürzungen	149

1. Einleitung

Legierungen werden schon sehr lange zur Versorgung von defekten Zähnen eingesetzt, aber erst seit ca. 50 Jahren wird auch über das Problem der Zersetzung durch Korrosion und die damit verbundenen Folgen nachgedacht.

Korrosion, ein Phänomen und Problem beim Einsatz metallischer Werkstoffe fand erst im Industriezeitalter zunehmend Beachtung, da der Erhalt metallischer Konstruktionen sehr viel Geld verschlang⁹¹ bzw. immer noch verschlingt.

So begann man Ende der 50er, Anfang der 60er Jahre des 20. Jahrhunderts mit systematischen Untersuchungen zum Korrosionsverhalten dentaler Legierungen. Stegemann¹⁷⁷ hat, als einer der ersten, die Dentallegierungen klassifiziert und die Besonderheiten des Korrosionsverhaltens durch den Legierungsprozess wie auch deren Einsatz im Mund des Patienten berücksichtigt.

Derartige Betrachtungen beschränkten sich nicht nur auf die Zahnmedizin sondern wurden entsprechend auch für den Einsatz von Legierungen in der Medizin angewandt. Steinemann¹⁸⁰ hat sich darum verdient gemacht. Im Falle von Metallen und Legierungen, also metallischen Biomaterialien²²⁴ ist deren Biokompatibilität direkt mit deren Korrosionsstabilität verbunden ^{2-4,13,17,21,29,42,96,98,102,123,124,131,141,142,146,151,155,157,164,167,189,193,201,210,211,213,215,224,226-228,231,232.}

Deren Bewertung gewinnt zunehmend an Bedeutung, je mehr metallische Biomaterialien, wie künstliche Gelenke, Dentalimplantate, Kronen, Brücken und Prothesen eingesetzt werden und sich ihre Funktionsdauer immer weiter verlängert.

Korrosion eines metallischen Werkstoffes ist als Redoxreaktion mit der Umgebung definiert und hat dessen Zerstörung zur Folge⁸⁸.

Metallische, dentale Biomaterialien sind in der Mundhöhle sehr extremen Bedingungen ausgesetzt, wie dem Schema in Abbildung 1-1 zu entnehmen.

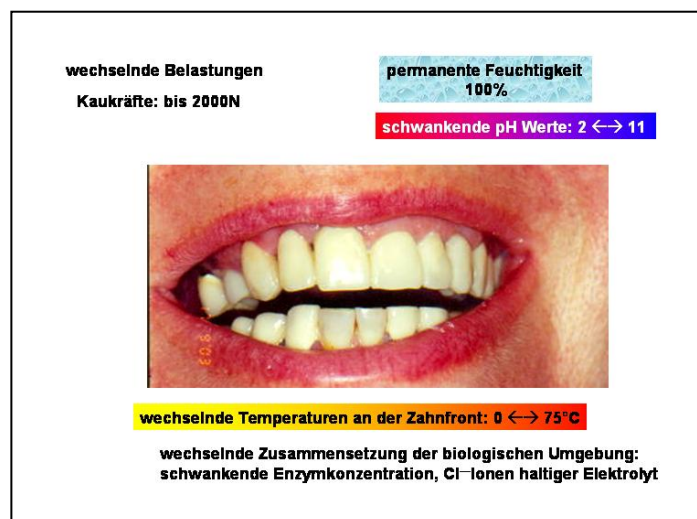


Abb. 1-1: schematische Darstellung der Umgebungsbedingungen für zahnärztliche Materialien im Mund des Patienten

So ist es inzwischen bei Neuentwicklungen, aber auch im Bestand befindlichen Legierungen üblich, diese in-vitro im Hinblick auf ihre Korrosionsstabilität zu testen, was

immer mehr an Bedeutung gewinnt, wenn man bedenkt, dass inzwischen auf dem Markt über 1000 unterschiedlich zusammengesetzte Legierungen angeboten werden.

In der ISO EN DIN Norm 10271 wird das Protokoll für die in-vitro Korrosionsprüfung von Dentallegierungen beschrieben⁵. Zwei sehr unterschiedliche Wege können beschritten werden:

1. Es kann der Immersionstest genutzt, oder
2. die Aufnahme von Polarisationskurven vorgenommen werden.

Bevor dies eingehender betrachtet wird, noch einige Bemerkungen zum Spektrum der Legierungen. Die Vielfalt der Legierungen lässt sich wie im Schema der Abbildung 1-2 dargestellt beschreiben und ordnen.

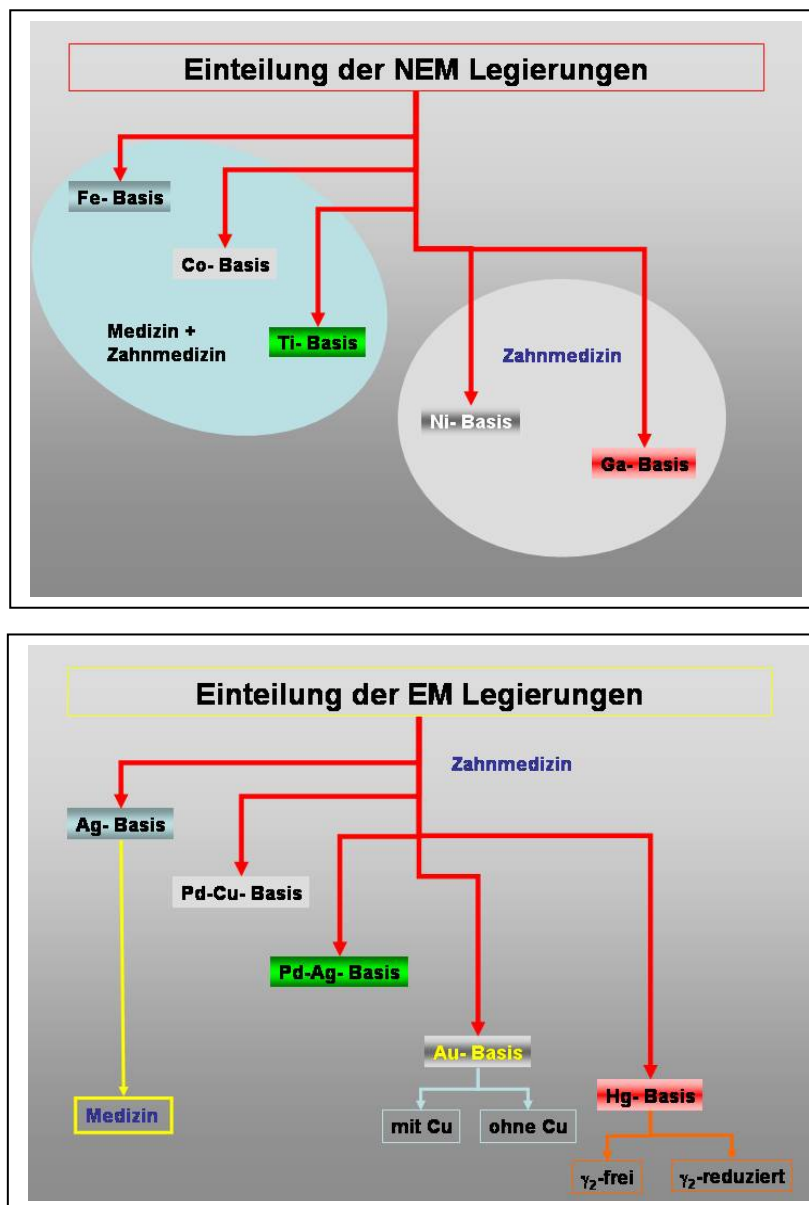


Abb. 1-2: Einteilung zahnärztlicher Legierungen:
 oben: NEM Legierungen, hinzu kommt Titan(Ti) als reines Element
 unten: EM-Legierungen, hinzu kommt Gold (Au), in Form von galvano-Au als reines Element

An Hand dieser Variationsbreite im Hinblick auf die Zusammensetzung der einsetzbaren Materialien im Patientenmund wird deutlich, wie wichtig es ist, detailliert über die Korrosionsfestigkeit der jeweiligen Legierung Kenntnis zu haben.

Diese wird durch die in der Abbildung 1-3 dargestellten Faktoren beeinflusst.

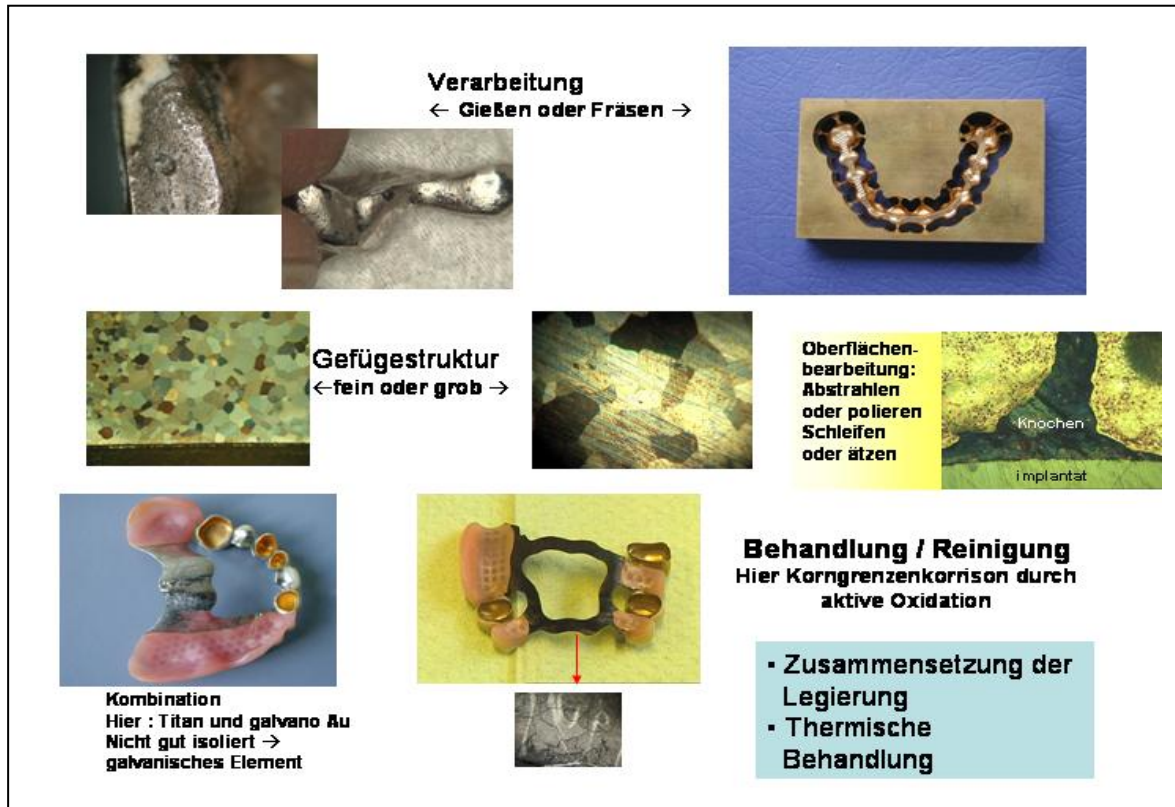


Abb. 1-3: Faktoren, die die Korrosionsstabilität dentaler Legierungen und daraus gefertigter Konstruktionen beeinflussen

Neben der Möglichkeit, dass zwei oder mehrere unterschiedlich zusammengesetzte Legierungen in den Patientenmund gelangen und so galvanische Elemente bilden können^{1,10,12,18,21,23,28,38,39,43,47,58,66,73,81,86,89,90,95,112,114,122,138,142,150,153,161,171,185,186,203,246,247}, sind auch herstellungsbedingte Veränderungen in der Zusammensetzung zu beachten, die u.a. zu Lochfraßkorrosion führen können^{41,54,55,57,61,82,84,85,99,109,139,140,144,162,187,197,223,225-229,245,246}. Schließlich spielt auch das so genannte Belüftungselement im Bereich von Kronen und Füllungsrandern eine nicht zu unterschätzende Rolle³². Im Falle von Edelmetalllegierungen ist aus ästhetischen Gründen das so genannte Anlaufverhalten ebenfalls zu berücksichtigen. Letzteres ist auf die Bildung von Oxiden bzw. Sulfiden von Bestandteilen edler Legierungen zurückzuführen, insbesondere im Falle von Silber- und Kupfer-haltigen Legierungen^{9,24,25,44,45,48,79,80,97,110,121,128,130,152,155,159,160,168,174-176,184,190,242}.

Schon an Hand der Auflistung der verschiedenen Korrosionsarten und Einflussparameter wird ersichtlich, wie schwierig es ist, verlässliche Informationen über das Korrosionsverhalten dentaler Legierungen zu erhalten.

Unglücklicherweise enthalten die Normen DIN 50900⁵⁰ sowie ISO 10271 nur Vorschriften, wie an Hand von Laborversuchen, weit weg von den realen Applikationsbedingungen, die Korrosionsfestigkeit geprüft werden kann. Das beginnt damit, dass wie auch im technischen Bereich üblich, mit Hilfe von relativ großflächigen Proben

Untersuchungen vorgenommen werden. Die Prüfung dentaler Legierung in der DIN 13912⁵¹ sah gar nur einen Immersionstest vor. Auch wenn inzwischen elektrochemische Polarisationsmessungen als Methode zur Bewertung des Korrosionsverhaltens dentaler Legierungen Eingang in die Norm ISO 10271 gefunden haben, sind auch diese noch weit von den realen Applikationsbedingungen entfernt.

Anliegen dieser Arbeit war es daher, ein bestehendes Messverfahren so anzupassen, das es möglich ist, auf realen, für den direkten Einsatz hergestellten Objekten, wie Inlays, Onlays, Kronen, Brücken, kieferorthopädischen Drähten und LASER-Schweißverbindungen Untersuchungen zur Bewertung ihres elektrochemischen Verhaltens und damit auch ihrer Korrosionsstabilität vornehmen zu können und dies auch für die entsprechenden Applikationen zu überprüfen.

So wurde eine einfach anwendbare, elektrochemische Messzelle gebaut, die es erlaubt, auf Flächen von bis zu 0,005cm², d.h. 0,5mm² elektrochemische Messungen vorzunehmen. Es musste ein darauf abgestimmtes Messprotokoll entwickelt und getestet werden, das eine verlässliche Bewertung, auch den Vergleich verschiedener Legierungen sowie der Korrosionsstabilität von Löt- und Schweißverbindungen erlaubt. Mit der Einführung des Nd-YAG Laserschweißverfahrens in die Zahntechniklabore stand auf einmal das Problem der schnellen und zuverlässigen Bewertung derartig hergestellter Verbindungen, da diese sich einer klassischen Vorhersage entzogen.

Das Korrosionsverhalten dentaler Legierungen und deren Bestimmung

Korrosion, die im Zusammenhang mit dentalen bzw. medizinischen Legierungen betrachtet werden muss, tritt immer dann auf, wenn Feuchtigkeit, d.h. Wasser in Kontakt mit dem Metall / Legierung kommt⁹¹.

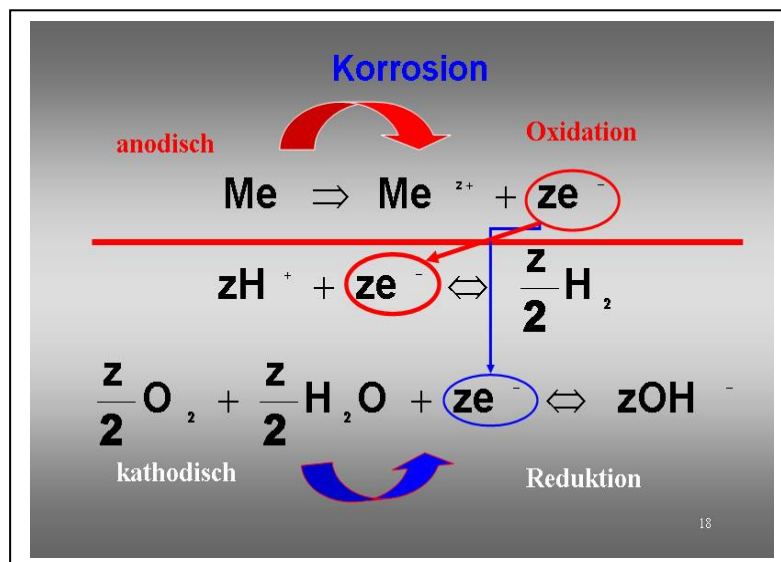


Abb. 1-4: Schema der Korrosionsreaktionen, unterteilt in anodische und kathodische Teilreaktion

Das Schema in der Abbildung 1-4 gibt einen Überblick über den prinzipiellen Ablauf von Korrosionsreaktionen. Man unterscheidet zwischen der anodischen und der kathodischen Reaktion. Die anodische Reaktion beschreibt die Oxidation des Basismaterials (Metall respektive Legierung) unter Bildung von Metallionen, die, sofern sie den Volumenverband verlassen, als positiv geladene Ionen an der Oberfläche verbleiben. Die freigesetzten Elektronen sind auf Grund der elektrischen Leitfähigkeit dann Bestandteil

des so genannten Elektronengases und dienen der Kompensation der positiven Ladung der Metall-Ionen, die an der Oberfläche haften. Es kommt zur Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht. Die thermodynamischen Voraussetzungen dafür können mit Hilfe der Nernst'schen Gleichung vorherberechnet werden und führten zur elektrochemischen Spannungsreihe der Metalle. Sie ist die Basis für die Einteilung in edle und unedle Elemente, wie in der Abbildung 1-5 schematisch dargestellt.

Pourbaix hat zudem sich mit der Abhängigkeit des Potentials vom pH Wert beschäftigt und für jedes Element eine thermodynamische Vorhersage zusammengestellt¹⁴⁷. Letzteres hat er auch auf die Bewertung von metallischen Biomaterialien übertragen¹⁴⁹.

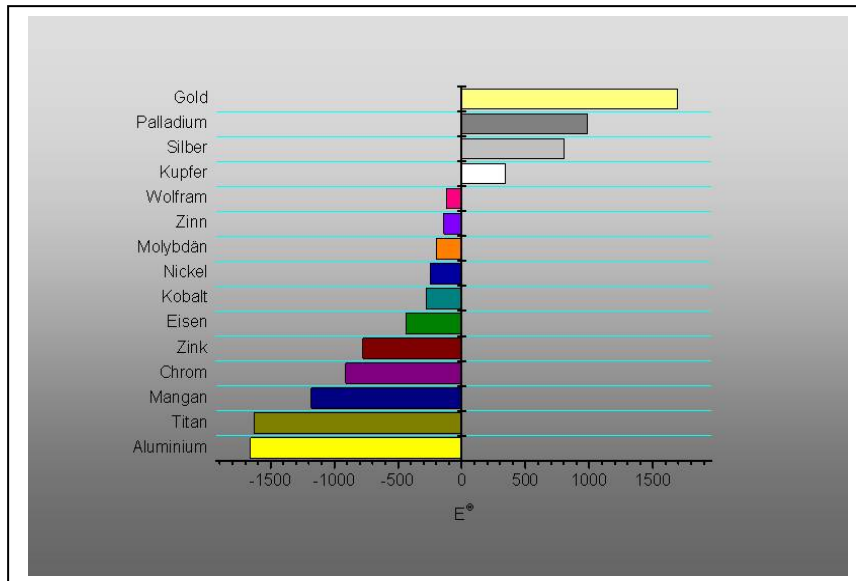


Abb.

1-5: elektrochemische Spannungsreihe der Elemente, Standardpotential E^\ominus [mV] vs. NHE

Solange das Gleichgewicht in der Grenzfläche zwischen Volumenmaterial und adsorbierten Metall-Ionen nicht gestört wird, kommt dieser Prozess mit Erreichen des Gleichgewichtes zu Stillstand.

Umso wichtiger ist es zu wissen, welche kathodischen Prozesse können in Kopplung mit dem anodischen Prozess auftreten. Diese sind in der Abbildung 1-6 unter Berücksichtigung des pH-Wertes des die Probe umgebende Elektrolyten aufgeführt.

Korrosion tritt erst dann ein, wenn das in der anodischen Reaktion eingestellte Gleichgewicht beeinflusst wird. Das kann einmal durch den Entzug von Elektronen, aber auch durch die Bildung von chemischen Verbindungen mit den Metall-Ionen erfolgen. Es ist auch denkbar, dass beide Prozesse ablaufen und somit die Korrosionsgeschwindigkeit erhöht wird.

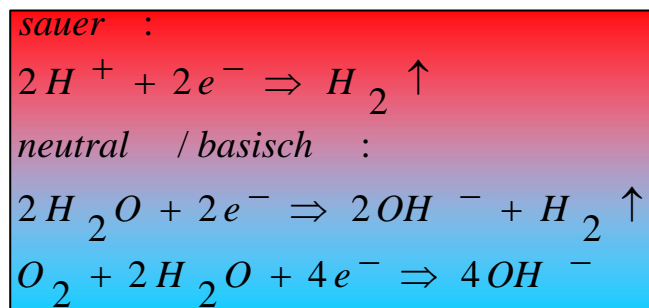


Abb. 1-6: kathodische Reaktionen, unter Berücksichtigung des pH Wertes des Elektrolyten

Wie der Abbildung 1-6 zu entnehmen, können zwei unterschiedliche Reaktionen Elektronen verbrauchen, zum einen die Bildung von Wasserstoff durch die Reduktion von Protonen (H^+), oder aber zum anderen durch die Reduktion von gelöstem Sauerstoff (O_2) unter Bildung von OH^- -Ionen.

Die theoretische Möglichkeit, an Hand von thermodynamischen Berechnungen, in diesem Fall von Potentialen, entsprechende Reaktionsabläufe vorhersagen zu können, ist begrenzt, da durch kinetische Barrieren, die Prozesse verhindert bzw. behindert und so die Reaktionsgeschwindigkeit beeinträchtigt werden können⁶⁵.

Tritt nun Korrosion auf, dann ist davon auszugehen, dass über kurz oder lang ein Materialverlust auftritt. Dieser kann sich durch Verfärbungen, aber auch durch eine Aufrauung der Oberfläche bemerkbar machen. Neben dem Verlust an Integrität kann dies dann auch die Plaqueakkumulation befördern, was wiederum zu einer Verstärkung der Korrosion als Folge der Absenkung des pH Wertes im Kontaktbereich Plaque – Metall-Oberfläche^{28,70,71,77,94,143,144,158,172,183} führen kann.

Für in-vitro Tests der Korrosionsstabilität gibt es zwei unterschiedliche Wege, zum einen die direkte Bestimmung des Masseverlustes zum anderen die indirekte Bewertung durch eine elektrochemische Analyse. Schematisch ist der Untersuchungsablauf in der Abbildung 1-7 dargestellt.

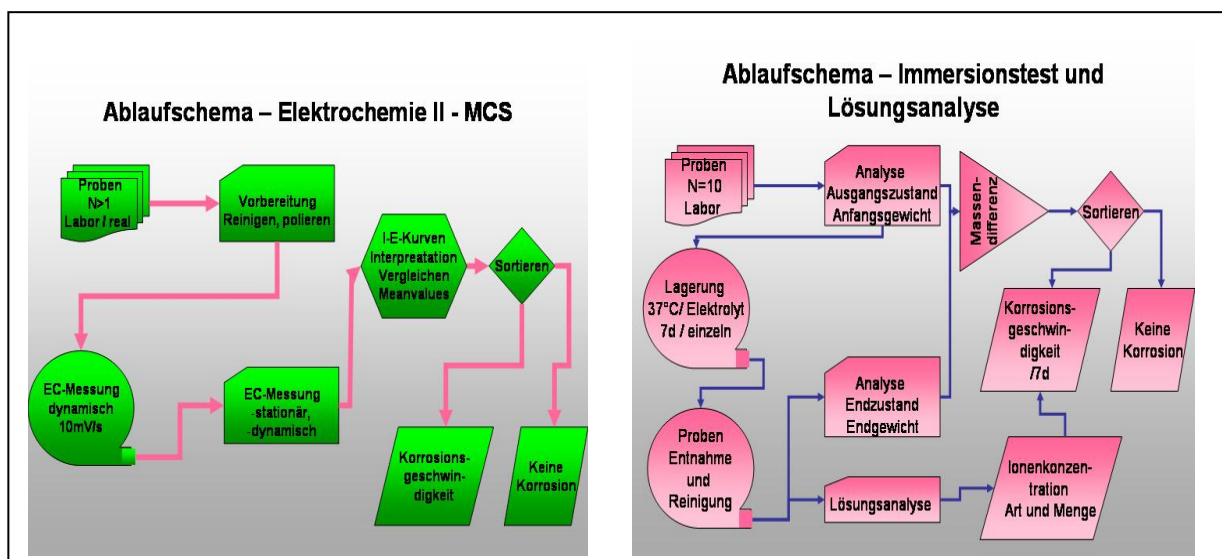


Abb. 1-7: schematische Darstellung des Untersuchungsablaufes zur Bewertung der Korrosionsfestigkeit von Dentallegierungen.
links: elektrochemische Messung, rechts: Immersionstest mit Lösungsanalyse

Vorteilhaft am Immersionstest ist dessen einfache Handhabung. Allerdings wird oft nicht berücksichtigt, dass die sich bildenden Korrosionsprodukte nicht zwangsläufig gelöst im Untersuchungsmedium vorliegen, sondern fest an der Oberfläche der Probekörper haften. Sie müssen dann sorgfältig und vorsichtig, ohne zusätzliche Schädigungen hervorzurufen, von dieser abgelöst werden, damit man den eingetretenen Gewichtsverlust auch tatsächlich bestimmen kann.

Ergänzt wird dieser Test noch durch eine Analyse der Korrosionslösung, um so die Information über die Menge und Art der korrodierten Elemente einer Legierung ermitteln zu können. Hier greift man auf die sehr empfindliche Analysetechnik der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS), insbesondere die ICP-AAS, Inductive Coupled Plasma, zurück. Die

Möglichkeiten und Grenzen dieses Untersuchungsweges sind von Strietzel¹⁸¹, Schwickerath¹⁶⁹ und anderen Autoren^{206,214,225} ausführlich beschrieben worden.

Nachteile des Immersionstest sind die Notwendigkeit, separate, großflächige Proben anfertigen zu müssen sowie die Dauer der Versuche, mit einer Mindestliegezeit von 7 Tagen. Somit sind zeitnahe Untersuchungen nicht möglich. Im Falle von EM-Legierungen kommt noch ein erheblicher Kostenaufwand für das Material hinzu.

Elektrochemische Messungen, d.h. die Aufnahme von Strom(I)-Spannungs(E)-Kurven sind ebenfalls, einmal abgesehen von den notwendigen technischen Voraussetzungen, relativ einfach zu handhaben. Das Problem besteht darin, die erhaltenen Ergebnisse richtig zu interpretieren. Dafür kann auf einen sehr großen Erfahrungsschatz aus der Industrie zurückgegriffen werden, allerdings nur bezüglich der Verfahrensprinzipien, weniger bezogen auf den Vergleich mit vorhandenen experimentellen Ergebnissen⁹¹. Das liegt insbesondere daran, dass die im zahnärztlichen, aber auch medizinischen Bereich eingesetzten Legierungen wenig oder überhaupt nicht industriell eingesetzt werden. So mussten und müssen eigene Erfahrungen und Erkenntnisse gesammelt und verglichen werden. Erschwerend kommt hinzu, dass für die meisten der Legierungen keine Vorstellungen darüber existieren, wie denn nun der Korrosionsprozess, also die Zerstörung der Legierung unter den besonderen Bedingungen der Mundhöhle oder im Körper im Einzelnen von statten geht.

Der Einsatz elektrochemischer Messtechniken geht zurück bis in die sechziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts. So wurden 1967 erste Ergebnisse zur elektrochemischen Charakterisierung von Dentallegierungen veröffentlicht^{87,190}. Mansfeld¹¹⁸ hat mit der Polarisationswiderstandsmethode einen wesentlichen Grundstein für die Nutzung von I-E-Kurven zur Bewertung des Korrosionsverhaltens von Legierungen gelegt. Dies nutzend sind in zwischen ein Vielzahl von Publikationen erschienen, die sich mit dem Einsatz elektrochemischer Messtechniken zur Bewertung der Korrosionsfestigkeit von medizinischen und Dentallegierungen befassen^{8,10,25,37,44,45,48,54,75,81,86,91,94,97,100,103,106,116,128-130,134,135,137,149,153,161,165,168,170,172,174,178,191,192,217,219,251}.

Bei den elektrochemischen Techniken handelt es sich in allen Fällen um voltammetrische Meßmethoden. Eine Auswahl von Untersuchungen aus der Literatur, wie in der Tabelle in Anhang 2 zusammengestellt, macht deutlich, wie schwierig ein Vergleich der Ergebnisse ist. Daraus geht hervor, dass sehr unterschiedliche Protokolle genutzt werden. Diese unterscheiden sich in der Wahl der Probenvorbereitung, der Messparameter, wie auch der Elektrolyten.

Nachteilig ist auch, dass für den Einsatz von Materialien in klassischen Korrosionsmesszellen Proben mit einer Arbeitsfläche von 1cm² benötigt werden. D.h. die dafür hergestellten Proben müssen extra angefertigt werden und sind zudem in Form und Größe weit entfernt von dem, was als Krone oder Brücke in den Patientenmund eingesetzt wird. Hinzukommt, dass die Ver- bzw. Bearbeitung zwar an den Ablauf im technischen Labor angelehnt, aber dennoch nicht mit diesen vergleichbar sind.

Neben der Frage nach dem möglichen Materialverlust durch Korrosion war und ist auch von Interesse zu wissen, wie sich durch Veränderungen der Oberfläche möglicherweise die Kontaktbereiche zwischen Dentallegierung und Gewebe verändern, abgesehen von den ästhetischen Aspekten, die sich durch die Verfärbungen als Folge der Oxidation ergeben.

Mangel bisheriger Untersuchungen zum elektrochemischen Verhalten metallischer Biomaterialien bzw. dentaler Legierungen

Elektrochemische Messungen werden schon seit vielen Jahren durchgeführt. Dennoch ist es bis heute nicht selbstverständlich und klar, derartige Untersuchungen zur Bewertung des Korrosionsverhaltens zahnärztlicher Legierungen sowie der Charakterisierung von Biomaterialien einzusetzen.

Die Gründe dafür sind verschieden. So haben der experimentelle Aufwand, wenig reproduzierbare Ergebnisse, komplexe Deutungs- und Erklärungsmöglichkeiten und die damit verbundenen Schwierigkeiten realistischer Vorhersagen und Bewertungen dazu beigetragen.

Kuhn et al¹⁰⁸ haben schon 1988 eine kritische Wertung der bis dahin publizierten elektrochemischen Untersuchungen an Dentallegierungen vorgenommen. Darin wird auch auf die Mängel in den Untersuchungen hingewiesen, wie z.B. den Einsatz ungenügend konfigurierter Potentiostaten, die zu Potential- und Stromverschiebungen führten, wodurch solche Ergebnisse nicht für vergleichende Betrachtungen herangezogen werden können.

Dabei sind die Vorzüge elektrochemischer Messungen vielfältig und bestechend, wie

- die direkte Bewertung der Korrosionsstabilität,
- die Analyse der unterschiedlichen Überspannungsverhältnisse, anodisch und kathodisch ,
- die Bewertung des Aktiv-Passiv-Verhaltens,
- die Bewertung der Stabilität und Leitfähigkeit der Deckschicht,
- die Berechnung der Korrosionsgeschwindigkeit

Und dies alles unter den Bedingungen unter denen diese Materialien und Werkstoffe tatsächlich funktionieren sollen, bzw. eingesetzt werden.

Nutzbar können derartige Untersuchungen dann werden, wenn es möglich wird, auf Oberflächen von realen Konstruktionen und nicht auf speziell angefertigten Laborproben messen zu können.

Gegenwärtig kann die Bewertung der Korrosionsstabilität auf den folgenden Wegen vorgenommen werden:

1. mikroskopisch, Licht- und / oder Rasterlektronenmikroskop, Bewertung der Oberflächenveränderung nach Lagerung in entsprechenden Elektrolyten;
2. Durchführung des Immersionstests nach DIN 13912 durch Ermittlung der Massedifferenz von Probekörpern, die über 7 Tage bei 37°C in entsprechenden Elektrolyten gelagert wurden, durch einfaches Auswiegen vor und nach Lagerung.
3. Die Durchführung des Immersionstests, siehe Punkt 2, ergänzt durch eine Analyse der Elektrolytzusammensetzung mit Hilfe von AAS bzw. ICP.
4. elektrochemische Bewertung der Korrosionsstabilität nach ISO 10721

Schematisch sind die einzelnen Abläufe in den Abbildungen 1-8 dargestellt.

Technik der Korrosionsanalyse	Schematische Darstellung des Ablaufes
Mikroskopische Bewertung	<p>Ablaufschema – Mikroskopische Analyse</p>
Immersionstest → nur Auswiegen	<p>Ablaufschema – Immersionstest</p>
Immersion mit Lösungsanalytik gekoppelt	<p>Ablaufschema – Immersionstest und Lösungsanalyse</p>
Elektrochemische Charakterisierung klassische Probengeometrie und Zellkonfiguration	<p>Ablaufschema – Elektrochemie I</p>
Elektrochemische Charakterisierung → MCS	<p>Ablaufschema – Elektrochemie II - MCS</p>

Abb. 1-8: schematische Darstellung der Arbeitsabläufe für die verschiedenen Korrosionsmessmethoden

Die Fa. Cendre Metaux hat ihre Legierungen einer systematischen elektrochemischen Untersuchung zur Bewertung des Korrosionsverhaltens unterzogen. Dabei stellten sie fest, dass durch thermische Behandlung der Legierungen, z.B. beim Aufbrennen von Keramiken, dramatische Veränderungen in der Zusammensetzung und somit auch im Korrosionsverhalten auftreten können. In Cu-haltigen Gold-Legierungen wurde eine signifikante Zunahme von Cu und Zn an der Oberfläche beobachtet.

Es wird darauf hingewiesen, dass Kontakte zwischen EM und NEM-Legierungen zu vermeiden sind.

Eichler et al.⁵² haben das elektrochemische Verhalten von unterschiedlich zusammengesetzten Ni-Legierungen NCA (Ni-Cr-Al) und NCS (Ni-Cr-Si) untersucht und bewertet. Sie konnten zeigen, dass die Legierung NCS, durch Substitution des im NCA enthaltenen Al durch Si, die Lochfraßanfälligkeit reduziert werden konnte. Dies wurde deutlich sichtbar an den gezeigten I-E-Kurven, in denen der negative Loop am anodischen Schaltpotential im Verlauf des Meßzyklus kleiner wurde. Darauf wurde von Eichler jedoch nicht explizit eingegangen, obwohl ein derartiges Verhalten typisch und charakteristisch für Lochfraß ist.

Weber^{214,216-218} weist auf die Notwendigkeit der Kenntnisse elektrochemischer Reaktionen als Voraussetzung für die Umsetzung und das Verständnis von elektrochemischen Messungen hin.

Letzteres wurde auch unter dem Gesichtspunkt geäußert, dass die Vielfalt der Legierungen auf dem Markt sehr groß ist. Neben der Einteilung der Legierungen wird auf die besonderen Korrosionsphänomene galvanische Kontakte, Lochfraß und gleichmäßige Korrosion eingegangen und dies an Hand von Beispielen aus der Klinik belegt. Als Ursachen werden Veränderungen in der Legierungszusammensetzung infolge der Verarbeitung aber auch Kontakte zwischen Legierungen unterschiedlicher Zusammensetzung genannt. An Hand einer in-vivo Studie²¹³, in der Patienten mit einer Aufbißschiene, die unterschiedliche Legierungen enthielt, versorgt wurden und deren Speichel untersucht wurde, zeigte deutlich unterschiedliches Korrosions- und Abriebverhalten.

Grosgogeat et al.⁷⁴ gehen auf die Frage der Bildung von galvanischen Elementen zwischen Ti und Ti-Legierungen und unterschiedlichen, üblicherweise im Patientenmund eingesetzten Legierungen ein. Im Fordergrund stand die Frage nach der möglichen galvanischen Kopplung von Implantat und Suprakonstruktion. An Hand von I-E-Kurven und daraus konstruierten Evans Diagrammen wurden entsprechende Betrachtungen angestellt.

Es zeigte sich, dass verschiedene Faktoren mitberücksichtigt werden müssen:

- 1- Potentiale
- 2- Polarisation
- 3- Kontaktflächengröße
- 4- galvanischer Strom, bzw. Widerstand
- 5- Elektrolytzusammensetzung
- 6- Belüftung
- 7- Bewegung
- 8- Diffusion
- 9- Temperatur

Ausgehend von den Evans Diagrammen⁹¹ wird an Hand der Mischpotentiale und dem sich an diesem Punkt einstellenden Stromes die Korrosionsgeschwindigkeit vorherberechnet.

Interessanterweise wird ein Oxidschichtwachstum auf Ti von 2,3 nm/V angegeben, was nach ungefähr 2 Tagen zu stationären Bedingungen auf der Oberfläche führt. In Gegenwart von Cl⁻-Ionen kann es zu lokalen Störungen des Oxidfilms auf Ti6Al4V kommen.

Horasawa⁸³ hat die galvanische Interaktion zwischen Amalgamen, bzw. Ga-Legierungen und Ti untersucht. Grundthese hier war unter anderem, dass der fließende Kurzschlußstrom nicht nur über die metallischen Kontakte abgeleitet wird, sondern auch über die Zellen, was zu Schmerzen führen kann. Hinzukommt eine weitere Betrachtung zu den Kontaktverhältnissen, die unterteilt werden in

- Dauerkontakt, direkter permanenter Stromfluß
- unterbrochener Kontakt, mit kurzzeitig hohen Stromflüssen nach Abrasion und Aktivierung der Kontaktflächen.

Aus den Untersuchungen geht hervor, dass Kontakte mit Amalgamen unkritisch die mit Ga-Legierungen auf Grund ihrer Korrosionsanfälligkeit jedoch problematisch sein können und daher nicht auftreten sollten.

Venugopalan²⁰⁰ stellt eine Gleichung für die Bewertung der Stabilität von Kopplungen unterschiedlich zusammengesetzter Legierungen auf.

$$E_{safety} = E_{OC}^{couple} + 262 \quad (1-1)$$

Danach gilt eine Kopplung zwischen unterschiedlich zusammengesetzten Legierungen als sicher, wenn das Durchbruchpotential einer der beiden Legierungen nicht unter diesem berechneten Grenzwert liegt.

Dabei wird davon ausgegangen, dass eine Potentialdifferenz von 262 mV immer auftreten kann.

Velten et al¹⁹⁹ zufolge können die im Körper auftretenden Potentiale Werte zwischen 400 und 600mV annehmen. Interessanterweise wurde darauf hingewiesen, dass Ti6Al4V im Körper sichtbar korrodiert und der Schutz dieses Materials am besten in sauren Lösungen ist.

Einen interessanten experimentellen Ansatz zur Untersuchung von Lokalelementen auf zahnärztlichen Konstruktionen verfolgte Böning³¹. Ausgangspunkt seiner Überlegungen war, dass durch Plaqueakkumulation eine Abdeckung der Oberfläche erfolgt, verbunden mit einer Veränderung der Lösungszusammensetzung unter dem Belag infolge der Absenkung des pH-Wert und Abnahme des gelösten Sauerstoffs. Im Ergebnis konnte gezeigt werden, dass die elektrochemische Simulation eine geeignete Möglichkeit zur Vorhersage von korrosiven Angriffen auf der Basis von Spaltkorrosion und Lokalelementen ist.

Der Einsatz elektrochemischer Messmethoden bietet also den Vorteil, verschieden Informationen im Verlaufe einer Untersuchung zu erhalten. Details der Bewertung elektrochemischer Untersuchungen sind im Anhang 2 zusammengefasst.

Seit 2005 gilt die ISO EN DIN 10271⁵ in der sowohl der Immersionstest als auch die Polarisationskurven zur Bewertung des Korrosionsverhaltens herangezogen werden können.

Grundlage dafür waren die in verschiedenen, vergleichbaren Abhängigkeiten bei der Bewertung und dem Vergleich verschiedener Legierungen. Letztendlich wurden auch erste Versuche eine Systematisierung von Dentallegierungen auf der Basis von elektrochemischen Messungen vorgeschlagen^{8,116}.

Um vergleichbare, die Vielzahl an Variationen berücksichtigende, und dennoch schnell und zuverlässige Bewertungen des elektrochemischen Verhaltens und damit auch

des Korrosionsverhaltens dentaler und medizinischer Legierungen vornehmen zu können, bedarf es einer Anpassung der elektrochemischen Messzelle, um auf kleinen Flächen von kleinen Werkstücken, die für den realen Einsatz hergestellt wurden, messen zu können.

Dabei wird auf die Erfahrungen von Untersuchungen aus der Literatur zurückgegriffen. Ziel ist die Validierung der Meßmethode, aber vor allem die Erstellung einer Datenbank, die für vergleichende Betrachtungen relevante Daten enthält und als Basis für andere Untersuchungen dienen kann. Dabei wird eine offene Struktur angestrebt, um diese immer weiter mit neuen Daten füllen und erweitern zu können.

2. Elektrochemische Messmethode

Klassische elektrochemische Messzellen lassen nur wenig Raum für viele Probleme und Fragestellungen im Bereich der metallischen Biomaterialien, wie Dentallegierungen, Endoprothesen, aber auch Stents. Gleiches gilt auch für spezielle Anwendungen in der Industrie, wie z.B. die Korrosionsfestigkeit von LASER geschweißten Verbindungen. So war es nur folgerichtig, nach einer handhabbaren Miniaturisierung einer elektrochemischen Messzelle zu suchen.

Das Mini-Cell-System – kurz MCS reiht sich in die elektrochemische Mikrosystemtechnik ein, die sich der Lösung spezieller Probleme der Materialforschung widmet¹⁶⁸, wie in Abbildung 2-1 schematisch dargestellt.

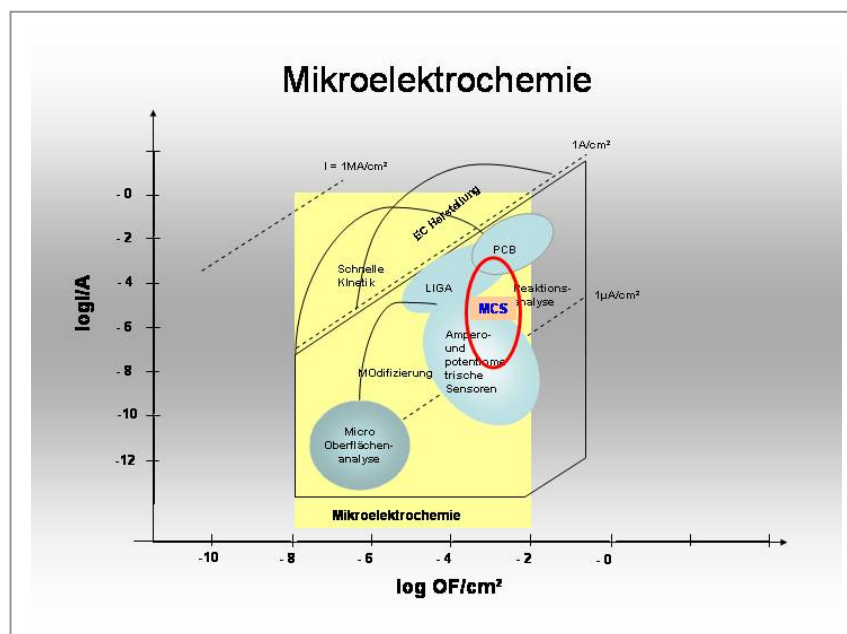


Abb. 2-1: Darstellung des Arbeitsbereiches der Mikroelektrochemie modifiziert nach Schultze et al.¹⁵⁹

Die Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens metallischer Biomaterialien und dentaler Legierungen ist nur mit Hilfe von elektrochemischen Messzellen mit einer 3-Elektroden Technik gekoppelt an leistungsfähige Potentiostaten möglich. Vorteile des MCS sind seine einfache Handhabung, die schnelle Messung, vergleichbare Auswertungen und gute Reproduzierbarkeit.

2.1. Aufbau des MCS

Wie auch im Falle der klassischen Korrosionsmesszelle handelt es sich beim MCS um ein 3-Elektroden – System, bestehend aus der Referenzelektrode (RE), der Gegenelektrode (GE) und der eigentlich zu untersuchenden Arbeitselektrode (AE).

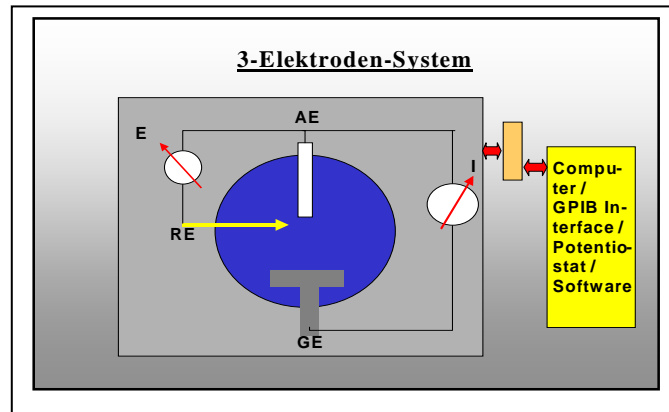


Abb. 2-2: schematische Darstellung des Funktionsprinzips der 3-Elektroden-Messtechnik

Damit wird der Komplexität elektrochemischer Messungen Rechnungen getragen⁹¹. So kann eine definierte Potentialeinstellung zwischen AE und RE erfolgen und der sich einstellende Strom zwischen AE und CE bestimmt werden, schematisch ist das in Abbildung 2-2 dargestellt. Konstruktiv ist das so gelöst, wie in der Abbildung 2-3 und im Detail in Abbildung 2-5 zu sehen. Das MCS setzt sich aus folgenden Bestandteilen zusammen:

- dem Kopf, im Bild blau;
- dem Körper
- der Spitze
- der Spritze.

Der Kopf beinhaltet den Steckkontakt für die RE und GE sowie beide Elektroden. Als RE wird üblicherweise eine gesättigte Kalomel Elektrode (SCE – saturated calomel electrode) genutzt, als GE fungiert ein um die RE gewickelter Platin-Draht.



Der Körper ist der Raum in dem der Elektrolyt vorgehalten wird. Hier wird sowohl die Spritze, die für das Einsaugen von Elektrolyten, als auch die eigentliche Meßspitze befestigt. Über die Spritze kann das Niveau und die Menge an Elektrolyt gesteuert und das Auslaufen des Elektrolyten verhindert werden.

Abb. 2-3: MCS, zusammengesetzt

Die Konstruktion der Minizelle unterscheidet sich von den klassischen Meßzelle in Folgendem:

1. dem Elektrolytvolumen
2. der aktiven Messfläche der Arbeitselektrode
3. der Einbindung der AE in den Meßkreis
4. dem Abstand zwischen Referenz- und Arbeitselektrode
5. der Entlüftung des Elektrolyten.

Es werden ca. 5ml Elektrolyt zur Füllung der Messzelle benötigt.

Die aktive Meßfläche der AE hat eine Größe von $0,005\text{cm}^2$ bzw. $0,5\text{mm}^2$. Durch entsprechende Präparation der Pipettenspitze bis hin zum Weglassen der Spitze kann die aktive Meßfläche zwischen $0,005\text{cm}^2$ und $0,15\text{cm}^2$ variiert werden.

Durch Aufsetzen der Messpipettenspitze und Druckausgleich über die angeschlossene Spritze kann der in der Messzelle befindliche Elektrolyt auf die Oberfläche der AE gedrückt werden.

Der Abstand zwischen RE und AE liegt zwischen 2 und 4 cm und befindet sich im gleichen Abstand wie der zwischen der GE und AE. Für eine Minimierung der Spannungsabfälle wird im Falle der klassischen Messzellen eine Luggin Kapillare eingesetzt. Sie ist eine feine, Elektrolyt gefüllte Kapillare, die bis auf wenige Millimeter an die Oberfläche der AE herangeführt wird, ohne die Stromfeldlinien zu beeinflussen. Auf Grund der Konstruktion des MCS ist das so nicht möglich. Die Messungen zeigen aber, dass es im Falle des MCS keine Auswirkung hat.

Wenn während der Messung des Potentials der AE ein Strom fließt, so muß ein Spannungsabfall in Höhe von iR_s berücksichtigt werden. R_s ist der Lösungswiderstand zwischen den Messelektroden.¹⁶⁶ Es gilt für das angelegte Potential:

$$E_{\text{angel}} = E_{GG} + \eta + iR_s \quad (2-1)$$

iR_s ist der ohmsche Spannungsabfall in der Lösung. Sein Beitrag kann durch eine geeignete Zellkonstruktion und Instrumentierung minimiert werden¹⁵.

In Experimenten wo der Beitrag von iR_s sehr hoch sein kann, wird auf eine 3-Elektrodenkonfiguration zurückgegriffen. Bei dieser Anordnung wird das Potential zwischen der AE und einer so genannten Referenz- (RE) oder auch Bezugs-(BE) Elektrode eingestellt und der durch die elektrochemische Zelle fließende Strom zwischen der AE und der GE gemessen. Im Falle des MCS ist der iR_s Beitrag bei einer guten Leitfähigkeit des Elektrolyten mit einem Lösungswiderstand von 30 bis $50\ \Omega$ bei real gemessenen Strömen zwischen 10^{-8} bis 10^{-6} A vernachlässigbar.

Die Arbeitsfläche der AE liegt zwischen $0,005$ und $0,008\text{cm}^2$. Das ist ein 250igstel einer Fläche von 1cm^2 . Durch diese Flächenverkleinerung kann die Höhe des fließenden Stromes deutlich verringert werden. Mit Hilfe entsprechend empfindlicher Messtechnik können derartig kleine Ströme gemessen werden.

Die Entlüftung des Elektrolyten wird durch eine kathodische Polarisation erreicht. Neben der Reduktion auf der Oberfläche vorhandener Oxide wird je nach Probe früher oder später auch Wasserstoff durch Elektrolyse des Elektrolyten gebildet, der mit dem in

Oberflächennähe befindlichen, gelösten Sauerstoff zu Wasser reagiert und somit die Entlüftung realisiert.

Eine weitere Besonderheit ergibt sich aus der Konstruktion der Pipettenspitze, die auf die Oberfläche aufgesetzt wird. Sie kann direkt aufgesetzt werden, es kann aber auch ein Tropfen gebildet und dieser mit der zu untersuchenden Fläche in Kontakt gebracht werden, wie in der Abbildung 2-4 skizziert.

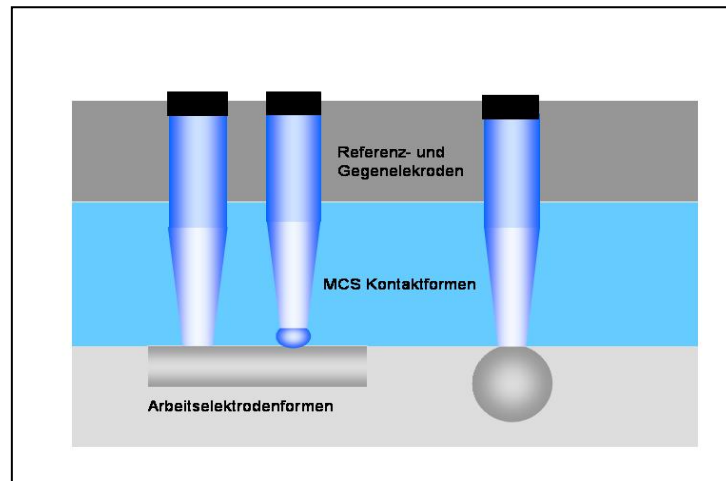
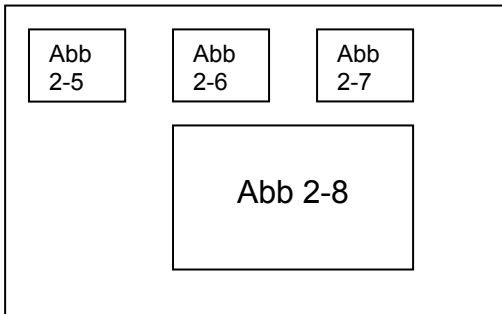
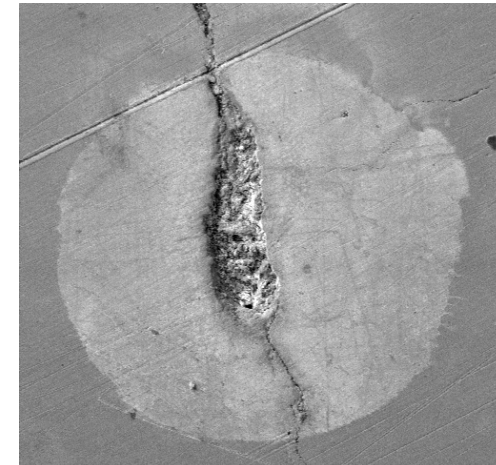
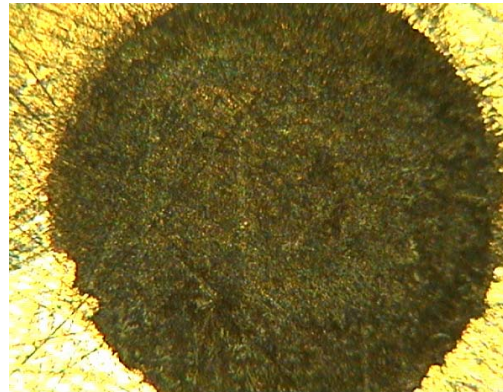


Abb. 2-4: Schematische Darstellung möglicher Kontakte zwischen dem MCS und verschiedenen AE-Formen, links Platte mit aufgesetzter Spitze oder Tropfen, rechts Kontakt zu einem Draht, bzw. einer gebogenen Oberfläche

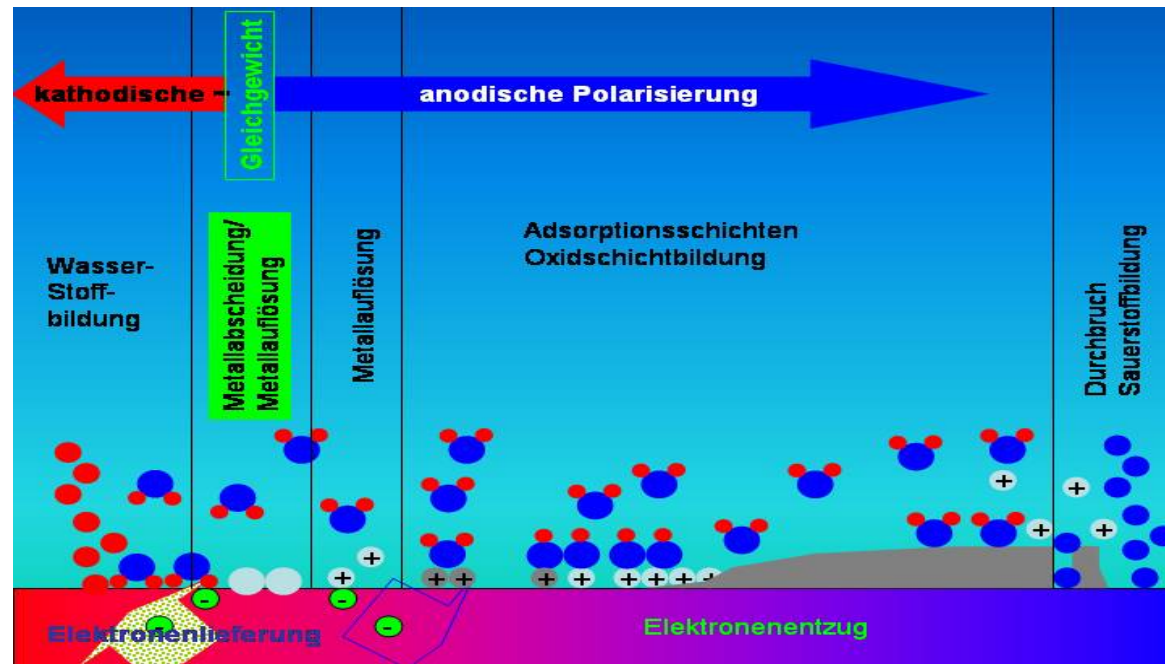
Bedingt durch die Konstruktion treten weder Konvektion noch Migration im größeren Maßstab auf¹⁵. So kommt es in Folge von Reaktionen an der Oberfläche zur Bildung von Schichten, vergleichbar mit einer Dünnschichtzelle¹⁶, die auch im Falle der Bildung von löslichen Reaktionsprodukten nicht von der Oberfläche in Richtung Kathode diffundieren.

D.h. es kann davon ausgegangen werden, dass nur die Prozesse, innerhalb der elektrochemischen Doppelschicht erfasst werden.

Treten unter anderem gasförmige Produkte, wie Wasserstoff oder Sauerstoff, an der AE durch entsprechende Polarisierung auf, steigen diese langsam auf bzw. bilden eine größere Gasblase, die schließlich den Kontakt zur AE unterbrechen kann.



- Abb. 2-5: Details des MCS
- Abb. 2-6: LM Aufnahme eines Messflecks
- Abb. 2-7: REM Aufnahme eines Messflecks auf einer LASER Schweiß-Verbindung
- Abb. 2-8: Schematische Darstellung der Elektrodenreaktionen inklusive des Schichtaufbaus in der Nähe der Elektrodenoberfläche in Abhängigkeit von der Polarisierung



2.2. Aufnahme und Interpretation von Strom(I) – Spannungs (E) – Kurven

Polarisationskurven, d.h. Strom (I) – Spannungs (E) – Kurven, in Sauerstoff freien Elektrolyten aufgenommen, erlauben eine verlässliche Vorhersage des Auftretens bzw. der Abwesenheit von Korrosion von Metallen und Legierungen^{148,149}. Sie geben Auskunft über verschiedene an der metallischen Oberfläche im Kontaktbereich mit einem Elektrolyten ablaufende Reaktionen. Dazu gehören Adsorptions – Desorptions - Reaktionen, Reaktionen, wie z. B. die Oxidation bzw. Reduktion eines Metalls, aber auch die Bildung von Deckschichten auf der Oberfläche, wie in Abbildung 2-8 schematisch dargestellt.

Neben technischen Parametern, wie die Vorbehandlung der Oberfläche und die Polarisationsbedingungen (stationär oder dynamisch), beeinflussen die Lösungszusammensetzung, der pH-Wert und die Temperatur das Ergebnis.

Vergleichende Untersuchungen und Prüfung der Reproduzierbarkeit geben die Möglichkeit, die einzelnen Einflussfaktoren in ihrer Wirkung zu bewerten und gegebenenfalls durch die Wahl geeigneter Versuchsparameter auszuschließen.

Für die elektrochemische Bewertung der Korrosionsstabilität werden in den Normen entsprechende Programme vorgegeben. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Proben einheitlich vorbehandelt werden, im Allgemeinen durch Schleifen und Polieren. Oft ist dies aber nicht möglich, vor allem dann nicht, wenn man auf Oberflächen Messungen durchführt, die nicht zu speziell hergestellten Proben gehören. So musste geprüft werden, ob man denn mit Hilfe der elektrochemischen Polarisation reproduzierbare Ergebnisse erhalten kann ohne vorher aufwendig die Oberfläche zu präparieren.

Für die meisten der untersuchten Proben konnte gezeigt werden, dass die in der Tabelle 2-1 in der Spalte 3, Protokoll B, angegebene kathodische Polarisation eine elektrochemische Reinigung bewirkt und so reproduzierbare Ergebnisse erhalten wurden, siehe Kapitel 3.

Tab. 2-1 : Zusammenstellung der am häufigsten eingesetzten Messprotokolle

Parameter	Protokoll A	Protokoll B	Protokoll C	Protokoll D
OCP	5min	30 sec	30sec	30 sec
Kathodische Polarisation	+0,1V (OCP) → -0,75V (SCE)	+01V (OCP) → -1,25V (SCE)	0V (SCE) → -1,25V (SCE)	0V (SCE) → -1,25V(SCE)
Anodische Polarisation	-0,75 V (SCE) → 1,25V (SCE)	-1,25V(SCE) → 1,25V (SCE)	-1,25V/SCE) → 1,25 V(SCE)	-1,25V (SCE) → 1,25V (SCE)
Endpotential	1,25V (SCE)	1,25 V(SCE)	0V(SCE)	0V (SCE)
Wiederholte Kathodische Polarisation	Keine	Keine	1,25V(SCE) → 0V (SCE)	1,25V (SCE) → -1,25V (SCE)
Polarisationsgeschwindigkeit	10 mV/s	10mV/s	10mV/s	10mV/s
Anzahl der Zyklen	1	1	1	3, 5, 10

Die Polarisationsgeschwindigkeit konnte auf Grund der Reduzierung der Messfläche vom klassisch geforderten 1cm^2 auf bis zu $0,005\text{ cm}^2$ bzw. $0,5\text{mm}^2$, deutlich erhöht werden, was zu einer signifikanten Verkürzung der Messzeit führt.

Alle Messkurven werden als ASCII files gespeichert und können so sowohl mit Corview for Windows (Scribner, USA) als auch mit Origin 6.0 (Additive, USA) entsprechend ausgewertet bzw. bewertet und verglichen werden.

Mit Hilfe von Origin 6.0 werden so genannte Mittelwertkurven erstellt, durch Mittelung von mindestens 3 Messkurven. Natürlich werden auch alle I-E-Kurven soweit es sich anbietet und die Abweichungen sehr deutlich ausfallen einer individuellen Betrachtung und Interpretation unterzogen.

Je nach Protokoll werden folgende Parameter aus den Kurven entsprechend ISO EN DIN 10271 abgelesen:

- das Ruhepotential E_{OCP}
- das Nulstrompotential $E_{I=0}$
- das Durchbruchpotential E_d
- die Stromdichte bei einem Potential 300mV anodischer als $E_{I=0}$, den Zustand einer möglichen Kontaktpolarisation im Munde simulierend
- Peakpotential und Peakstrom im Verlauf der I-E-Kurve soweit sie auftreten,
- der pH-Wert des Elektrolyten
- die Zusammensetzung des Elektrolyten
- die Temperatur.

2.3. Die Interpretation des I-E-Kurven Verlaufes

Ziel der Untersuchungen ist es, aus dem elektrochemischen Verhalten, das in Form des I-E-Kurvenverlaufes sichtbar wird, Informationen insbesondere zur Korrosionsstabilität aber auch zu möglichen elektrochemischen Aktivitäten zu erhalten.

Ein charakteristischer I-E-Kurvenverlauf ist in Abbildung 2-9 dargestellt. Entsprechend der o.g. Protokolle teilt er sich in zwei Teile, dem so genannten Reinigungsscan und dem Analysescan.

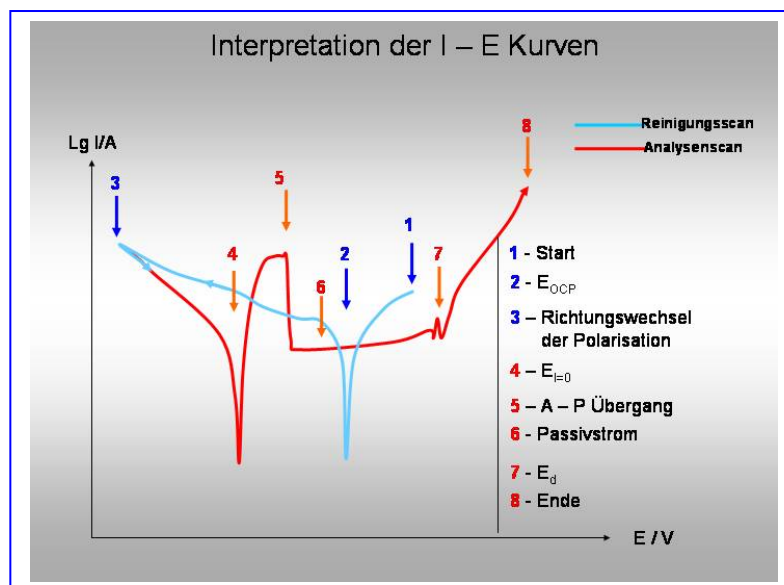


Abb. 2-9 : prinzipieller I-E-Kurvenverlauf in halblogarithmischer Darstellung

Der Reinigungsscan, in der Abbildung 2-9 hellblau gezeichnet, wird nicht für die Auswertung herangezogen sondern dient der Konditionierung der Oberfläche, um so reproduzierbare Bedingungen schaffen zu können, die die Vergleichbarkeit der Messergebnisse ermöglicht. Die zu untersuchenden Materialien weisen sehr unterschiedliche Oberflächenzustände zum Zeitpunkt der Messungen auf. Dazu gehört u.a. die Bildung von so genannten Deckschichten, durch die Adsorption von Ionen aus dem Elektrolyten und damit verbundenen möglichen Reaktionen, z.B. die Bildung von Oxiden. Aus diesem Grund muss und kann man auf elektrochemische Techniken zurückgreifen, wie z.B. der kathodischen Polarisation. Dadurch werden anhaftende Oxide bzw. oxidische Verbindungen reduziert und gleichzeitig der in unmittelbarer Nähe der Oberfläche befindlicher Sauerstoff reduziert bzw. durch gebildeten Wasserstoff unter Bildung von Wasser eliminiert. Die damit verbundenen Veränderungen in der Grenzschicht zwischen Metall und Elektrolyt werden durch die Differenz zwischen E_{OCP} und $E_{I=0}$ angezeigt.

Der Verlauf des Analysenscans, in der Abbildung 2-9 rot gezeichnet, wird zur Interpretation des elektrochemischen Verhaltens genauer betrachtet, siehe Abbildung 2-10.

Im Falle von mehr oder weniger korrosionsbeständigen metallischen Materialien kann die I-E Kurve in 3 Bereiche unterteilt werden:

- den aktiven Bereich
- den passiven Bereich
- den transpassiven Bereich.

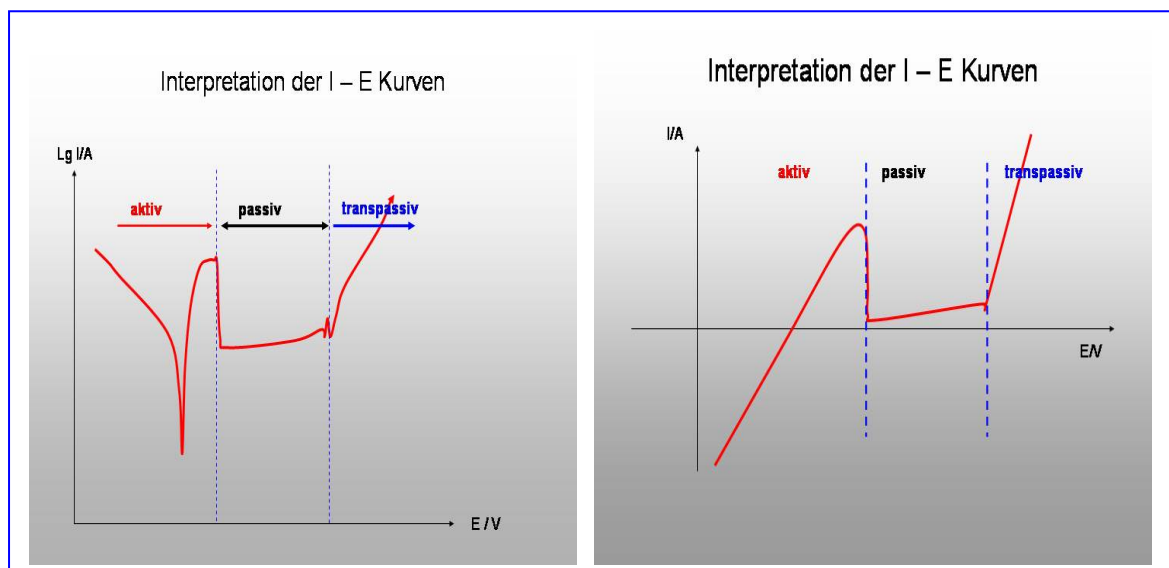


Abb. 2-10: schematischer I-E-Kurven Verlauf für eine passivierende Metallprobe.
Links: halblogarithmische Darstellung, rechts: lineare Darstellung

Der aktive Bereich gibt Auskunft über die freiwillig ablaufenden Reaktionen. Der passive Bereich wird durch die chemische Stabilität der Reaktionsschicht, im Allgemeinen eine Oxidschicht und deren Struktur und Leitfähigkeit bestimmt. Der transpassive Bereich beschreibt den Zustand, wo die schützende Oxidschicht keine Wirkung mehr zeigt.

In Anlehnung an die ISO EN 10271 können aus den I – E Kurven sehr unterschiedliche Parameter entnommen und für die Interpretation des elektrochemischen Verhaltens der untersuchten Probe genutzt werden. In der Tabelle 2-2 sind die wichtigsten Parameter und deren Bedeutung zusammengefasst.

Tab. 2-2 : Parameter aus den I-E-Kurven und ihre Deutung bzw. Interpretation

I-E-Kurven Parameter	Bedeutung
OCP – Ruhepotential E_{OCP}	Beschreibt den Zustand der Metalloberfläche im Kontakt mit dem Elektrolyten, Hinweis auf aktiven oder passiven Zustand der Oberfläche.
Polarisationswiderstand R_p	Gibt Auskunft über den Widerstand im Aktivbereich, d.h. dem Widerstand gegenüber der anodischen Auflösung bzw. Oxidation der Metalloberfläche.
Nullstrompotential E_0	Potential der Gleichgewichtsreaktion nach elektrochemischer Reinigung der Messfläche; Im Falle von NEM Legierungen entspricht es dem Korrosionspotential Im Falle von EM Legierungen entspricht es dem Gleichgewichtspotential der Wasserstoff-Reaktion $2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_2$
Austauschstromdichte i_0	Geschwindigkeit der Reaktion, die am Nullstrompotential abläuft. Gibt Auskunft über die Reaktionsgeschwindigkeit der aktiven Oxidation der Metalloberfläche für den Fall z.B., dass die Passivschicht zerstört wurde, u.a. mechanisch und es zur Bildung einer neuen Oxidschicht zwangsläufig kommen muss.
I bei $E = E_0 + 300$	Messbarer Strom bei einem Potential 300 mV anodisch vom Nullstrompotential, gibt Auskunft über die Stabilität der gebildeten Passivschicht auf NEM-Metallen und ~Legierungen.
Durchbruchpotential E_d	Durchbruchpotential, das Maß für die Stabilität der Passivschicht
Repassierungspotential E_{repass}	Gibt Auskunft darüber ob und wenn ja wie aktiv Lochfraß (Pitting Korrosion) ist.
I am anodischen bzw. kathodischen Schaltpotential	Wird aufgenommen bei zyklischen Messungen, um Auskunft über Veränderungen im Verlaufe der Polarisation in Abhängigkeit von der Zeit zu bekommen.
Passivschichtwiderstand R_{Layer}	Gibt Auskunft über die Stabilität der Passivschicht, der fest auf der Oberfläche anhaftenden Oxidschicht bezüglich ihrer elektrischen Leitfähigkeit und der fortschreitenden Oxidation.
Differenz zwischen $E_{i=0}$ und E_d	Gibt Auskunft über die Stabilität der Passivschicht und somit über den Bereich reduzierter elektrochemischer Aktivität.
Korrosionsgeschwindigkeit v_{corr}	Gibt an wie groß die Geschwindigkeit der anodischen, oxidativen Auflösung der Metalloberfläche im Falle einer Zerstörung der schützenden Passivschicht ist, die zur Bildung einer neuen Passivschicht unabdingbare Voraussetzung ist.
Besonderheiten der I-E-Kurve	Peakpotentiale/Peakströme

Welche Informationen können nun daraus konkret erhalten werden?

Strom geringfügig zunimmt, ansteigt, d.h. der Widerstand eine aus dem Anstieg dieser Geraden berechenbaren Wert hat.

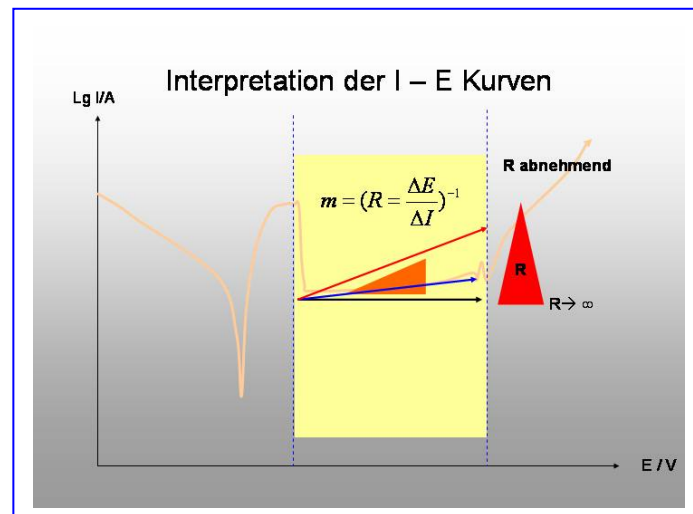


Abb. 2-12: schematische Darstellung der Bewertung der Passivschichtaktivität, kleinerer Passivschichtwiderstand bedeutet auch eine Erhöhte Leitfähigkeit und somit Aktivität der Oxidschicht.

Je nach Höhe des Passivstromes, wie in Abbildung 2-12 angedeutet, können unterschiedliche Strukturen von Oxidschichten beschrieben werden, z.B.:

- Zn, hat keinen Passivbereich löst sich kontinuierlich auf
- Fe, hat einen Passivbereich, der zunächst mit der Bildung von FeO beginnt und einen wachsenden Passivstrom aufweist, der mit dem Wachsen der Oxidschichtdicke und der Weiterreaktion zu Fe_2O_3 erklärt werden kann. Da die Leitfähigkeit der Fe-Oxide nur geringfügig von der des reinen Metalls abweicht, ist der Passivstrom relativ hoch.
- Ti, hat einen Passivbereich, der nach dem Überschreiten des Nullstrompotentials dadurch auffällt, dass ein nahezu paralleler Verlauf der I-E-Kurve zur Potentialachse zu beobachten ist. Womit deutlich wird, dass ein sehr großer Widerstand aufgebaut wurde, der erst bei sehr hohen anodischen Potentialen überwunden werden kann. Geht man von der Bildung einer dünnen fest haftenden TiO_2 Schicht aus, ist die Erklärung mit dem n-Halbleiter Charakter von TiO_2 mit einer Bandlücke von 4eV gegeben.

Diese Beispiele dienen hier der Veranschaulichung der Interpretation und müssen für jeden Fall diskutiert werden.

2.6. Der transpassive Bereich

Dieser Bereich beginnt je nach Metall bzw. Legierung an unterschiedlichen Potentialen. Dieses so genannte Durchbruchpotential E_d gibt Auskunft über die Stabilität der Oxidschicht. Bei der Überschreitung dieses Potentials wird sichtbar wie die Oxidschicht zerstört bzw. wie dann z.B. die Sauerstoffentwicklung bzw. die Chlor-Entwicklung an der Oberfläche ablaufen.

In diesem Bereich wird eine weitere wesentliche Beobachtung dann gemacht, wenn zyklische Untersuchungen durchgeführt werden. Am Verlauf der so aufgenommenen I-E-Kurven nach Umkehrung der Polarisationsrichtung gibt Auskunft über die Stabilität der

Oxidschicht insbesondere im Hinblick auf deren Anfälligkeit gegenüber dem so genannten Lochfraß.

Wenn nämlich so genannte positive Loops beobachtet werden, kann ein Repassivierungspotential E_r bestimmt werden. Je weiter dieser Wert zu negativen Potentialen hin verschoben ist, umso instabiler ist die Oxidschicht und umso größer ist die Gefahr der Lochfraß-Korrosion. Derartige Korrosionserscheinungen sind sehr gefährlich, da deren Ausweitung nur sehr schwer feststellbar ist.

Lochfraß ist eine der häufigsten Korrosionsursachen an dentalen Legierungen und muss daher besonders betrachtet werden, ergänzt durch Untersuchungen zum Einfluß von Präparationsbedingungen wie Oberflächenbearbeitung, thermische Behandlung, der Einsatz von Füge-techniken, die Kombination mit anderen Legierungen sowie die Bildung von galvanischen Elementen.

2.7. Die Korrosionsgeschwindigkeit

Die Bewertung der Korrosionsstabilität wird quantitativ an den aus den Kurven ermittelten Werten zum Polarisationswiderstand, $I_{E=300}$ und dem Durchbruchpotential vorgenommen. Qualitativ werden außerdem noch der besondere Merkmale im Kurvenverlauf herangezogen.

Unter der Voraussetzung, dass am Korrosionspotential $E_{i=0}$ die Reaktionsgeschwindigkeit der Metalloxidation im Gleichgewicht mit der Metallreduktion steht, kann aus dem Polarisationswiderstand die Korrosionsgeschwindigkeit ermittelt werden.^{91,118}

$$R_p = \frac{dE}{di} [\Omega \text{cm}^2] \quad (2-2)$$

Mit Hilfe des Faraday'schen Gesetzes ist der Materialverlust bestimmbar, mit der Austauschstromdichte i_0 [mA/cm²], der Zeit t , die Zahl der ausgetauschten Elektronen, die Faraday Konstante [As/mol] und der Objektmenge n [mol].

Der Masseverlust m [g] bzw. die Korrosionsgeschwindigkeit v [µm/Jahr] kann dann durch Kombination der beiden Gleichungen berechnet werden.

$$i * t = zFn$$

$$\frac{dn}{dt} = \frac{i}{zF}$$

$$n = \frac{m}{M}$$

i = Strom [A], t = Zeit [s], z = Anzahl der Elektronen je Element;
 F = Faraday Konstante [As/mol]; n = Objektmenge [mol]

M = Molmasse [g/l]

m = Masse [g]

(2-3)

$$v_{corr} = \frac{m}{t} = \frac{i * M}{z * F} = \frac{i * M}{A * z * F * \rho} = \frac{l_{corr}}{t}$$

l_{corr} = Korrosionstiefe [µm/Zeit*cm²]
 ρ = Dichte [g/cm³]
 v_{corr} = Korrosionsgeschwindigkeit [g/Zeit]

(2-4)

Die so berechneten Korrosionsgeschwindigkeiten beschreiben die Reaktion, die abläuft, wenn die schützende Oxidschicht zerstört wird. In den Fällen, wo Passivität eintritt, infolge der Bildung einer Oxidschicht, verringert sich die tatsächliche Korrosionsgeschwindigkeit.

2.8. Einsatzmöglichkeiten des MCS

Die Einsatzmöglichkeiten des MCS sind sehr vielfältig. Es beginnt mit der elektrochemischen Charakterisierung von Metallen und Legierungen unter verschiedenen Bedingungen und mit sehr unterschiedlichen Messverfahren. Besonders interessant ist der Einsatz auf kleinen, unterschiedlich geformten Flächen und Fügeverbindungen. Es können Bewertungen zum Einfluß von Bearbeitungsschritten gemacht, unter verschiedenen Temperaturen kontrolliert gemessen, aber auch die Qualität von Metallen und Legierungen überprüft werden.

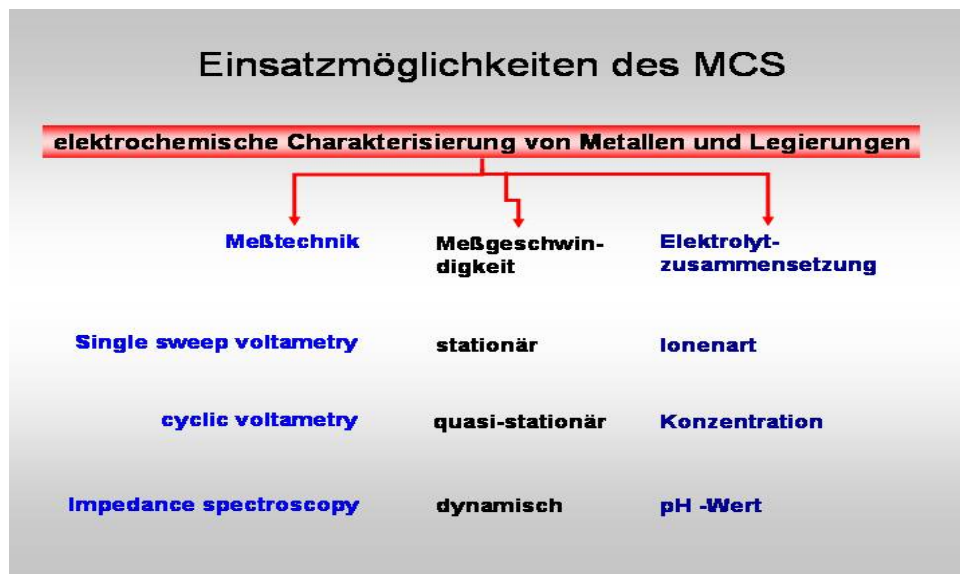


Abb. 2-13: MCS Einsatz für Korrosionsuntersuchungen, Messtechniken und Elektrolytvariationen berücksichtigend

Die in Abbildung 2-13 gezeigte Zusammenstellung von Messmöglichkeiten und Variationen macht deutlich, welche Vielfalt an Untersuchungen zur Bewertung des elektrochemischen Verhaltens möglich aber auch teilweise erforderlich sind.

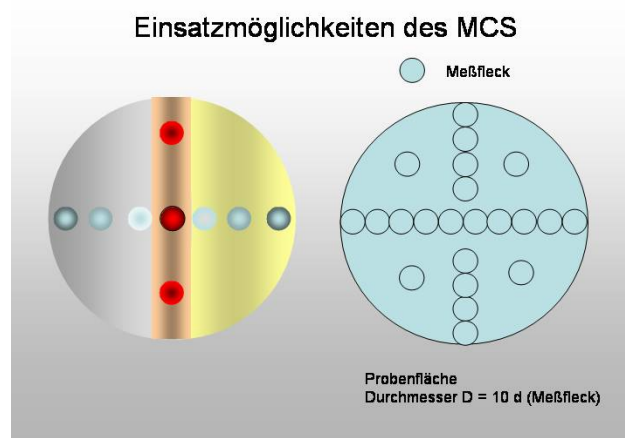


Abb. 2-14: Verhältnis der MCS Messfläche im Verhältnis zur Probenoberfläche

Hier bietet das MCS deutliche Vorteile bedingt dadurch, dass eine 60-fach höhere Messgeschwindigkeit im Vergleich zu den klassischen Messzellen gewählt werden kann, der Elektrolytwechsel sehr einfach erfolgen kann und außerdem auf einer Probenfläche von 1 cm² theoretisch 125 Messungen durchgeführt werden können. Somit wird eine deutlich bessere Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Ergebnisse aufgrund der Tatsache, dass die Messungen auf ein und der selben Oberfläche vorgenommen werden, erreicht, wie der schematischen Darstellung in Abbildung 2-14 im rechten Teil zu entnehmen. Das linke Schema in der Abbildung 2-14 zeigt die Messpunkte für die Bewertung von Fügeverbindungen, wie Schweißnähten. So könne auf ein und derselben Probe unbehandelte Areale mit denen aus der Fügezone direkt verglichen werden.

Sollen Messungen mit unterschiedlich temperierten Elektrolyten durchgeführt werden, so ist dies auf folgende Art und Weise möglich, wie in der Abbildung 2-15 schematisch dargestellt.

Mit Hilfe eines Wärmetauschers, der mit einem Thermostaten verbunden ist, kann die Probe auf die entsprechende Temperatur vorgewärmt werden. Zur Kontrolle wird die Temperatur in der Nähe der Messspitze des MCS mit Hilfe eines IR Meßsystems gemessen und kontrolliert.

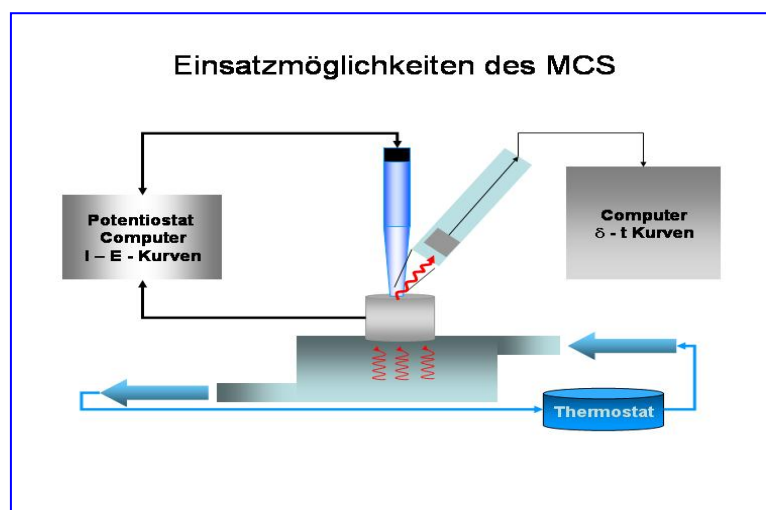


Abb. 2-15: Messanordnung des MCS auf Proben mit anderer Temperatur als Raumtemperatur mit IR-Sensor zur Temperaturkontrolle der Messoberfläche

So kann das MCS neben der klassischen Korrosionsanalyse auch für die elektrochemische Bewertung des Einflusses von Bearbeitungsbedingten Veränderungen der Oberfläche bzw. Modifizierungen bzw. Beschichtungen effektiv eingesetzt werden. Es können vergleichende Untersuchungen von Elementen und Legierungen vorgenommen werden, darauf basierend sind Klassifizierungen der untersuchten Materialien bezüglich ihrer elektrochemischen Eigenschaften möglich.

Für die Entwicklung neuer Legierungen ist diese Messzelle interessant, da nur wenig Material zunächst hergestellt werden muss, um eine Vielzahl an Untersuchungen durchführen zu können. Basierend auf diesen Ergebnissen ist dann auch die Qualitätskontrolle denkbar.

3. Ergebnisse

Die Funktions- und Leistungsfähigkeit des MCS soll exemplarisch an einigen Beispielen demonstriert werden.

Die im Verlaufe der vielen verschiedenen Untersuchungen erhaltenen Daten wurden in einer Datenbank zusammengefasst und geordnet, so dass sie jeder Zeit abrufbar und für Vergleiche mit weiteren Untersuchungen nutzbar sind.

Folgende Ergebnisse werden etwas detaillierter dargestellt:

- ✚ Untersuchungen an reinst Elementen
- ✚ Untersuchungen zum Korrosionsverhalten von Mg und Mg-Legierungen
- ✚ Charakterisierung von Ti ohne und mit modifizierter Oberfläche
- ✚ Das elektrochemische Verhalten von dentalen Co-Basis Legierungen
- ✚ Kieferorthopädische Drähte, ein Vergleich auf der Basis ihres elektrochemischen Verhaltens
- ✚ Das elektrochemische Verhalten von Amalgamen
- ✚ LASER Schweißverbindungen dentaler Legierungen
- ✚ Eine kritische Bewertung von Draht und Verbindungstechniken, die in der Kinderzahnheilkunde noch eingesetzt werden

3.1. Untersuchungen an Reinstmetallen

Für diese Untersuchungen wurden 15 verschiedene Reinstmetalle, mit einem Reinheitsgrad von 99,98% und besser eingesetzt. Am Beispiel von Zn (Zink), Fe (Eisen) und Ti (Titanium) sowie Cu (Kupfer) und Au (Galvano-Gold) werden die Ergebnisse sowie die sich aus den Untersuchungen ergebenden Besonderheiten diskutiert.

Zn ist ein sehr einfach zu handhabendes Element. Es zeigt sich schon nach den ersten Untersuchungen, dass sich sehr schnell, d.h. kurz nach dem Kontakt mit dem Elektrolyten, unabhängig vom pH-Wert, ein Gleichgewichtspotential einstellt.

Da sich abgesehen von einigen Fällen, wo offensichtlich der Sauerstoffgehalt des Elektrolyten bzw. die Eindiffusion von Sauerstoff nicht vollständig unterbunden werden konnte, ein dem Standardpotential entsprechendes Ruhepotential einstellte, kann davon ausgegangen werden, dass sich in dieser Zeit eine dünne Schicht, angereichert mit Zn^{2+} Ionen in unmittelbarer Nähe der Elektrodenoberfläche gebildet haben muss. Was letztlich im Falle eines eingestellten Standardpotentials von $-0,774\text{ V}$ vs. NHE (Normalwasserstoffelektrode) darauf schließen lässt, dass die Konzentration an gelösten Zn^{2+} Ionen 1 mol/l in dieser Grenzschicht beträgt.

Ähnliche Untersuchungen wurden auch mit den anderen Elementen durchgeführt. In der Abbildung 3-1 sind die Standardpotentiale, zusammengestellt aus Tabellenbüchern^{16,148} im Vergleich mit den experimentell ermittelten Gleichgewichtspotentialen. Deutlich sichtbar wird, dass in einigen Fällen eine exzellente Übereinstimmung mit den Standardpotentialen zu beobachten ist, wohingegen in anderen Fällen dies nicht der Fall ist.

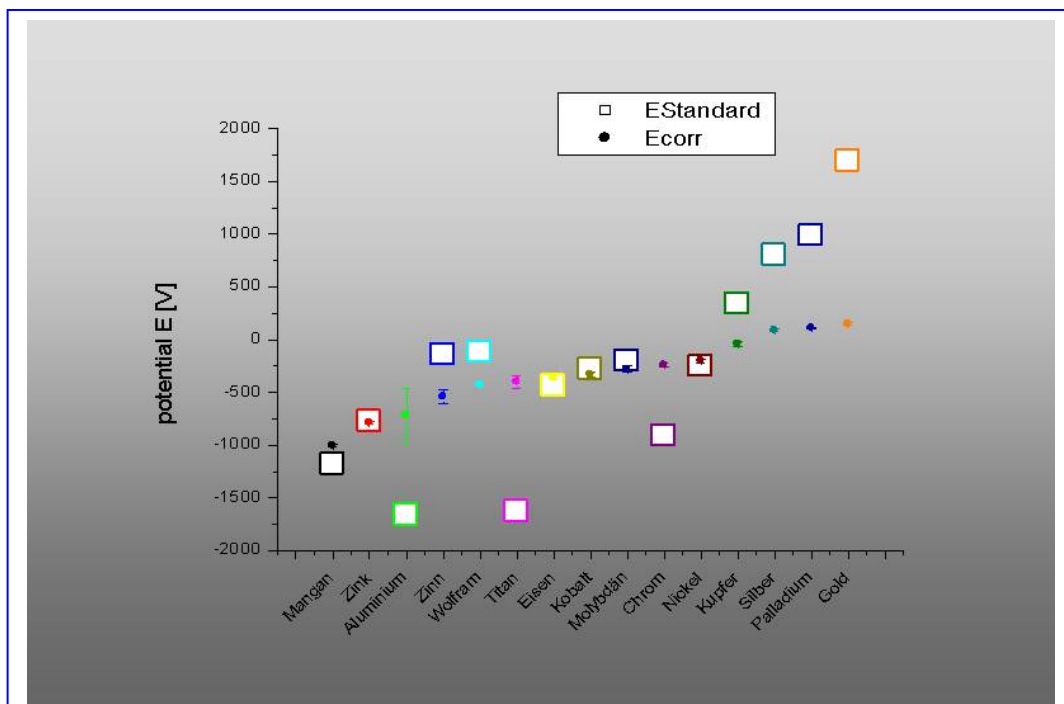


Abb. 3-1 : Vergleich von gemessenen und theoretischen Gleichgewichtspotentialen von Reinstmetallen. Karos = Standardpotentiale berechnet, Punkte = Gleichgewichts- bzw. Korrosionspotentiale gemessen.

Im Falle von Zn, Fe, Co, Ni und Mo stimmen beide überein. In den Fällen, wo die E_{corr} Werte anodisch verschoben sind, liegt die Bildung von Oxydschichten vor. In den Fällen, wo E_{corr} kathodisch verschoben ist spielt die Wasserstoff-Überspannung eine Rolle, so auch im Falle von Sn und W, aber besonders an Au, Pt, Pd und Ag. Werden die Untersuchungen an Ag in Cl-Ionen haltigen Elektrolyten durchgeführt, muß die Bildung von AgCl, einer schwer löslichen Verbindung, und somit die Potentialbildung einer Elektrode 2.er Art berücksichtigt werden.

Zwei Gründe können dafür angegeben werden:

1. im Falle von Elementen mit mehreren Oxidationsstufen liegen trotz Oberflächenbearbeitung oxidische Strukturen an der Oberfläche vor, wie z.B. beim Ti bzw. auch beim Cr (Chrom). Diese sind weder in der Struktur noch in ihrer Dicke regulär und vergleichbar, da es sich um native Strukturen handelt.
2. Im Falle der Edelmetalle, Pd (Palladium), Au (Gold), Pt (Platin) werden in diesem Falle Potentiale bestimmt, die letztendlich Auskunft über die Wasserstoff-Überspannung geben. Denn es ist bekannt, dass insbesondere die genannten drei Edelmetalle eine sehr geringe Wasserstoffüberspannung (η_{H_2}) besitzen^{34,148}. D.h. an ihrer Oberfläche ist es möglich, Wasserstoff zu entwickeln, ohne große Barrieren überwinden zu müssen. Dies ist von besonderer Bedeutung bei der Bewertung von LASER Schweißverbindungen, aber auch für die Vorhersage von Kontaktpotentialen und daraus resultierenden Korrosionseffekten.

Der Verlauf der I-E Kurven ist für jedes Element charakteristisch. Sie geben Auskunft über die Besonderheiten des jeweiligen Elements im untersuchten Elektrolyten. Dies kann u.a zur Interpretation des Verlaufes von I-E-Kurven von Legierungen genutzt werden.

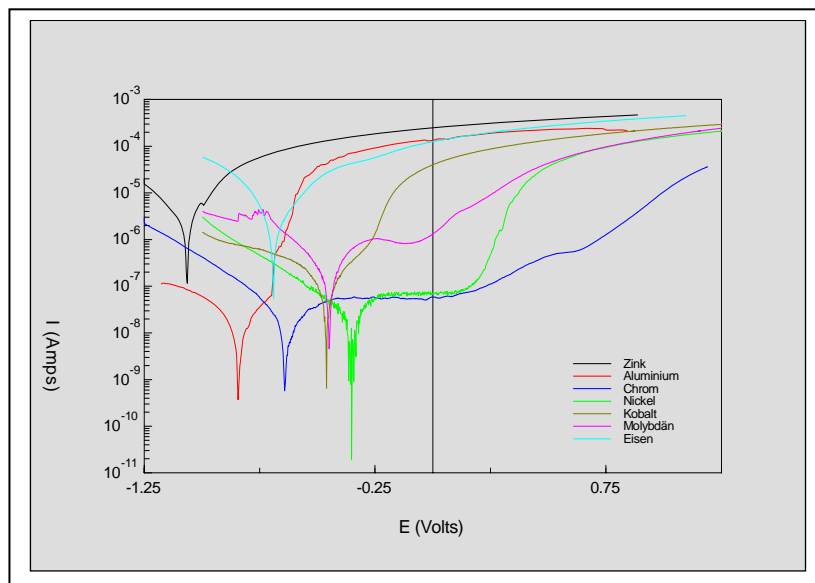


Abb. 3-2: Vergleich der I-E-Kurven der untersuchten Reinstmetallen in 0,5N H_2SO_4 Lösung, Polarisationgeschwindigkeit 10mV/s (schwarz – Zink; rot – Aluminium; blau – Chrom; grün – Nickel; braun – Kobalt; margenta - Molybdän; hellblau – Eisen)

In der Abbildung 3-2 sind die I-E-Kurven verschiedener Elemente (reinst) in 0,5N H₂SO₄ zusammengefasst dargestellt. Sie können wie vorher beschrieben analysiert werden. Neben dem für jedes Element typischen Kurvenverlauf können auch die charakteristischen Parameter bestimmt werden. Dabei fällt auf, dass Zn und Fe zwar an unterschiedlichen Potentialen, aber mit annähernd gleichem Auflösungsverhalten dargestellt. D.h. die Barriere für die Oxidationsreaktion ist am Zn deutlich geringer als am Fe. Wenn die Reaktion aber gestartet wurde, läuft sie in beiden Fällen mit nahezu gleicher Geschwindigkeit (i_0) ab.

Mehr oder weniger deutlich ausgeprägtes Passivverhalten zeigen die restlichen untersuchten Elemente.

An Hand des Kurvenverlaufes kann die Wirkung der Passivschicht beurteilt und folgende Reihenfolge aufgestellt werden: **Al<Co<Mo<Ni<<Cr**.

Die Reproduzierbarkeit und damit Vergleich – und Nutzbarkeit in Bezug zu Messungen auf Legierungen wird an Hand der Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse in der Abbildung 3-3 sichtbar. Hier sind die Ergebnisse aus den Untersuchungen in 1% NaCl zusammengefasst dargestellt.

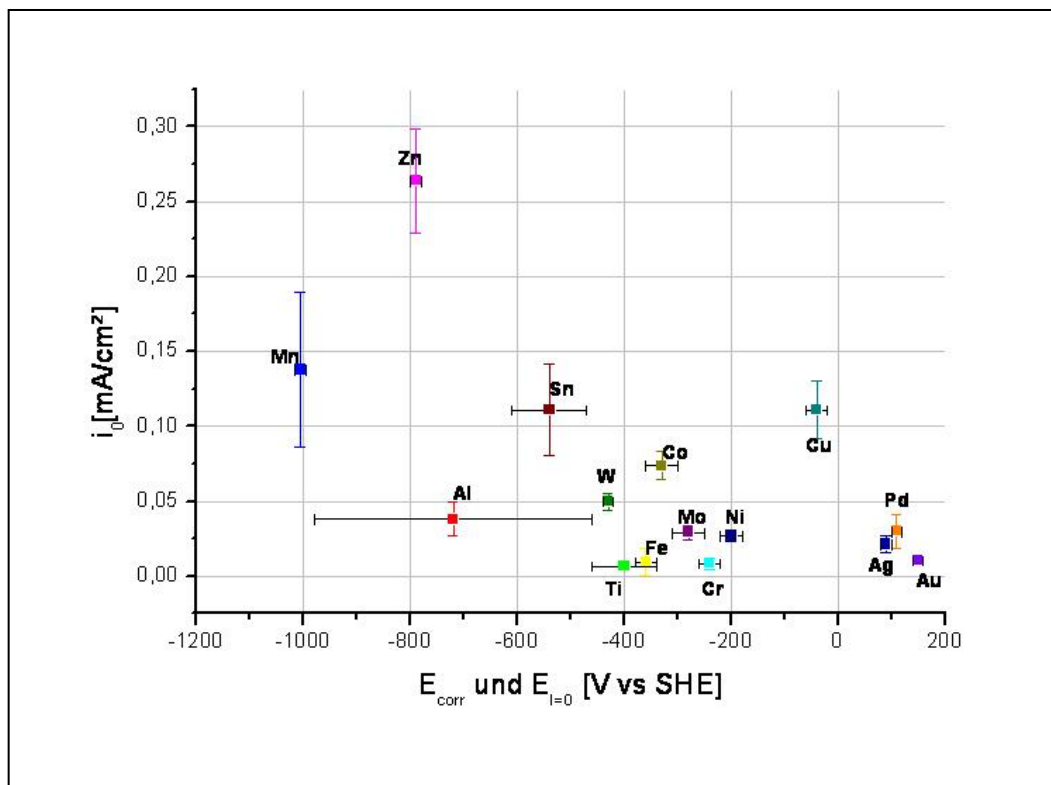


Abb. 3-3: Austauschstromdichte i_0 vs. Nullstrompotential E_{corr} / $E_{I=0}$ für Reinstmetallen gemessen in 1% NaCl, pH= 6,2, mit Hilfe des MCS.

Auffällig sind die Schwankungen respektive die Streuung des Nullstrompotentials für Al (Aluminium), was u.a. auf die Unterschiede in der Stabilität der nativen Aluminiumoxidschichten zurückzuführen ist.

3.2. Magnesium und Magnesium Legierungen

Die industrielle Nutzung von Magnesium geht zurück bis in die 20er Jahre des 20. Jahrhunderts, nach dem die Wege zur technischen Gewinnung und Reinigung von Magnesium (Mg) gefunden waren.

Interessanterweise bestand schon damals großes Interesse an den Leichtmetallen für den Flugzeugbau.

Insbesondere in Deutschland und den USA wurden große Anstrengungen unternommen, entsprechende Werkstoffe zu entwickeln und zu nutzen.

Mg noch leichter als Aluminium(Al), trotz hoher Affinität zu Sauerstoff, relativ beständig, gewinnt in jüngster Zeit auch an Bedeutung als resorbierbarer Biomaterialgrundwerkstoff²³⁹. Da es sich um ein essentielles Element handelt, das u.a. Bestandteil knöcherner Strukturen ist, kann es sowohl im chirurgischen, aber auch im kardio-vaskulären Bereich eingesetzt werden. In Form von Stents⁴⁹ zur Aufrechterhaltung des Lumens von Gefäßen wird die vollständige und gefahrlose Auflösung der aus Mg bzw. aus einer Mg-Legierung bestehenden Struktur genutzt^{49,113}.

Die Charakterisierung des Korrosionsverhaltens von Mg und Mg-Legierungen, insbesondere unter physiologisch relevanten Bedingungen, ist gegenwärtig Gegenstand intensiver Untersuchungen, möchte man doch gern in die Lage versetzt werden, die korrosive Zersetzung steuern zu können¹¹³.

So wurden und werden mit Hilfe des MCS Untersuchungen durchgeführt, die Beiträge zum Verständnis des Korrosionsverhaltens von Mg und Mg-Legierungen leisten. In zwei Publikationen werden Ergebnisse aus Untersuchungen zum Einfluss der Elektrolytzusammensetzung sowie des Messprotokolls vorgestellt. Mit der Wahl der Meßmethode, zyklische Voltammetrie bzw. auch Impedanzspektroskopie konnten Unterschiede im Verhalten zwischen dem reinen Metall und den Legierungen wie auch zwischen den Legierungen festgestellt werden. In Gegenwart von Cl⁻ - Ionen tritt Lochfraß (pitting corrosion) immer auf, der durch die Anwesenheit von Albumin beeinflusst wird. Es kommt zu einer Verringerung der Korrosionsaktivität verbunden mit einer Erweiterung des Passivbereiches. Der Vergleich der Ergebnisse aus den Impedanzmessungen an den Mg-Legierungen zeigt, dass das Korrosionsverhalten nicht nur von der Cl⁻ - Konzentration in Elektrolyten, sondern auch durch die Legierungszusammensetzung beeinflusst wird.

Müller, W.-D.; Nascimento, M.; Zeddies, M.; Córscico, M.; Gassa, E.;

Fernández Lorenzo de Mele, M.;

Magnesium and its Alloys as Degradable Biomaterials.

Corrosion Studies Using Potentiodynamic and EIS Electrochemical

Techniques

Materials Research, Vol. 10, No. 1, -10, 2007

Müller, W.-D.; Nascimento,M.; Zeddies, M.; Córscico, M.; Gassa, E.;

Fernández Lorenzo de Mele, M.;

Magnesium and its Alloys as Degradable Biomaterials.

Corrosion Studies Using Potentiodynamic and EIS Electrochemical

Techniques

Materials Research, Vol. 10, No. 1, -10, 2007

Müller, W.-D.; Nascimento, M.; Zeddies, M.; Córscico, M.; Gassa, E.;

Fernández Lorenzo de Mele, M.;

Magnesium and its Alloys as Degradable Biomaterials.

Corrosion Studies Using Potentiodynamic and EIS Electrochemical

Techniques

Materials Research, Vol. 10, No. 1, -10, 2007

Müller, W.-D.; Nascimento, M.; Zeddies, M.; Córscico, M.; Gassa, E.;

Fernández Lorenzo de Mele, M.;

Magnesium and its Alloys as Degradable Biomaterials.

Corrosion Studies Using Potentiodynamic and EIS Electrochemical

Techniques

Materials Research, Vol. 10, No. 1, -10, 2007

Müller, W.-D.; Nascimento,M.; Zeddies, M.; Córscico, M.; Gassa, E.;

Fernández Lorenzo de Mele, M.;

Magnesium and its Alloys as Degradable Biomaterials.

Corrosion Studies Using Potentiodynamic and EIS Electrochemical

Techniques

Materials Research, Vol. 10, No. 1, -10, 2007

Müller, W.-D.; Nascimento,M.; Zeddies, M.; Córscico, M.; Gassa, E.;

Fernández Lorenzo de Mele, M.;

Magnesium and its Alloys as Degradable Biomaterials.

Corrosion Studies Using Potentiodynamic and EIS Electrochemical

Techniques

Materials Research, Vol. 10, No. 1, -10, 2007

Müller, W.-D.; Lorenzo de Mele, M.; Nascimento, L.;Zeddies, M.;

Degradation of magnesium and magnesium alloys: dependence on the
composition of the synthetic biological media

J Biomed Mat Res Part A (2008)

Müller, W.-D.; Lorenzo de Mele, M.; Nascimento, L.;Zeddies, M.;

Degradation of magnesium and magnesium alloys: dependence on the composition of the synthetic biological media

J Biomed Mat Res Part A (2008)

Müller, W.-D.; Lorenzo de Mele, M.; Nascimento, L.;Zeddies, M.;

Degradation of magnesium and magnesium alloys: dependence on the composition of the synthetic biological media

J Biomed Mat Res Part A (2008)

Müller, W.-D.; Lorenzo de Mele, M.; Nascimento, L.;Zeddies, M.;

Degradation of magnesium and magnesium alloys: dependence on the composition of the synthetic biological media

J Biomed Mat Res Part A (2008)

Müller, W.-D.; Lorenzo de Mele, M.; Nascimento, L.;Zeddies, M.;

Degradation of magnesium and magnesium alloys: dependence on the composition of the synthetic biological media

J Biomed Mat Res Part A (2008)

Müller, W.-D.; Lorenzo de Mele, M.; Nascimento, L.;Zeddies, M.;

Degradation of magnesium and magnesium alloys: dependence on the composition of the synthetic biological media

J Biomed Mat Res Part A (2008)

Müller, W.-D.; Lorenzo de Mele, M.; Nascimento, L.;Zeddies, M.;

Degradation of magnesium and magnesium alloys: dependence on the composition of the synthetic biological media

J Biomed Mat Res Part A (2008)

Müller, W.-D.; Lorenzo de Mele, M.; Nascimento, L.;Zeddies, M.;

Degradation of magnesium and magnesium alloys: dependence on the composition of the synthetic biological media

J Biomed Mat Res Part A (2008)

Müller, W.-D.; Lorenzo de Mele, M.; Nascimento, L.;Zeddies, M.;

Degradation of magnesium and magnesium alloys: dependence on the composition of the synthetic biological media

J Biomed Mat Res Part A (2008)

3.3. Elektrochemische Charakterisierung von Titan vor und nach Oberflächenmodifizierung mit Hilfe des MCS

Eine exzellente biologische Verträglichkeit verbunden mit einem geringen Gewicht bei gleichzeitig hoher Festigkeit machen Ti als Biomaterial so interessant. Dennoch wurde und wird an der Verbesserung des Interface insbesondere zum Hartgewebe gearbeitet, angefangen vom einfachen Aufrauen^{133,137} über das Beschichten mit Hilfe der verschiedensten Verfahren^{14,37,53,72,100,243,244} bis zur Biologisierung³⁶. In allen Fällen ist eine möglichst zerstörungsfreie Charakterisierung der Zustände gewünscht. Anliegen dieser Arbeit war es, mit Hilfe elektrochemischer Meßmethoden unter Zuhilfenahme des MCS eine Bewertung von unterschiedlich modifizierten Ti-Oberflächen vorzunehmen. Unabhängig dazu wurden EDX Analysen sowie Rauheitsmessungen an diesen Oberflächen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass Ti Oberflächen, die mit einer teilresorbierbaren Biokeramik, GB 14²⁰, abgestrahlt wurden, ein signifikant verändertes Verhalten und insbesondere eine erhöhte elektrochemische Aktivität aufweisen, die nicht allein auf eine Vergrößerung der Oberfläche zurückgeführt werden kann.

In einer tierexperimentellen Studie konnte die Wirkung derart modifizierter Ti-Implantatoberflächen an Hand der Verbesserung des Implantat-Knochen-Kontaktes gezeigt werden¹³².

Nascimento,L.; **Müller,W.-D.**; Schöpf,Chr, Lange,K.-P.

Electrochemical characterization of titanium biomaterials using the mini-cell system

J Mat Res, Materials in Medicine 41, 3323-3327, 2006

Nascimento,L.; **Müller,W.-D.**; Schöpf,Chr, Lange,K.-P.

Electrochemical characterization of titanium biomaterials using the mini-cell system

J Mat Res, Materials in Medicine 41, 3323-3327, 2006

Nascimento,L.; **Müller,W.-D.**; Schöpf,Chr, Lange,K.-P.

Electrochemical characterization of titanium biomaterials using the mini-cell system

J Mat Res, Materials in Medicine 41, 3323-3327, 2006

Nascimento,L.; **Müller,W.-D.**; Schöpf,Chr, Lange,K.-P.

Electrochemical characterization of titanium biomaterials using the mini-cell system

J Mat Res, Materials in Medicine 41, 3323-3327, 2006

Nascimento,L.; **Müller,W.-D.**; Schöpf,Chr, Lange,K.-P.

Electrochemical characterization of titanium biomaterials using the mini-cell system

J Mat Res, Materials in Medicine 41, 3323-3327, 2006

3.4. Die Bewertung des elektrochemischen Verhaltens von Co-Basis-Legierungen mit Hilfe des MCS

Kobalt (Co) Basis Legierungen wurden zunächst ausschließlich für die Herstellung von Modellguß-Prothesen genutzt. Für die Kronen und Brückentechnik standen neben den EM-Legierungen die Ni-Basis-Legierungen als preiswerte Alternative zur Verfügung. Diese zeichneten sich durch ihr sehr gutes Gießverhalten und Formfüllungsvermögen sowie ihr gute Bearbeitbarkeit aus. Die Entwicklung der Berillium (Be) haltigen Legierung Rexilium II gab den Anstoß über deren Gesundheit gefährdenden Potential nachzudenken. Zwei Aspekte waren von besonderer Bedeutung, einmal die Gefährdung des Technikers durch die Freisetzung von Be-haltigen Feinstäuben und zum anderen die Wirkung von sehr leichten Elementen auf die Korrosionsstabilität. Letzteres stand wiederum im direkten Zusammenhang mit der Frage der Biokompatibilität^{40,104,105,165,241}. Nebenbei sei noch erwähnt, dass diese sehr korrosionsinstabile Legierung maßgeblich zum Durchbruch der Klebe-, oder auch Säure-Ätztechnik unter der Bezeichnung Maryland-Brücken-Technik geführt¹⁷⁵ hat.

Das allergische Potential von Ni^{40,56,105,231,232} war ausschlaggebend dafür, dass Ni-Basis-Legierungen zumindest in Deutschland nicht mehr eingesetzt werden.

Unverständlich waren daher spätere Entwicklungen mit dem Ziel Edelmetalle den Co-Basis-Legierungen zuzusetzen, lag doch hier auf der Hand, dass die Korrosionsfestigkeit derartiger Legierungen eher verschlechtert werden würde. Daher bestand das Anliegen der nachfolgenden Arbeit darin, verschiedene Co-Basis-Legierungen bezüglich ihrer elektrochemischen Eigenschaften, d.h. auf der Basis von I vs. E Kurven, aufgenommen in physiologischer Kochsalzlösung, zu vergleichen und zu bewerten.

Es konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe des MCS und damit durchgeführten elektrochemischen Messungen eine Bewertung der Qualität von Co-Basis-Legierungen unter Berücksichtigung der zugesetzten Legierungselemente vorgenommen werden kann.

Nascimento,L.; **Müller,W.-D.**; Carvalho,A.; Tomás,H.

Electrochemical characterisation of cobalt-based alloys using the mini-cell system

Dental Material 23, 369-373, 2007

Nascimento,L.; **Müller,W.-D.**; Carvalho,A.; Tomás,H.

Electrochemical characterisation of cobalt-based alloys using the mini-cell system

Dental Material 23, 369-373, 2007

Nascimento,L.; **Müller,W.-D.**; Carvalho,A.; Tomás,H.

Electrochemical characterisation of cobalt-based alloys using the mini-cell system

Dental Material 23, 369-373, 2007

Nascimento,L.; **Müller,W.-D.**; Carvalho,A.; Tomás,H.

Electrochemical characterisation of cobalt-based alloys using the mini-cell system

Dental Material 23, 369-373, 2007

Nascimento,L.; **Müller,W.-D.**; Carvalho,A.; Tomás,H.

Electrochemical characterisation of cobalt-based alloys using the mini-cell system

Dental Material 23, 369-373, 2007

3.5. Der Vergleich kieferorthopädischer Drähte an Hand ihres elektrochemischen Verhaltens

Kieferorthopädische Drähte (KFO-Drähte) werden heutzutage sehr häufig genutzt, um Zahnfehlstellungen im jugendlichen Gebiss zu korrigieren.

Dafür kann auf eine nicht unerhebliche Zahl verschiedener Legierungen und Drahtformen zurückgegriffen werden. Auch wenn diese nur temporär eingesetzt werden, können in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Ver- bzw. Bearbeitung mehr oder minder ausgeprägte Korrosionseffekte auftreten.

Dadurch, dass die Drähte in Brackets geführt werden, ist auch mit einer Verstärkung in Folge von Reibkorrosion (Fretting) zu rechnen²².

Im Gegensatz zu den Dentallegierungen gibt es für KFO-Drähte keine Festlegung zur Korrosionsstabilität.

Die Bewertung des elektrochemischen und damit des Korrosionsverhaltens von KFO-Drähten ist auf Grund ihrer Dimensionen unter Einsatz der klassischen Messzelle nicht ganz unproblematisch. So müssen Segmente eines Drahtes in Kunstharz eingebettet und angeschliffen werden bevor man entsprechende Untersuchungen durchführen kann. Eine deutliche Vereinfachung, verbunden mit der Möglichkeit auf unbearbeiteten Oberflächen messen zu können, bot das MCS.

So wurden Untersuchungen zum Vergleich verschiedener auf dem Markt verfügbarer KFO-Drähte vorgenommen, die zu einem Ranking der untersuchten Drähte mit Bezug zur Zusammensetzung führte.

Für diese Untersuchungen wurden aus dem Spektrum der KFO-Drähte verschieden zusammengesetzte ausgewählt. Es handelte sich dabei um Drähte aus klassischem Stahl, wie Remanium und Forestanit, aus Ni-freiem Stahl, wie Nonium und Forestanit Ni-free, Drähten aus einer Co-Cr-Ni-Legierung also Fe frei, wie Remaloy und Forestalloy, und aus verschiedenen Ti-Legierungen, wie Rematitan Special, einer Ti-Mo-Legierung, aber auch aus Ni-Ti-Legierungen, wie Titanol, Tensic und Rematitan lite, siehe Tabelle 3-1.

Tab. 3-1: Zusammensetzung der untersuchten KFO Drähte entsprechend der Herstellerangaben

Material	Alloy Type	Company	Shape	Approximate Composition (% weight)	Equivalent mass (g)	Density (gcm ⁻³)
Remanium	Cr-Ni-Fe	Dentaurum	Round	Fe73 Cr18Ni9	25,26	7,83
Forestanit		Forestadent	Round	Fe73Cr17Ni8Mn2	25,27	7,86
Noninium	Cr-Mn-Fe	Dentaurum	Round	Fe62Cr18Mn18Mo2	25,15	7,70
Nickel-free		Forestadent	Round	Fe64Cr18Mn18	22,12	7,54
Remaloy	Co-Cr	Dentaurum	Square d	Co47Ni22Cr18Fe5Mo4W 4	26,50	9,00
Forestalloy		Forestadent	Square d	Co54 Cr20 Ni21Fe5	24,07	8,05
Rematitan Lite	Ni-Ti	Dentaurum	Square d	Ni55Ti45	26,25	6,94
Tensic		Dentaurum	Round	Ni50Ti50	26,38	6,72
Titanol		Forestadent	Round	Ni53Ti47	26,54	6,85
Rematitan Special	Ti-Mo	Dentaurum	Round	Ti78Mo12Zr6Sn4	25,24	5,46

Die elektrochemischen Untersuchungen wurden auf den Drähten direkt, wie im Abbildung 3-4 zu sehen, in 1% NaCl vorgenommen.

Ziel dieser Untersuchungen war es, die elektrochemischen Eigenschaften dieser Legierungen zu bestimmen und auf der Basis des Korrosionswiderstandes zu vergleichen.

Schon die Igl vs. E Kurven weisen deutliche Unterschiede im Verlauf und ihrer Lage auf, wie den Abbildungen 3-5 bis 3-7 zu entnehmen ist. Interessant ist, dass in allen drei Legierungsgruppen, ob nun mit (Stähle) oder ohne Fe (Co-Basis-Legierungen) oder aber auch mit Ti (Ti-Ni- bzw. Ti-Mo-Legierungen), unterschiedliche Stabilitätsbereiche für die Passivschicht sowie unterschiedliche Korrosionsstromdichten beobachtet werden, wie an den Ergebnissen, in der Tabelle 3-2 zusammengefasst, zu erkennen ist.

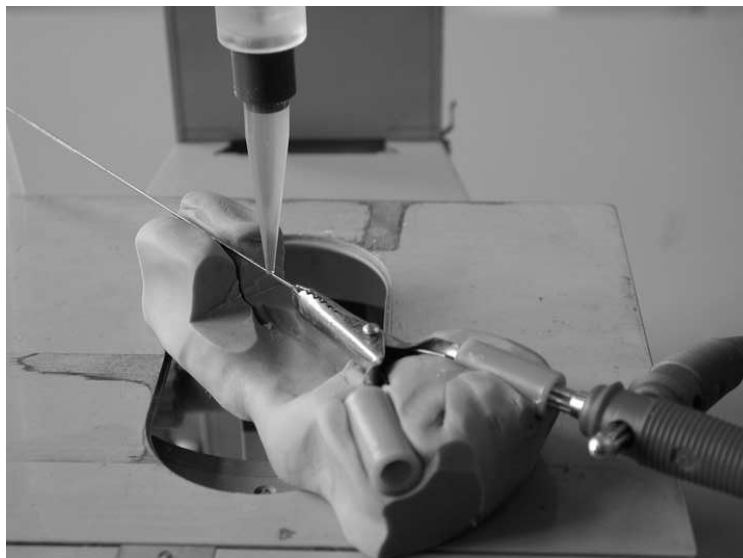


Abb. 3-4: Kontakt zwischen dem KFO-Draht und dem MCS

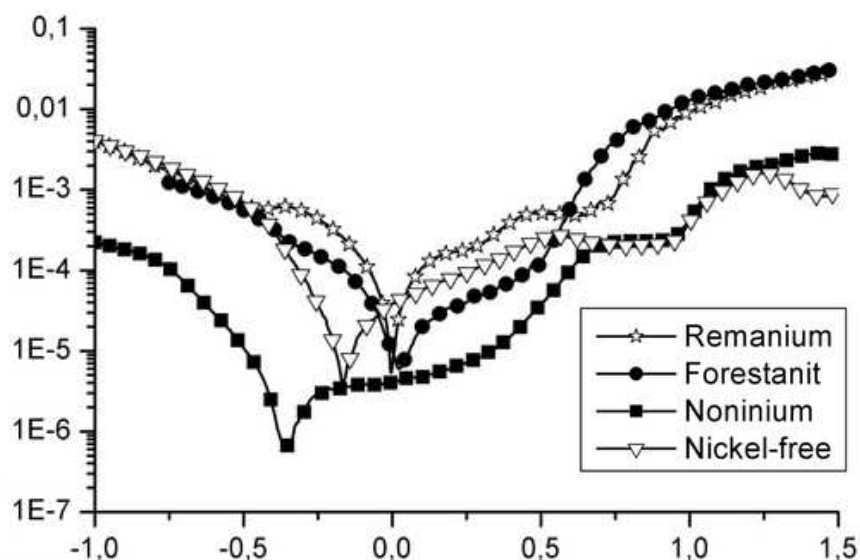


Abb. 3-5: Igl vs. E Kurven der Fe-haltigen Stähle

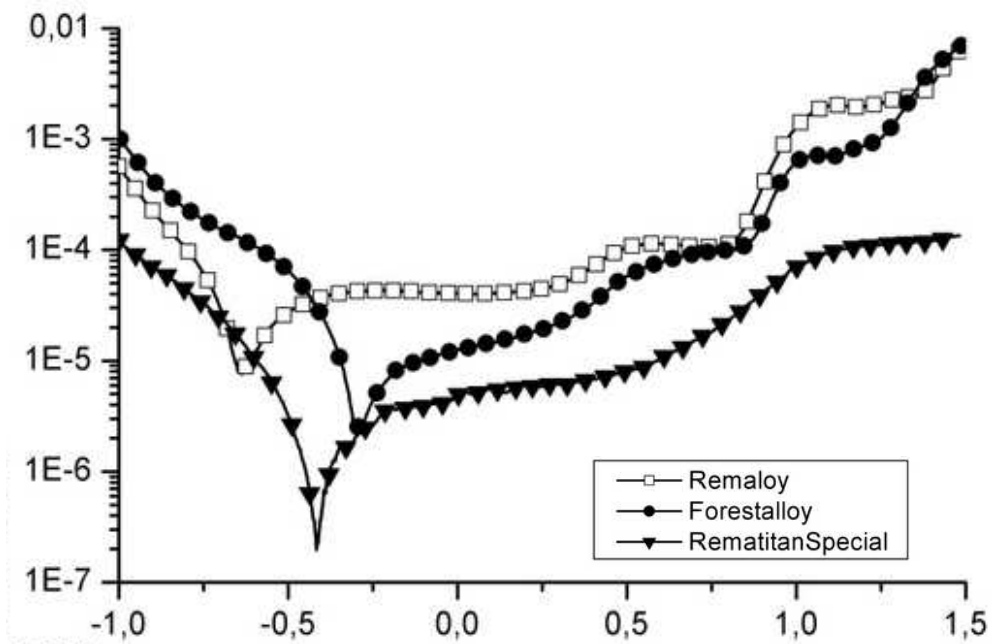


Abb.3-6: Igl vs E Kurve an Fe freien Co-Cr-Ni Verbindungen

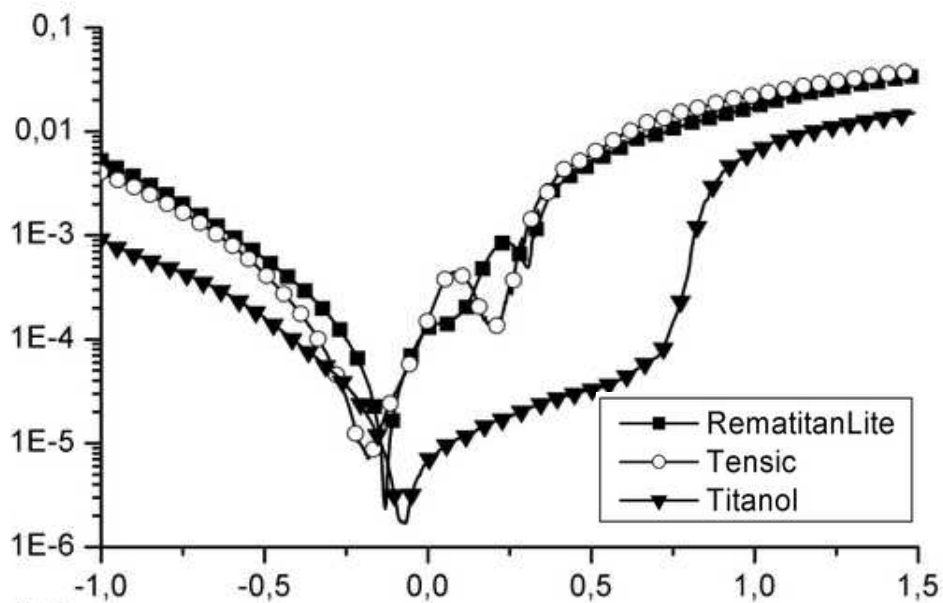


Abb. 3-7: Ti-Legierungen in 1% NaCl

An Hand dieser Daten ist ein Ranking der Legierungen unter Berücksichtigung, dass ein hoher Korrosionswiderstand, eine geringe Korrosionsstromdichte, ein ausgedehnter Passivbereich, ein anodisches Durchbruchpotential sowie ein anodisches Korrosionspotential positiv bewertet werden, möglich.

Schon der Vergleich von i_{corr} vs. $dE_{(E_d-E_{corr})}$ gibt eine gute Möglichkeit des direkten Vergleiches, wie in Abbildung 3-8 dargestellt.

Tab. 3-2: Zusammenstellung der aus den elektrochemischen Messungen herausgeholt Daten

Material	C_{rate} (mmPY)	R_p (Ωcm^2)	i_0 (Acm^{-2})	E_{corr} (V)	E_d (V) (from the mean curve)
Remanium	0,320± 0,055	9,41E2± 1,61E2	3,03E-5± 5,17E-6	-7,33E-4± 0,003	0,76
Forestanit	0,092± 0,020	4,02E3± 8,96E2	8,72E-6± 1,88E-6	0,027± 0,011	0,64
Noninium	0,010± 0,002	2,99E4± 6,39E3	9,51E-7± 1,87E-7	-0,359± 0,014	0,92
Nickel-free	0,080± 0,041	6,96E3± 1,97E3	8,35E-6± 4,26E-6	-0,149± 0,013	0,92
Remaloy	0,084± 0,007	3,06E3± 2,68E2	8,73E-6± 7,23E-7	-0,633± 0,016	0,89
Forestalloy	0,035± 0,008	1,08E4± 2,98E3	3,57E-6± 7,85E-7	-0,279± 0,012	0,92
Rematitan <i>Lite</i>	0,241± 0,021	1,40E3± 1,47E2	1,91E-5± 1,69E-6	-0,145± 0,032	0,29
Tensic	0,122± 0,031	3,56E3± 1,26E3	9,50E-6± 2,42E-6	-0,177± 0,015	0,27
Titanol	0,042± 0,006	8,80E3± 1,55E3	3,27E-6± 4,51E-7	-0,082± 0,008	0,80
Rematitan <i>Special</i>	0,018± 0,006	2,73E4± 6,13E3	1,21E-6± 3,91E-7	-0,402± 0,015	1,50

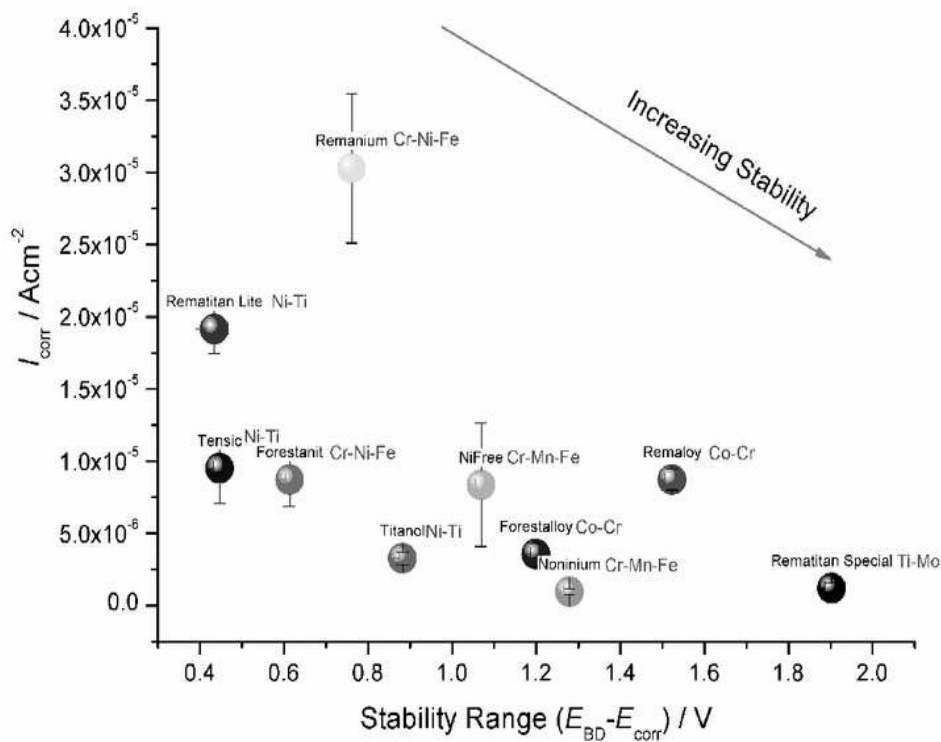


Abb. 3-8: i_{corr} vs. $(E_{BD}-E_{corr})$ für die untersuchten KFO Drähte.

Alle Legierungen werden entsprechend den o.g. Randbedingungen bezüglich der verschiedenen Parameter, E_{corr} , i_{corr} , R_p , E_{BD} sowie v_{corr} (Korrosionsgeschwindigkeit in mm/Jahr) verglichen und geordnet. Je Position werden 10 Punkte verteilt, so dass nach Zusammenfassen aller Vergleiche die Legierung mit dem geringsten Punktestand am besten abschneidet.

Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in der Abbildung 3-9 zusammengefasst dargestellt.

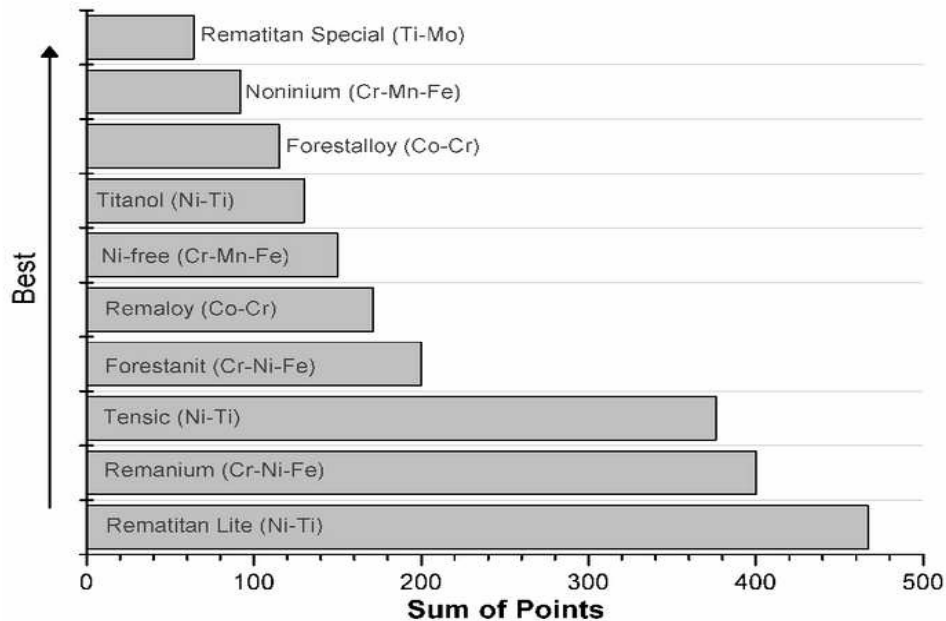


Abb. 3-9: Ranking der untersuchten 10 verschiedenen KFO Drähte

Interessant ist, dass neben einer Ti-Legierung auch eine Co-Cr wie auch Fe-Cr-Mn Legierung eine sehr gute elektrochemische Stabilität aufweisen.

Ein weiterer interessanter Punkt ist, dass es signifikante Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Ni-Ti-Legierungen gibt, deren Ursache sowohl in den Zusammensetzungsvariationen wie auch in der Drahtgeometrie zu suchen sind.

Unberücksichtigt bleiben bei dieser Betrachtung die sich möglicherweise einstellenden Veränderungen nach dem Biegen, was in weiteren Untersuchungen nachgeholt wird.

Eine wichtige Schlussfolgerung aus diesen Untersuchungen ist, dass Legierungen, d.h. Drähte, die schon unter diesen einfachen Untersuchungsbedingungen durch geringe Korrosionsstabilität auffallen, nicht mehr eingesetzt werden sollten. Mit Hilfe des MCS sind derartige Prüfungen einfach und schnell umsetzbar.

Basierend auf derartigen Untersuchungen wäre es denkbar Grenzwerte und somit Kriterien für den Ausschluss von KFO Materialien treffen zu können.

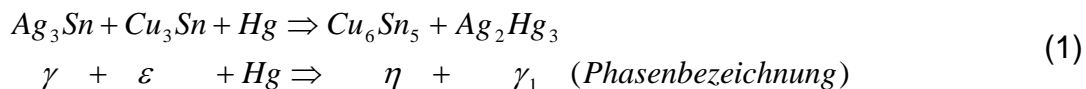
Im Falle der zweiten Arbeit, vorgestellt in Kapitel 3.8. werden insbesondere die Lote und damit hergestellte Verbindungen zu einer Edelstahlkrone sowie die Wirkung von Getränken im Hinblick auf die Korrosionsstabilität der Fügeverbindung diskutiert.

Coca Cola in Verbindung mit Cl⁻-Ionen haltigen Elektrolyten, wie Speichel, wirkt trotz der hohen Phosphat Puffer-Kapazität auf Grund des niedrigen pH-Wertes von 2,7 korrosiv auf Dentallegierungen und ganz besonders auf die Löt- und Schweißverbindungen.

3.6. Die Bewertung des elektrochemischen Verhaltens von 13 verschiedenen Amalgamen und einer Gallium-Legierung mit Hilfe des MCS

Amalgame sind über Jahrzehnte das Füllungsmaterial der Wahl gewesen. Inzwischen sind sie durch stabile Komposite ersetzt worden. Obwohl ihre werkstoffkundlichen Eigenschaften denen des Zahnes sehr ähnlich sind, fallen sie doch ob ihrer metallisch grauen Farbe auf. Ein weiterer nicht zu vernachlässigender und kritisch zu bewertender Aspekt ist mit ihrer mehr oder minder guten Korrosionsfestigkeit und möglicher toxischer Nebenwirkungen durch Hg- und / oder Cu-Freisetzung verbunden^{39,76,126,127,151,185,240}.

Amalgame sind Legierungen des Quecksilbers (Hg). Für die Anwendung in der Zahnheilkunde werden Legierungen aus Hg mit Ag, Cu, Sn und Zn hergestellt. Ihr besonderer Vorteil besteht darin, dass sie sich stopfen lassen und so individuell geformte Kavitäten gefüllt werden können. Dafür werden Feilungen binärer Legierungen, wie z.B. Ag₃Sn, die auch als γ -Phase bezeichnet wird, zusammen mit Cu₃Sn, die als ε -Phase bezeichnet wird, gemeinsam mit flüssigem Hg vermengt. Entsprechend der Reaktionsgleichung (1) findet die Festphasenreaktion unter Bildung der Hg-Legierung statt.



Im Verlaufe der Reaktion, insbesondere in den ersten 24 Stunden, ist es wahrscheinlich, dass die so genannte γ_2 -Phase intermediär auftritt. Es handelt sich dabei um eine korrosionsanfällige Sn-Hg-Legierung, Hg₃Sn₇₋₈.

Die Bildung dieser Phasen läuft je nach Zusammensetzung der Amalgame unterschiedlich schnell und umfänglich ab. Um die Unterschiede der verschiedenen Legierungen sichtbar und vergleichbar zu machen, wurden MCS Untersuchungen an 13 verschiedenen Amalgamen sowie an einer Gallium Legierung durchgeführt. Letztere wurde einer kritischen Wertung als potentieller Amalgamersatz unterzogen¹²⁹.

Ein Teil der Ergebnisse wurden in der folgenden Publikation zusammengefasst.

Moisel, M., **Müller, W.D.**, Rogaschewski, S., Schöpf, Ch.

Electrochemical Behaviour of Amalgams Using Cyclic Voltammetry

Measurements with Mini – Cell – System

J Corr Sci Eng 7, Paper 45 ,2004

Moisel, M., **Müller, W.D.**, Rogaschewski, S., Schöpf, Ch.

Electrochemical Behaviour of Amalgams Using Cyclic Voltammetry

Measurements with Mini – Cell – System

J Corr Sci Eng 7, Paper 45 ,2004

Moisel, M., **Müller, W.D.**, Rogaschewski, S., Schöpf, Ch.

Electrochemical Behaviour of Amalgams Using Cyclic Voltammetry

Measurements with Mini – Cell – System

J Corr Sci Eng 7, Paper 45 ,2004

Moisel, M., **Müller, W.D.**, Rogaschewski, S., Schöpf, Ch.

Electrochemical Behaviour of Amalgams Using Cyclic Voltammetry

Measurements with Mini – Cell – System

J Corr Sci Eng 7, Paper 45 ,2004

Moisel, M., **Müller, W.D.**, Rogaschewski, S., Schöpf, Ch.

Electrochemical Behaviour of Amalgams Using Cyclic Voltammetry

Measurements with Mini – Cell – System

J Corr Sci Eng 7, Paper 45 ,2004

Moisel, M., **Müller, W.D.**, Rogaschewski, S., Schöpf, Ch.

Electrochemical Behaviour of Amalgams Using Cyclic Voltammetry

Measurements with Mini – Cell – System

J Corr Sci Eng 7, Paper 45 ,2004

Moisel, M., **Müller, W.D.**, Rogaschewski, S., Schöpf, Ch.

Electrochemical Behaviour of Amalgams Using Cyclic Voltammetry

Measurements with Mini – Cell – System

J Corr Sci Eng 7, Paper 45 ,2004

Moisel, M., **Müller, W.D.**, Rogaschewski, S., Schöpf, Ch.

Electrochemical Behaviour of Amalgams Using Cyclic Voltammetry

Measurements with Mini – Cell – System

J Corr Sci Eng 7, Paper 45 ,2004

Moisel, M., **Müller, W.D.**, Rogaschewski, S., Schöpf, Ch.

Electrochemical Behaviour of Amalgams Using Cyclic Voltammetry

Measurements with Mini – Cell – System

J Corr Sci Eng 7, Paper 45 ,2004

Moisel, M., **Müller, W.D.**, Rogaschewski, S., Schöpf, Ch.

Electrochemical Behaviour of Amalgams Using Cyclic Voltammetry

Measurements with Mini – Cell – System

J Corr Sci Eng 7, Paper 45 ,2004

Moisel, M., **Müller, W.D.**, Rogaschewski, S., Schöpf, Ch.

Electrochemical Behaviour of Amalgams Using Cyclic Voltammetry

Measurements with Mini – Cell – System

J Corr Sci Eng 7, Paper 45 ,2004

Moisel, M., **Müller, W.D.**, Rogaschewski, S., Schöpf, Ch.

Electrochemical Behaviour of Amalgams Using Cyclic Voltammetry

Measurements with Mini – Cell – System

J Corr Sci Eng 7, Paper 45 ,2004

Moisel, M., **Müller, W.D.**, Rogaschewski, S., Schöpf, Ch.

Electrochemical Behaviour of Amalgams Using Cyclic Voltammetry

Measurements with Mini – Cell – System

J Corr Sci Eng 7, Paper 45 ,2004

Moisel, M., **Müller, W.D.**, Rogaschewski, S., Schöpf, Ch.

Electrochemical Behaviour of Amalgams Using Cyclic Voltammetry

Measurements with Mini – Cell – System

J Corr Sci Eng 7, Paper 45 ,2004

Moisel, M., **Müller, W.D.**, Rogaschewski, S., Schöpf, Ch.

Electrochemical Behaviour of Amalgams Using Cyclic Voltammetry

Measurements with Mini – Cell – System

J Corr Sci Eng 7, Paper 45 ,2004

Moisel, M., **Müller, W.D.**, Rogaschewski, S., Schöpf, Ch.

Electrochemical Behaviour of Amalgams Using Cyclic Voltammetry

Measurements with Mini – Cell – System

J Corr Sci Eng 7, Paper 45 ,2004

Moisel, M., **Müller, W.D.**, Rogaschewski, S., Schöpf, Ch.

Electrochemical Behaviour of Amalgams Using Cyclic Voltammetry
Measurements with Mini – Cell – System

J Corr Sci Eng 7, Paper 45 ,2004

Moisel, M., **Müller, W.D.**, Rogaschewski, S., Schöpf, Ch.

Electrochemical Behaviour of Amalgams Using Cyclic Voltammetry

Measurements with Mini – Cell – System

J Corr Sci Eng 7, Paper 45 ,2004

Gallium-based Restorative, *Oper Dent*, 22 (1997) 209–216.

40. Y Oshida, BK Moore, Anodic polarization behavior and microstructure of a gallium-based alloy, *Dent Mater*, (1993) 234–241.

41. NK Sarkar, R Moiseyeva, DW Berzins, JW Osborne, Long-term corrosion of a Ga-containing restorative material, *Dent Mater*, 16 (2000) 97–102.

42. H Herø, T Okabe, Gallium Alloys as dental restorative materials: A research review, *Cells & Materials*, 4(4) (1994) 409–418.

43. R Venugopalan, J Brome, L C Lucas, The effect of water contamination on dimensional change and corrosion properties of a gallium alloy, *Dent Mater*, 14 (1998) 173–178.

44. WD Mueller, C Schoepf, ML Nascimento, AC Carvalho, M Moisel, F Scholz, KP Lange, Electrochemical characterisation of dental alloy: its possibilities and limitations, *Anal Bioanal Chem*, 381 (2005) 1520–1525.

3.7. LASER-Schweißverbindungen dentaler Legierungen

In der Zahnmedizin ist der Einsatz der Fügetechnik tägliche Praxis¹¹⁵. Sie ist notwendig z.B. für die Reparaturen von Brüchen, die Schließung von Defekten an Gussgerüsten, aber auch für das spannungsfreie Zusammensetzen größerer Konstruktionen. Mit der Einführung von Titan als Gerüstmaterial für die Kronen- und Brückentechnik, war es auch erforderlich, nach einer Technik zu suchen, mit deren Hilfe auch Teile aus Ti zusammengefügt werden können²⁴¹. Das klassische Löten kam nicht in Frage, da auf Grund der hohen Oxidationsgeschwindigkeit von Ti und Reaktivität nicht nur zu Sauerstoff, sondern auch zu allen anderen Nichtmetallen, wie z.B. Stickstoff (N), Kohlenstoff (C) und auch Schwefel (S) die Bildung von Reaktionsschichten in der Fügegrenzfläche nicht zu vermeiden war.

So kam die Entwicklung der LASER Technik zur rechten Zeit und führte zur Entwicklung und dem Vertrieb von Nd-YAG LASER Geräten für zahntechnische Labore^{193,207}.

Im gleichen Atemzug wurde nun wiederum dem Techniker mitgeteilt, dass nicht nur Ti damit zu fügen wäre, sondern auch alle anderen dentalen Legierungen.

Wieder besseren Wissens und ohne Prüfung wurden die Anwender, Zahntechniker und Zahnarzt, und letztendlich auch die Patienten als eigentliche Nutznießer moderner Techniken damit konfrontiert. Nicht die mechanische Festigkeit, die in den untersuchten Fällen immer über der, vergleichbarer Lötverbindungen lag, sondern die mögliche Freisetzung von Korrosionsprodukten ist das eigentliche Problem^{195-197,248}.

Eine verlässliche Messtechnik zur Bewertung der Korrosionsstabilität von LASER-Schweißverbindungen gab es bisher nicht. Das MCS bot und bietet diese Möglichkeit. Auf Grund der kleinen Messfläche können sowohl Messungen auf der Schweißnaht, wie auch auf den vom LASER-Strahl nicht behandelten Teilen der Fügepartner vorgenommen und verglichen werden.

Das dramatische Veränderungen innerhalb der LASER Schweißnaht stattfinden, wird an den elektrochemischen Ergebnissen wie auch den licht- und rasterelektronischen Aufnahmen, die in diesem Kapitel zusammengestellt sind deutlich, siehe auch Abbildung 3-10 und 3-11. Der Vergleich der I-E-Kurven, gemessen auf den vom LASER-Strahl nicht betroffenen Bereichen, mit denen auf der Schweißnaht aufgenommenen zeigt dies ebenfalls, wie in den Abbildungen 3-12 und 3-13 zu sehen. Im Falle der LASER-Schweißverbindung von EM mit einer NEM Legierung zeigt sich eine Mischpotentialbildung für das Korrosionspotential in Abhängigkeit von den Anteilen der jeweiligen Legierung innerhalb der Meßfläche, ein erhöhter Stromfluß, eine Verschiebung des Durchbruchpotentials in kathodische Richtung sowie das Auftreten eines Lochfraßpotentials in Verbindung mit einem „negativen“ Loop im zyklischen Kurvenverlauf.

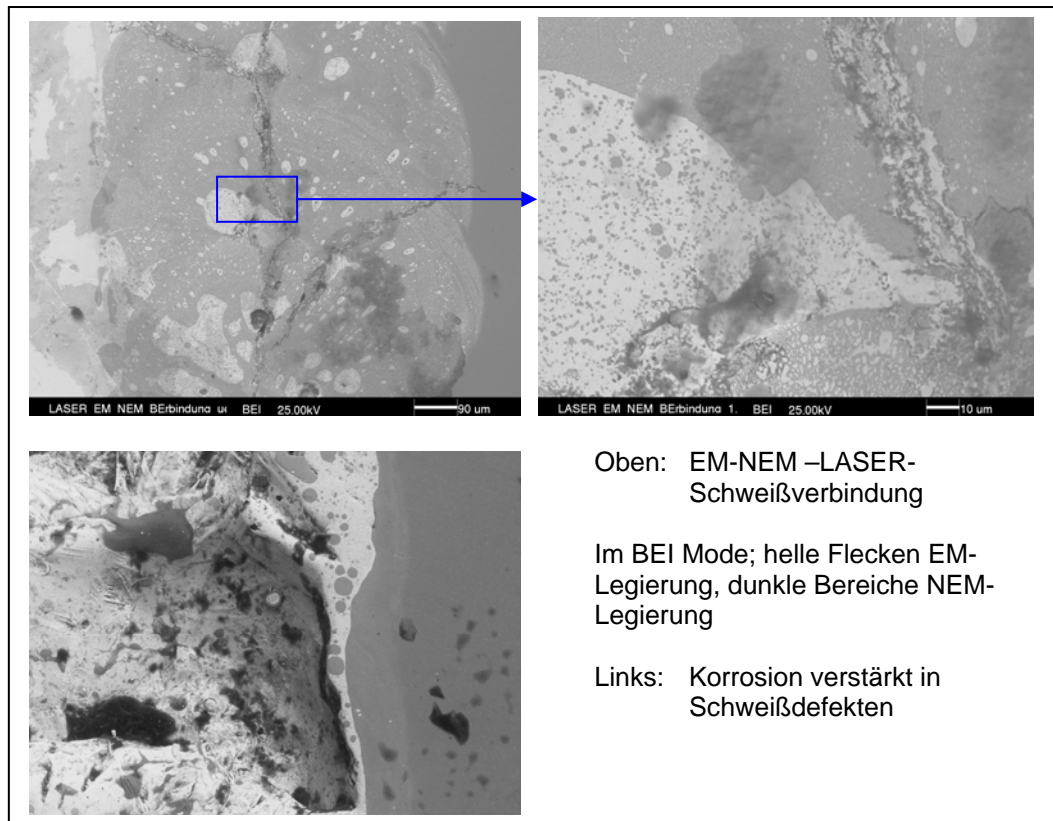


Abb. 3-10: REM Aufnahmen von LASER Schweißverbindungen zwischen EM und NEM Legierung. BEI-Mode: Backscattering Electron Imaging

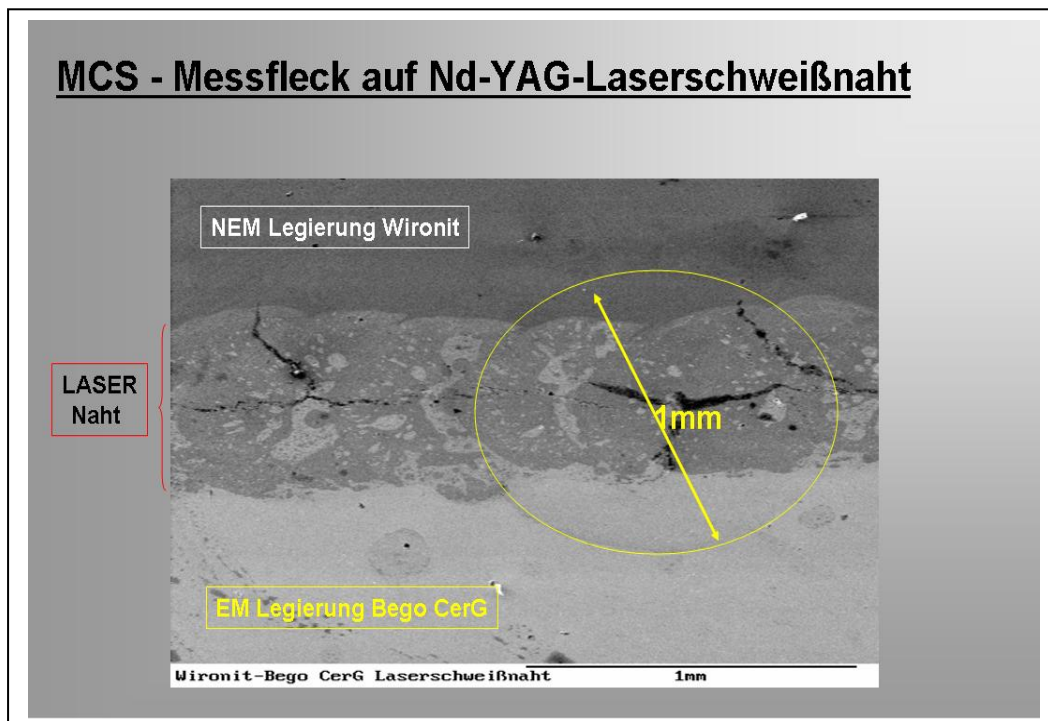


Abb. 3-11: schematische Darstellung des MCS-Messflecks (gelb) auf einer LASER-Schweißverbindung

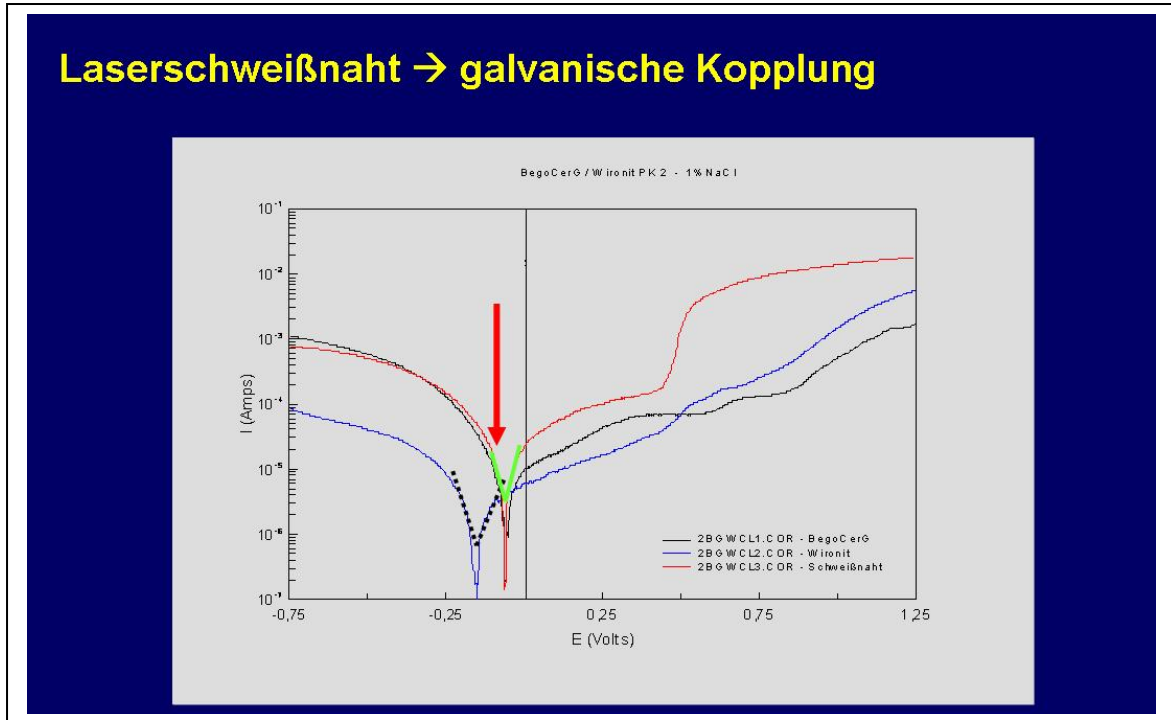


Abb. 3-12: I-E-Kurven einer LASER geschweißten Verbindung. Blau: Co-Basis-Legierung unbearbeitet, schwarz: Au-reduzierte Legierung unbearbeitet, rot: LASER-Schweißnaht. Geringfügige Mischpotentialbildung, kathodisch verschobenes Durchbruchspotential

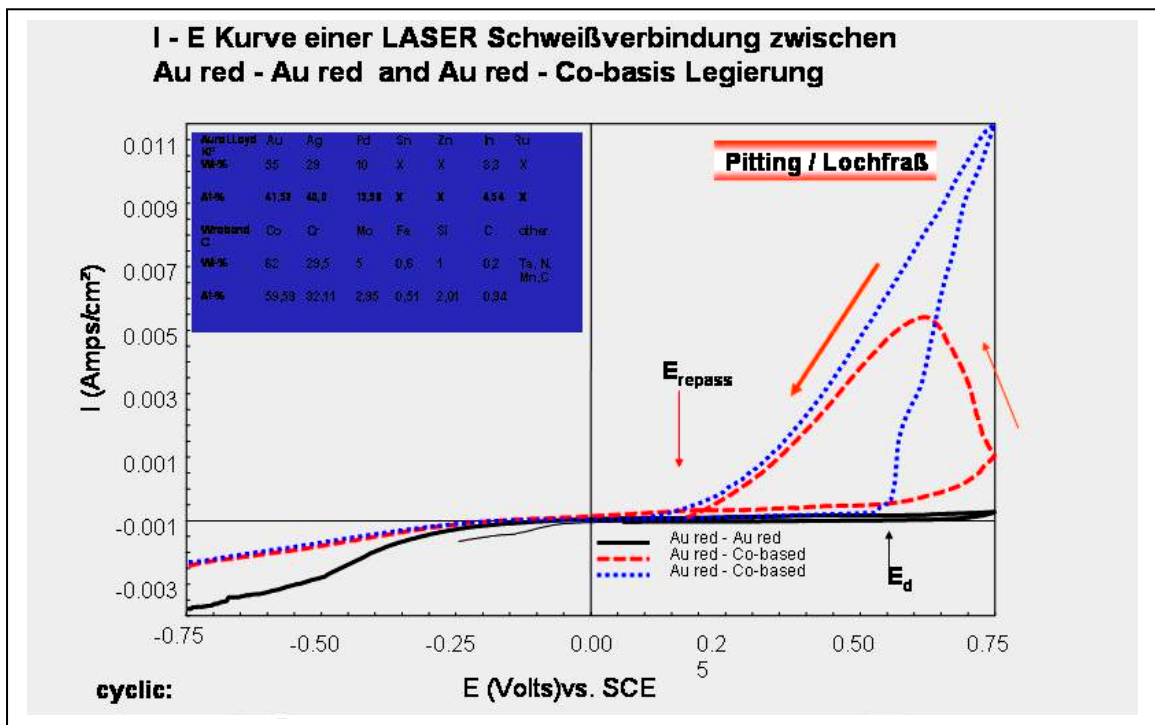


Abb. 3-13: 3 verschiedene Messkurven auf LASER-Schweißnähten zwischen EM- und EM- (schwarz) sowie EM- und NEM Legierung. Charakteristisch: "negativer" Loop in zyklischer Kurven nach Polarisationsrichtungswechsel von anodischer in kathodische Richtung, Lochfraßpotential, rote Pfeile

Müller,W.-D., Manthey,H., Gundlach,H.-W., Plank,Th.

Electrochemical characterization of laser welding tracks

Fresenius J Anal Chem. (1998) 361, 662-666

Müller,W.-D., Manthey,H., Gundlach,H.-W., Plank,Th.

Electrochemical characterization of laser welding tracks

Fresenius J Anal Chem. (1998) 361, 662-666

Müller,W.-D., Manthey,H., Gundlach,H.-W., Plank,Th.

Electrochemical characterization of laser welding tracks

Fresenius J Anal Chem. (1998) 361, 662-666

Müller,W.-D., Manthey,H., Gundlach,H.-W., Plank,Th.

Electrochemical characterization of laser welding tracks

Fresenius J Anal Chem. (1998) 361, 662-666

Müller,W.-D., Manthey,H., Gundlach,H.-W., Plank,Th.

Electrochemical characterization of laser welding tracks

Fresenius J Anal Chem. (1998) 361, 662-666

Müller,W.-D., Manthey,H., Gundlach,H.-W., Plank,Th.

Electrochemical characterization of laser welding tracks

Fresenius J Anal Chem. (1998) 361, 662-666

Müller,W.-D., Manthey,H., Gundlach,H.-W., Plank,Th.

Electrochemical characterization of laser welding tracks

Fresenius J Anal Chem. (1998) 361, 662-666

3.7.2 Fortführung der Untersuchungen an LASER Schweißverbindungen

In Anlehnung an diese Untersuchungen wurden unterschiedliche Kombinationen verschiedener Legierungen wie auch die Einstellung verschiedener LASER Parameter sowie der Einsatz verschiedener LASER-Geräte getestet und einer elektrochemischen Bewertung unterzogen^{119,120,154}.

Die Zielstellung dieser Arbeiten bestand darin, die Qualität von LASER-Schweißnähten in Bezug auf deren Korrosionsfestigkeit hin zu bewerten. Neben der Messung von Laser geschweißten Kombinationen gleichartiger und verschiedenartiger Legierungen, wurden auch Untersuchungen zum Einfluß von Geräteparametern und Art der Geräte durchgeführt.

Der Nutzer von LASER Geräten stand vor der Frage, welche Funktionen des Gerätes sind für die Qualitätssicherung der Schweißverbindung unabdingbare Voraussetzung. Hinzukam die Frage nach den LASER-Strahlparametern, die erreicht und einstellbar sein müssen, um für die gewünschte Legierung und somit Problemstellung auch die optimalen Bedingungen zur Herstellung einer qualitativ hochwertigen Verbindung schaffen zu können. Bis heute gibt es keine Justierung und Qualifizierung der LASER-Strahlparameter, insbesondere der Leistungsdichte P^{191} , und somit auch keine Kontrolle, ob der LASER die angegebenen Parameter erreicht und in jedem Impuls reproduziert.

Das LASER Schweißen ermöglicht es, form- und kraftschlüssige Verbindungen herzustellen. Voraussetzung dafür ist, dass die Schweißnaht durchgeschweißt rissfrei ist. Erreicht wird dies dadurch, dass die Schweißnaht als x-Naht vorbereitet und von beiden Seiten verschweißt und mit Schweißzusatzmaterial aufgefüllt wird^{6,75}. Der Vergleich der Schweißnahtqualität im lichtmikroskopischen Bild zeigt deutliche Unterschiede zwischen der stumpfen - und X-Nahtgeometrie, wie in Abbildung 3-21 zu sehen¹⁵⁴.

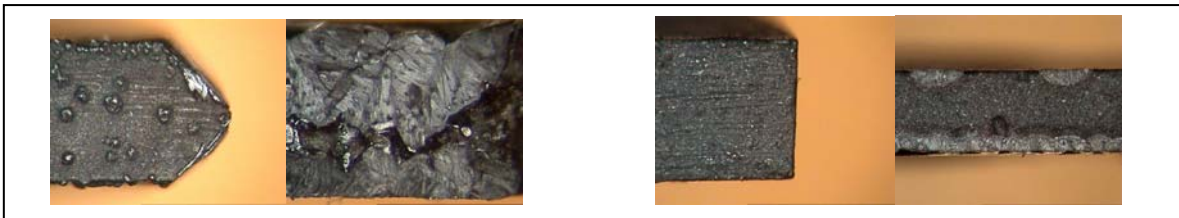


Abb. 3-21: links x-Naht, im Ausgangszustand und nach dem Bruch der Schweißnaht links daneben; rechts: stumpfe Nahtgeometrie, mit Bruchbild

Feine Risse und so genannte Sauglöcher sind Defekte, wie in Abbildung 3-22 exemplarisch zusammengestellt, die zu einer Verstärkung korrosiver Prozesse führen^{195,197}.

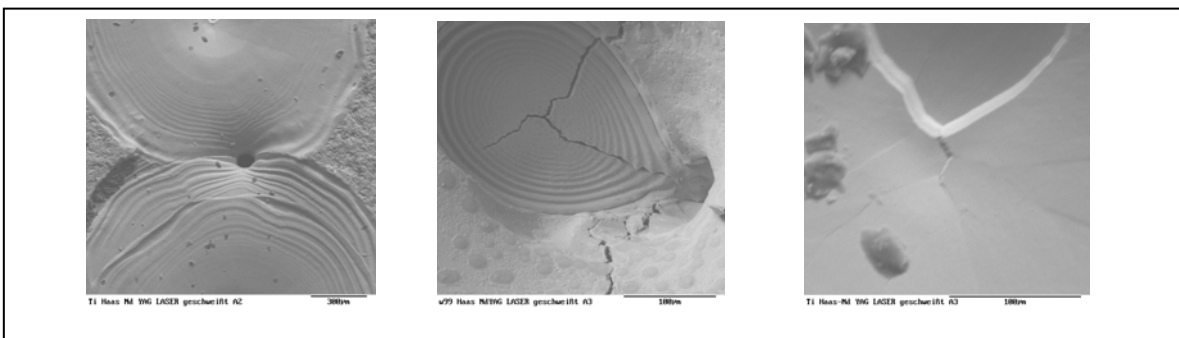


Abb. 3-16: von links nach rechts: Sauglunker, Spannungsrisse und Versetzungen

Sie treten dann auf, wenn die LASER Parameter ungeeignet waren für die Verbindung. Das kann zum einen an der Wahl der Geräteparameter liegen, aber auch auf eine unsachgemäße Handhabung des LASERs zurückgeführt werden. Letzteres ist sehr häufig damit verbunden, dass das Objekt nicht richtig zum LASER Strahl positioniert wurde. Oft wurde nicht berücksichtigt, dass EM-Legierungen einen höheren Reflexionsgrad im Vergleich zu NEM Legierungen haben und bis zu 95% der LASER Energie der ersten Impulse durch Reflexion verloren geht.

Ein anderes Problem trat sich auf bei der Verarbeitung von Co-Basis-Legierungen auf. Viele dieser Legierungen enthalten mehr als 3-gew% C was im Verlauf der LASER Bearbeitung zur Bildung von Carbiden und damit zu einer Versprödung führen kann.

Bei entsprechendem Training ist es nahezu möglich jede technisch denkbare Verbindung optisch und unter mechanischen Aspekten betrachtet, qualitativ in einem ordentlichen Zustand herzustellen. Dennoch bleibt die Frage nach der elektrochemischen Stabilität. Hier ergeben sich eindeutig Grenzen, die darin bestehen, dass nur Legierungen gleicher Zusammensetzung, d.h. gleicher Art, mit Hilfe eines Nd-YAG-LASERs gefügt werden sollten. Die schon aus der Zeit des Lötens gewohnten Verbindungen zwischen EM- und NEM – Legierungen verbieten sich und sollten nicht mehr hergestellt werden.

Für die im Rahmen bisheriger Untersuchungen getesteten Verbindungen lassen sich bisher folgende Aussagen treffen:

Die sich einstellenden Komplikationen sind aus den I-E-Kurven der jeweiligen Legierungen durch Ermittlung der Mischpotentiale und den damit verbundenen Veränderungen der Reaktionsabläufe ableitbar.

- Mischpotentialbildung unter idealisierten Bedingungen
- Vergleich von Schweißnahtmessung mit Volumenproben
- Interpretation:
 - a. Tatsächliches Mischpotential
 - b. Erhöhter Stromverlauf
 - c. Problem der Rissbildung → Spaltkorrosion
 - d. Lochfraß → zyklische Messungen

Es wurden Legierungen mit unterschiedlichem Pd- bzw. Ag-Anteil hinsichtlich möglicher Veränderungen durch die LASER Bearbeitung untersucht. Dazu wurden sowohl MCS Messungen auf den LASER Schweißnähten sowie SEM/EDX Bewertungen an ausgewählten Punkten der Verbindung vorgenommen.

Die Wirkung der LASER Bearbeitung lässt sich am besten durch einen Vergleich mit den Verarbeitungsbedingungen beim Gießen veranschaulichen.

Die Gießtemperatur von Ti liegt bei 1770°C, die der Co und Ni-Basis-Legierungen bei ca. 1350°C bis 1400°C (Vortrag Madrid 1998) sowie der der EM-Legierungen bei ca. 1100°C. Zum Aufheizen und Erschmelzen werden ca. 5-8 min benötigt. Das Abkühlen dauert je nach Legierung und Größe der Muffel zwischen 2 und 6h. In dieser Zeit wird das Gefüge durch Rekristallisation ausgebildet.

Im Gegensatz dazu sind die Zeit- und Temperaturfenster beim LASER Schweißen völlig anders. Koppelt der LASER Strahl in das Material ein, dann läuft der Aufheiz-, Aufschmelz- Abkühl- und Rekristallisationsprozess in einem Zeitfenster von etwas mehr

als der Impulsdauer ab. Wurde die Pulsdauer auf 10ms, also 10×10^{-3} s, eingestellt, dann werden all die genannten Prozesse in dem doppelten, maximal dem dreifachen der Impulsdauer abgeschlossen sein. Die Temperatur der Schmelze liegt weit über der erforderlichen Schmelztemperatur, ungefähr bei 5000°C. Damit ergibt sich eine Abkühlrate von ungefähr 500000 grad/K. In diesem Fall kann man getrost davon ausgehen, dass klassische Rekristallisationsprozesse nicht ablaufen werden. Somit wird auch klar, dass die Bildung von Verbindungen möglich wird, die unter klassischen Verarbeitungsbedingungen keine Rolle spielen.

An Hand von BSE-Aufnahmen von LASER Schweißverbindungen wird deutlich, wie stark der Effekt der Durchmischung, insbesondere im Falle der Kombination von EM und NEM Legierung wird.

Wie die EDX Analysen der gleichen Stelle zeigen handelt es sich tatsächlich um einen Wechsel zwischen EM und NEM-Legierungsbestandteilen. Es liegen somit miteinander ideal verbundene galvanische Zellen vor, die im Falle eines Kontaktes mit Wasser elektrochemisch aktiv werden und zwar in der Form, dass die NEM Legierung sich verstärkt auflöst, wie den REM-Bildern in den Abbildungen 3-23 bis 3-25 zu entnehmen ist.

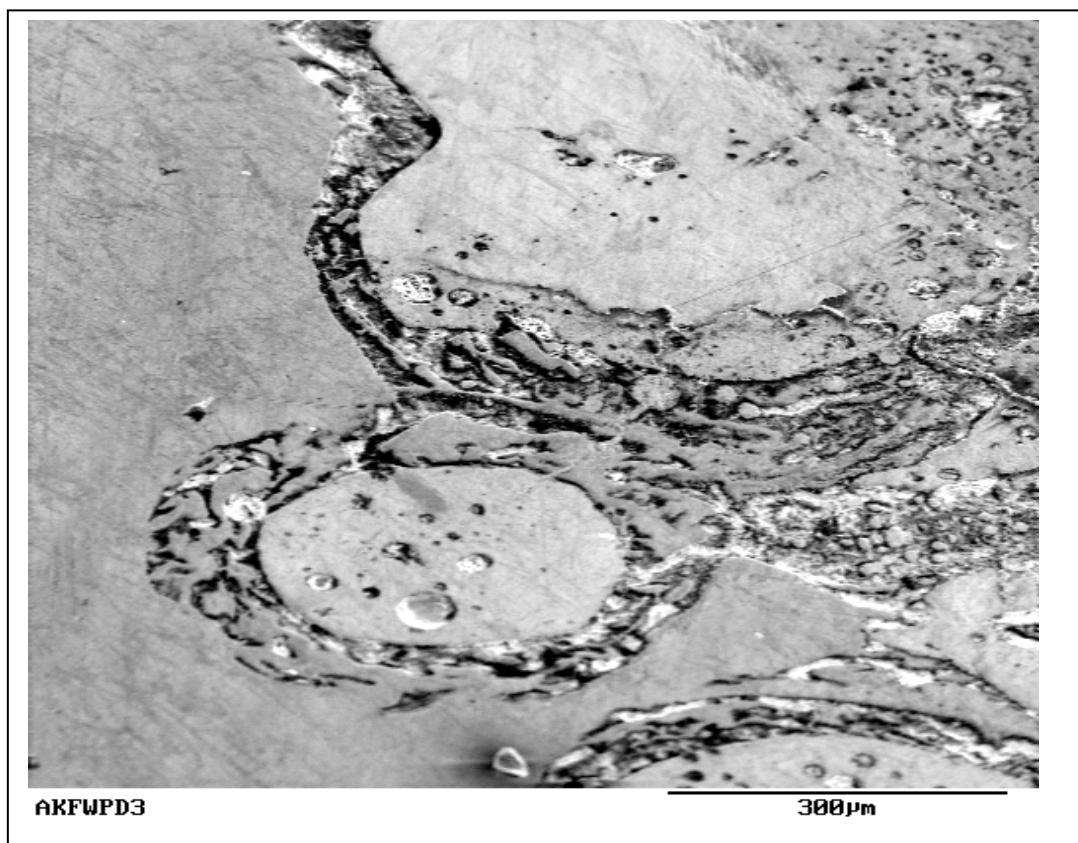


Abb. 3-23: Laserschweißverbindung zwischen einer Au-reduzierten und einer Co-Basis-Legierung nach elektrochemischer Untersuchung. Deutlich sind Korrosionseffekte zu sehen.

3.7.2 Fortführung der Untersuchungen an LASER-Schweißverbindungen

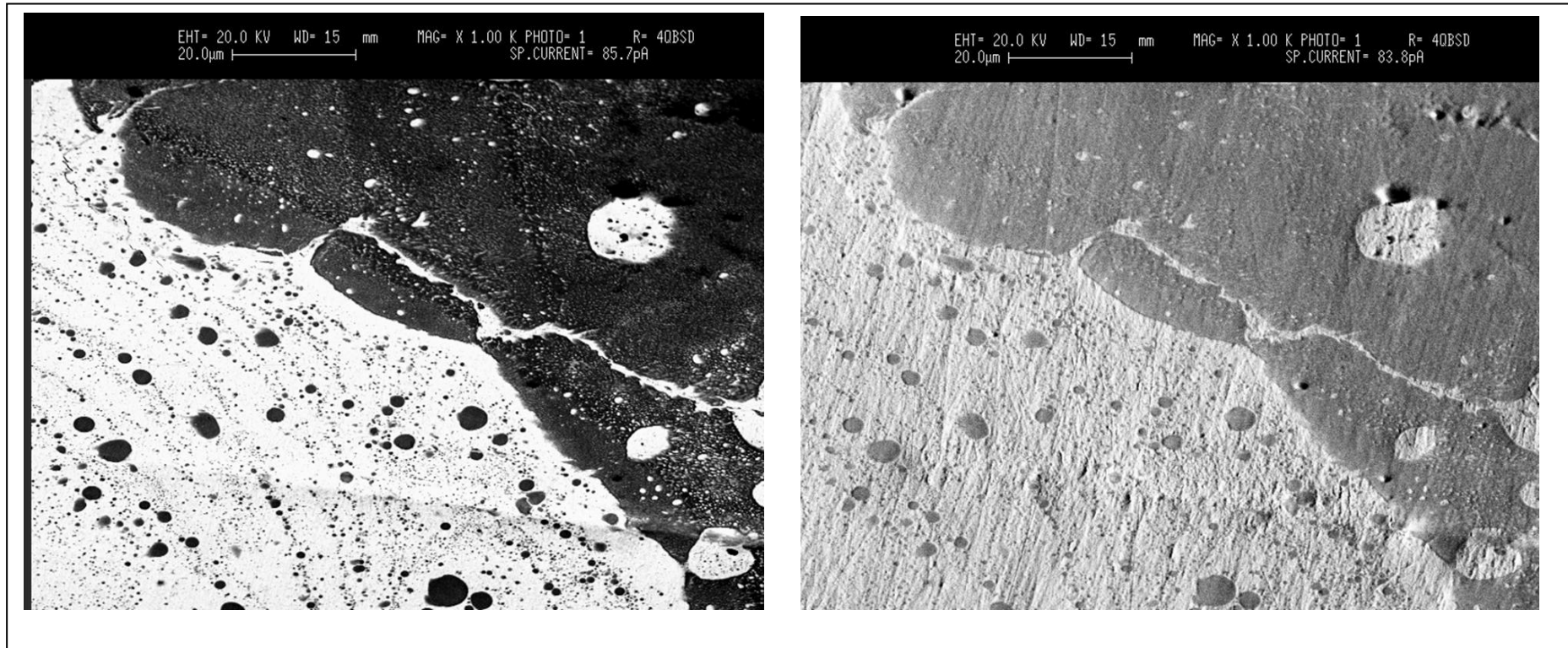


Abb. 3-24: REM Bild der LASER Schweißnaht zwischen einer Au-reduzierten und einer Co-Basis-Legierung. Links: Rückstreuelektronen Bild (BEI), rechts Sekundärelektronen Bild (SEI). In beiden Darstellungen ist die intensive Durchmischung der Bestandteile beider Legierung deutlich zu erkennen.

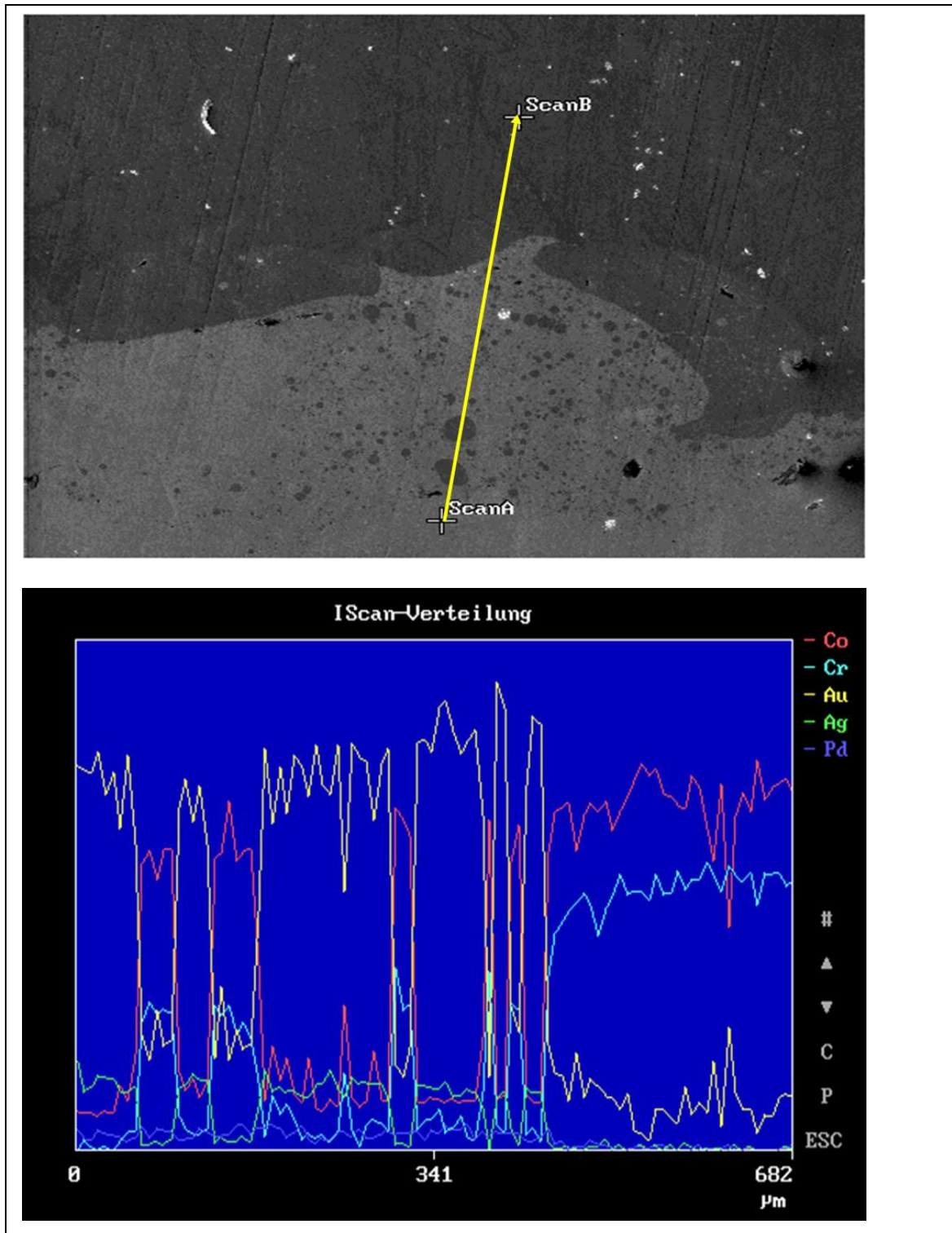


Abb. 3-25: REM Bild der Schweißnaht und darunter ein EDX Spektrum für 5 verschiedenen Elemente, deren Konzentration entlang der gelben Linie im oberen Bild gemessen wurde. Deutlich sind die Wechsel zwischen edlen (Au, Ag, Pd- haltig) und unedlen (Cr, Co-haltig) Bereichen zu erkennen.

Müller, W.-D.; Dorow, St.; Finke, C.H.; Petzold, D.; Lange, K.-P.

Elektrochemische Charakterisierung unterschiedlicher Verbindungen
zwischen Edelstahlkrone und Klammerdraht

Dtsch Zahnaerztl Z, 59, 535 – 539, 2004

Müller, W.-D.; Dorow, St.; Finke, C.H.; Petzold, D.; Lange, K.-P.

Elektrochemische Charakterisierung unterschiedlicher Verbindungen
zwischen Edelstahlkrone und Klammerdraht

Dtsch Zahnaerztl Z, 59, 535 – 539, 2004

Müller, W.-D.; Dorow, St.; Finke, C.H.; Petzold, D.; Lange, K.-P.

Elektrochemische Charakterisierung unterschiedlicher Verbindungen
zwischen Edelstahlkrone und Klammerdraht

Dtsch Zahnaerztl Z, 59, 535 – 539, 2004

Müller, W.-D.; Dorow, St.; Finke, C.H.; Petzold, D.; Lange, K.-P.

Elektrochemische Charakterisierung unterschiedlicher Verbindungen
zwischen Edelstahlkrone und Klammerdraht

Dtsch Zahnaerztl Z, 59, 535 – 539, 2004

Müller, W.-D.; Dorow, St.; Finke, C.H.; Petzold, D.; Lange, K.-P.

Elektrochemische Charakterisierung unterschiedlicher Verbindungen
zwischen Edelstahlkrone und Klammerdraht

Dtsch Zahnaerztl Z, 59, 535 – 539, 2004

Müller, W.-D.; Dorow, St.; Finke, C.H.; Petzold, D.; Lange, K.-P.

Elektrochemische Charakterisierung unterschiedlicher Verbindungen
zwischen Edelstahlkrone und Klammerdraht

Dtsch Zahnaerztl Z, 59, 535 – 539, 2004

Müller, W.-D.; Dorow, St.; Finke, C.H.; Petzold, D.; Lange, K.-P.

Elektrochemische Charakterisierung unterschiedlicher Verbindungen
zwischen Edelstahlkrone und Klammerdraht

Dtsch Zahnaerztl Z, 59, 535 – 539, 2004

Müller, W.-D.; Dorow, St.; Finke, C.H.; Petzold, D.; Lange, K.-P.

Elektrochemische Charakterisierung unterschiedlicher Verbindungen
zwischen Edelstahlkrone und Klammerdraht

Dtsch Zahnaerztl Z, 59, 535 – 539, 2004

4. Diskussion

Die Bewertung von metallischen Biomaterialien basierend auf elektrochemischen Untersuchungsergebnissen bietet die Möglichkeit, neben Grunddaten zum Korrosionsverhalten auch allgemeine Informationen über das elektrochemische Verhalten zu erhalten. Ein wichtiger Schritt in diese Richtung wurde durch die Weiterentwicklung der elektrochemischen Messtechniken geebnet¹⁶⁸ und so der Zugang zu Messungen auf kleinen Flächen geschaffen.

Die Entwicklung des MCS Systems ist ein Baustein im Rahmen dieser Entwicklung¹³⁴.

Vor allem für die Untersuchung von Dentallegierungen ist dies interessant, da so die Möglichkeit der Messung auf realen Konstruktionen, modifizierten Implantatoberflächen, Drähten und Fügeverbindungen, insbesondere mit Blick auf die selektive Bewertung von LASER Schweißverbindungen^{135,136} gegeben sind.

Diese Flexibilität, d.h. ohne besondere Probenvorbereitung Messungen durchführen zu können sowie die Möglichkeit innerhalb von wenigen Minuten zu einem ersten Ergebnis aus der Bewertung des Verlaufes der I-E-Kurve zu kommen, mehrere Messungen der gleichen Oberfläche an verschiedenen Stellen vornehmen und auch die Elektrolytzusammensetzung variieren zu können, sind entscheidend Vorteile gegenüber der klassischen elektrochemischen Messzelle

Die Datenflut, kann in solchen Fällen nur mit Hilfe einer Datenbank bewältigt werden.

Mit Hilfe der unter vergleichbaren Bedingungen gemessenen I-E-Kurven, wie auch mit den Ergebnissen, wie E_{corr} bzw. $E_{I=0}$ und i_0 bzw. R_p , aus wiederholten Messungen können Vorhersagen über Kontaktkorrosion, aber auch über die Anfälligkeit der Legierungen im Hinblick auf Verarbeitungsbedingte Veränderungen in der Korrosionsstabilität getroffen werden.

Im Falle der Dentallegierungen sind neben der Spaltkorrosion die Lochfraßkorrosion (pitting corrosion) die am häufigsten auftretenden Phänomene, die letztendlich zur lokalen Beeinträchtigung der biologischen Umgebung, aber auch zum Versagen der Konstruktion führen können^{207-210,222,223,234,235}.

Voraussetzung für eine verlässliche Bewertung der Korrosionsstabilität dentaler und medizinischer Legierungen sind verlässliche Messungen unter applikationsrelevanten Bedingungen. Die inzwischen vorliegende Vielzahl an Untersuchungen mit Hilfe des MCS zeigen, das dies so möglich ist. Eine damit verbundene weitere Voraussetzung ist die richtige Interpretation des Kurvenverlaufes und der daraus ableitbaren Daten.

Wichtig dafür ist, das die Zusammensetzung der Legierungen bekannt ist. Für diese Analyse reicht die Angabe der Gew-% Zusammensetzung nicht aus, sondern erfordert auch die at-% Angabe. Darauf hat im Zusammenhang mit der Bewertung der Korrosionsfestigkeit von Be-haltigen Ni-basis-Legierungen Kratzenstein¹⁰⁴ hingewiesen. In diesem Falle wird deutlich, dass ein geringfügiger Zusatz, in diesem Fall von 2-gew% zu einem at-% Anteil von 10% führt. D.h. jedes 10te Atom ist demnach ein Be-Atom. Dies erklärt auch die hohe Korrosionsrate dieser Legierung.

Dieses Beispiel zeigt auch, dass es sehr wichtig ist, die eigentlichen Korrosionsprozesse und ihren Ablauf zu kennen. Leider gibt es nur wenig detaillierte Informationen insbesondere zu möglichen Korrosionsreaktionen von Dentallegierungen.

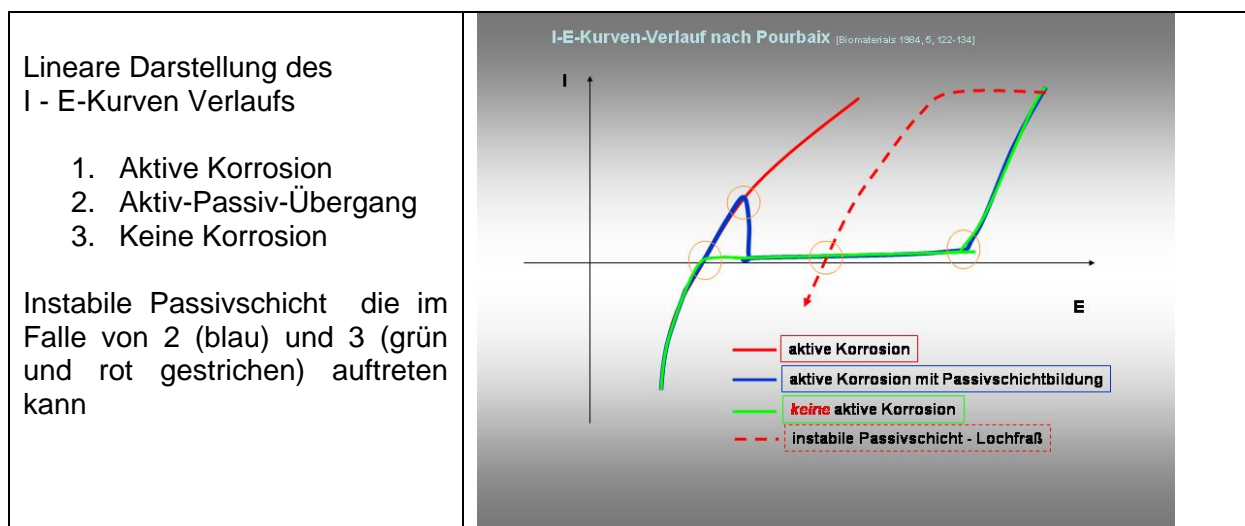
Brune³⁵ hat in seiner Literaturzusammenfassung schon darauf hingewiesen, dass es Unterschiede zwischen in-vitro und in-vivo Untersuchungsergebnissen gibt, so dass es schwierig ist Vorhersagen treffen zu können.

Wataha²⁰⁹ und Strietzel¹⁸¹ konnten an Hand von vergleichenden Untersuchungen für einige Legierungsgruppen Hinweise dazu geben, ob und welche Elemente bevorzugt im Immersionstest die Legierungsstruktur verlassen. Diese Untersuchungen zeigen, dass nach anfänglichen zum Teil starker Korrosion und damit auftretendem Materialverlust, dieser mit der Zeit deutlich abnimmt. Argumentiert wird hier auch, dass die Korrosionsprodukte in Ihrer Menge, aus diesen Experimenten hochgerechnet, wenig oder keinen Schaden im Sinne cytotoxischer Effekte anrichten. Andere Autoren, wie z.B. Steinemann^{179,180} aber auch Kratzenstein¹⁰⁵, Klötzer¹⁰¹, Wirz²³³, Wataha^{205,206}, Venclikova¹⁹⁹ weisen darauf hin, dass sehr unterschiedliche Effekte auftreten und über kurz oder lang zu Beeinträchtigungen der Patienten führen können.

Pourbaix¹⁴⁹ hat schon 1984 erste Vorschläge zur Klassifizierung von metallischen Biomaterialien an Hand von I-E-Kurven gemacht, siehe Abbildung 4-1. Neuere Untersuchungen im Zusammenhang mit der ISO 10721 von Al-Hity⁸ wie auch Manaranche¹¹⁶ zeigen neben früheren Arbeiten von Nascimento¹⁴⁰, Gil⁶⁴, Kratzenstein¹⁰³, Weber²¹⁴ u.a. das elektrochemische Untersuchungen sehr wohl gut für die Bewertung der Korrosionsfestigkeit von Dentallegierungen geeignet und nutzbar sind.

Es ist aber wichtig darauf hinzuweisen, dass die Begriffe aus der Beschreibung des I-E-Verlaufes von NEM Legierungen nicht einfach auf den Verlauf von I-E-Kurven von EM - Legierungen übertragen werden können. Wichtigster Kritikpunkt an dieser Stelle ist, dass im Falle von EM Legierungen, bedingt durch die sehr niedrige Wasserstoff-Überspannung eigentlich kein Korrosionspotential sondern nur ein so genanntes Null-Strom-Potential $E_{I=0}$ bestimmt wird. Die an dieser Stelle aus dem Polarisationswiderstand ermittelte Austauschstromdichte i_0 gibt dann Auskunft über die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung an dieser Oberfläche.

Derartige Informationen kann man für die Bewertung von Kontaktelementen, bzw. galvanischen Kopplungen, die sich zwischen zwei unterschiedlichen Legierungen ausbilden können, nutzen.



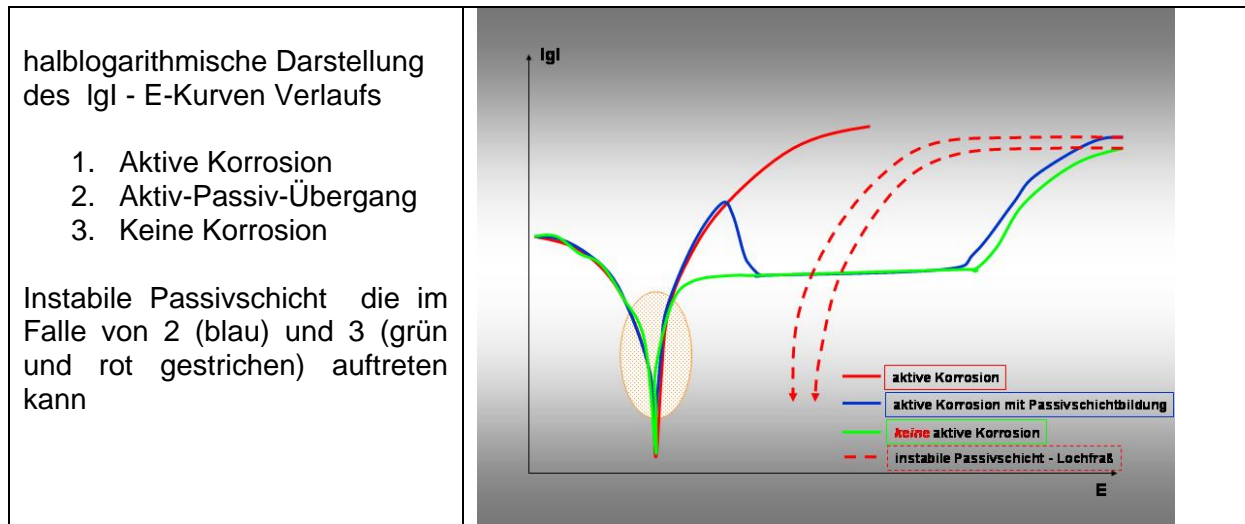


Abb. 4-1: schematische Darstellung der I-E-Kurven modifiziert nach Pourbaix¹⁴⁹. Er gibt vier verschiedene, charakteristische Formen für den Verlauf der I-E-Kurven an, die als Orientierung für die Interpretation des elektrochemischen Verhaltens von metallischen Biomaterialien herangezogen werden können.

4.1. Möglichkeiten zur Vorhersage möglicher Korrosionsphänomene an Hand elektrochemischer Parameter, ermittelt mit Hilfe des MCS

Die direkte Verknüpfung von Legierung und Allergiepotential sowie auch das Auftreten sehr unterschiedlicher Empfindungen der Patienten wurde im Rahmen einer Studie im Auftrag des Institutes der Deutschen Zahnärzte unter Leitung von Schwickerath¹⁷⁰ klar belegt. Hinweise, wie die der des Herauslösens von Bestandteilen z.B. Cu aus Legierungen unabhängig vom eigentlichen Gehalt machen deutlich wie vielfältig die Einflussmöglichkeiten auf die Stabilität von Dentallegierungen sind^{62,68,74,206,207,211}. Die Vorhersage des Korrosionsverhaltens von dentalen Legierungen lässt sich an Hand von I vs. E Kurven sehr gut vornehmen, insbesondere dann, wenn die Möglichkeit besteht auf ein und derselben Oberfläche einer Probe mehrfach messen zu können. Dies ist mit dem Einsatz des MCS gegeben. Im Ergebnis erhält man eine Fülle von Messkurven, die wie beschrieben ausgewertet werden können. Werden in einem Diagramm die Austauschstromdichte i_0 , d.h. die Messgröße, die Auskunft über die Korrosionsgeschwindigkeit im Falle der NEM Legierungen bzw. der Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung im Falle der EM-Legierungen gibt, dem Korrosions (E_{corr}) – bzw. Nullstrompotential ($E_{I=0}$) gegenübergestellt, so erhält man einen Einblick in die Variabilität wie auch Stabilität der untersuchten Legierungen. In der Abbildung 4-2 ist dies für eine Auswahl an Legierungen vorgenommen worden.

Es wird deutlich, dass sehr unterschiedlich starke Schwankungen insbesondere die Lage des Korrosions- bzw. Nullstrompotentials betreffen. Dies zeigt, dass die Oberflächenzustände, worunter man die an der Legierungsoberfläche vorliegende Zusammensetzung und auch die damit verbundene Bildung von Oxidschichten versteht, auf ein und der selben Legierungsoberfläche nicht zwangsläufig einheitlich sein müssen.

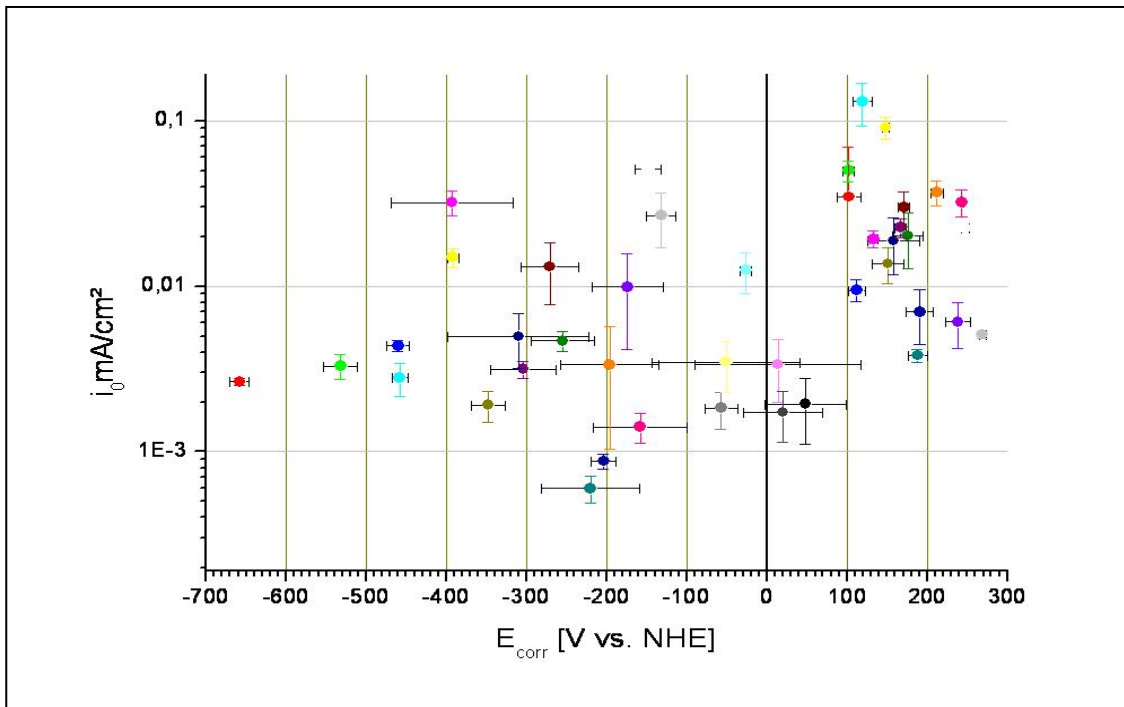


Abb. 4-2: i_0 vs. $E_{I=0}$ für verschiedenen Legierungen gemessen in 1%NaCl pH=6,2

Ausgehend von der Annahme, dass die anodische und kathodische Teilreaktion mit der gleichen Geschwindigkeit ablaufen und somit der Anstieg der i vs. E Teilkurven gleich groß sind sowie linear approximiert werden können, lassen sich so genannte Evans Diagramme⁹¹ über den jeweiligen Korrosionspotentialen skizzieren, wie in der Abbildung 4-3 dargestellt.

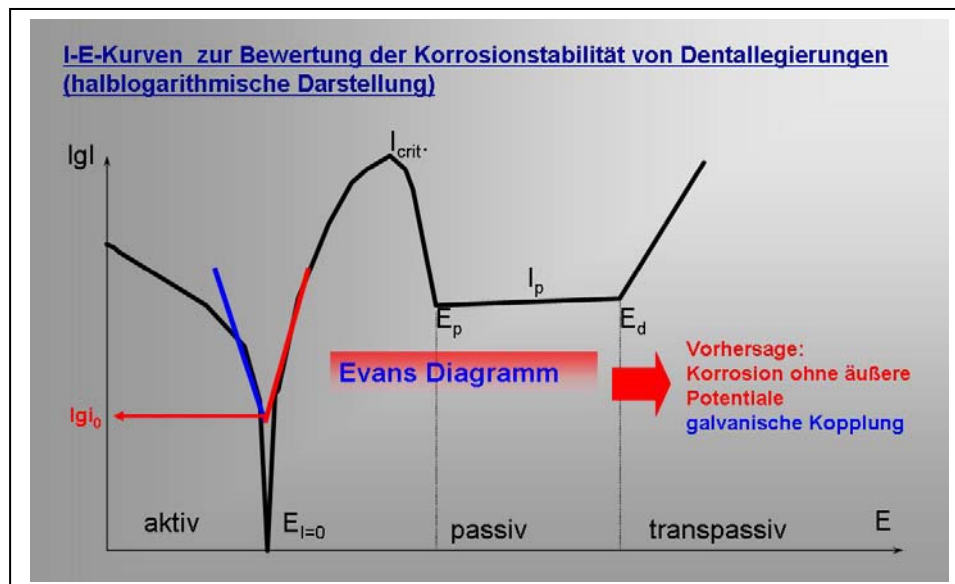


Abb. 4-3: schematische Darstellung der Entwicklung des Evans-Diagramms⁹¹

Für diese Darstellung ist ein Anstieg der anodischen wie der kathodischen Teilstromkurven von $b=100\text{mV/dec}$ angenommen worden. Damit wird zunächst vorausgesetzt, dass im Falle der NEM Legierung die Korrosionsreaktion am Korrosionspotential E_{corr} ungehindert ablaufen kann. Für die EM Legierung gilt, dass an deren Oberfläche die Wasserstoffumladung ungehindert ablaufen kann.

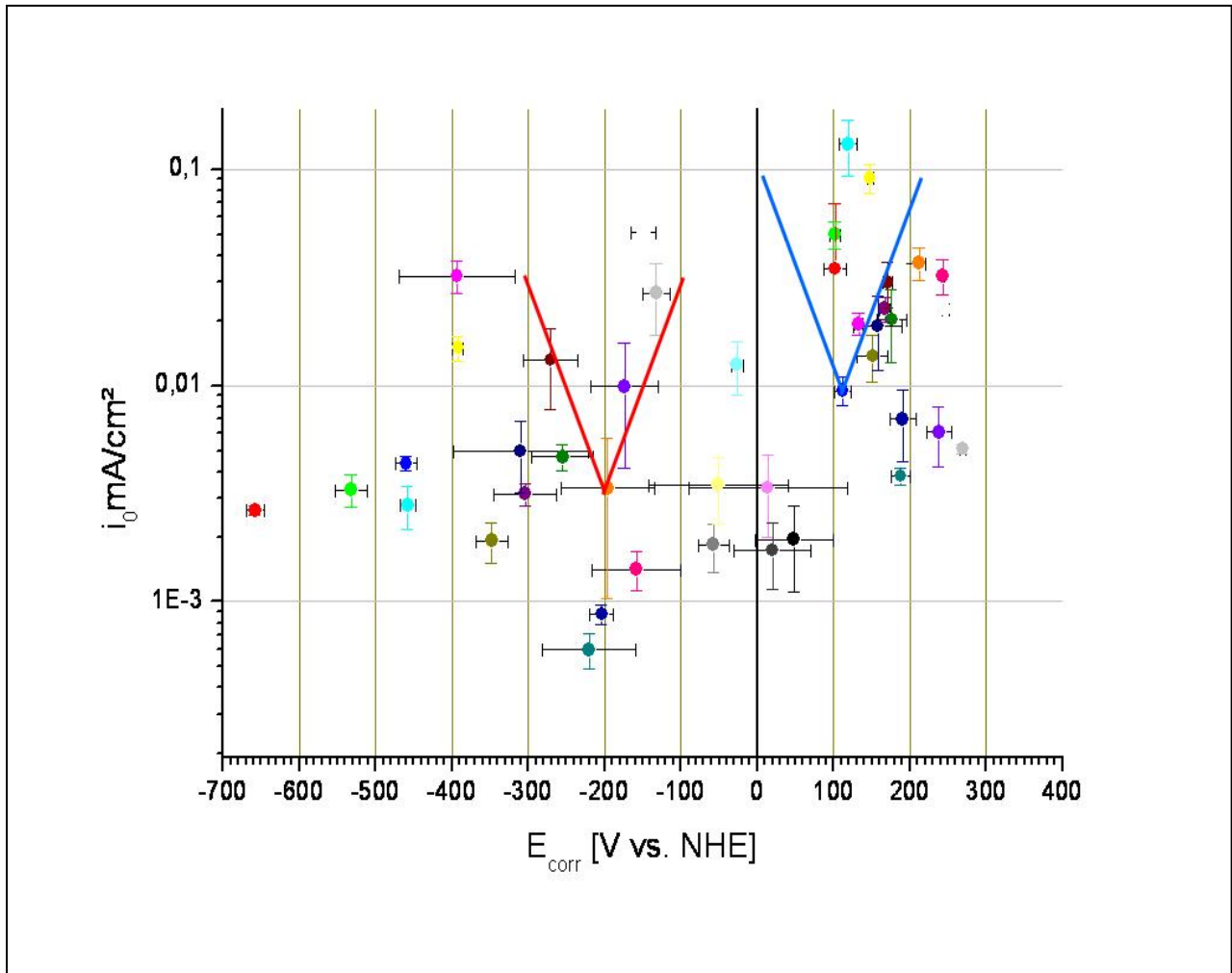


Abb. 4-4: Schematische Darstellung so genannter Evans Diagramme zur Vorhersage von galvanischen Kopplungen zwischen, bzw. auf einer Legierungsoberfläche

Der jeweils linke Ast der V-förmigen Kurven steht für die kathodische Teilreaktion, der Reduktion und damit des Elektronenverbrauchs, und der rechte Ast dementsprechend für die anodische Teilreaktion, der Oxidation und damit der Elektronenlieferung.

Für die mögliche Vorhersage von galvanischen Kopplungen müssen sich die anodische Teilreaktion der Legierung mit dem kathodischeren Korrosionspotentials sowie die kathodische Teilreaktion der Legierung mit dem anodischeren Korrosions- bzw. Nullstrompotentials kreuzen.

Dies kann dann der Fall sein, wenn E_{corr} und $E_{I=0}$ nicht zu weit von einander entfernt sind und die Legierungen über einen guten Kontakt verfügen, was im Falle der LASER geschweißten Verbindungen in der Schweißnaht immer der Fall ist. An Hand Zusammenstellung in der Abbildung 4-4 wird dieser Sachverhalt verdeutlicht.

In der Abbildung 4-5 wird die Kopplung zwischen einer EM und einer NEM Legierung dargestellt. Der rote Pfeil weist auf die Bildung eines Mischpotentials sowie die Erhöhung der Korrosionsstromdichte am Korrosionspotential hin. Diese Steigerung geht allein zu Lasten der NEM-Bestandteile, deren „Lösungsdruck“ infolge der direkten Kopplung mit den EM-Bestandteilen steigt, da diese jedes durch die Oxidation der NEM-Legierungsbestandteile frei werdende Elektronen zur Bildung von H_2 Molekülen umsetzen. Damit kann sich nie ein Gleichgewicht in der anodischen Teilreaktion, der Oxidation der NEM-Legierungsbestandteile, einstellen. Dieser Prozess ist selbstaktivierend und benötigt von außen keine zusätzliche Energie. Je stabiler die Oxid- bzw. Passivschichten auf den NEM-Legierungsoberflächen sind um so stärker wird die weitere Auflösung behindert.

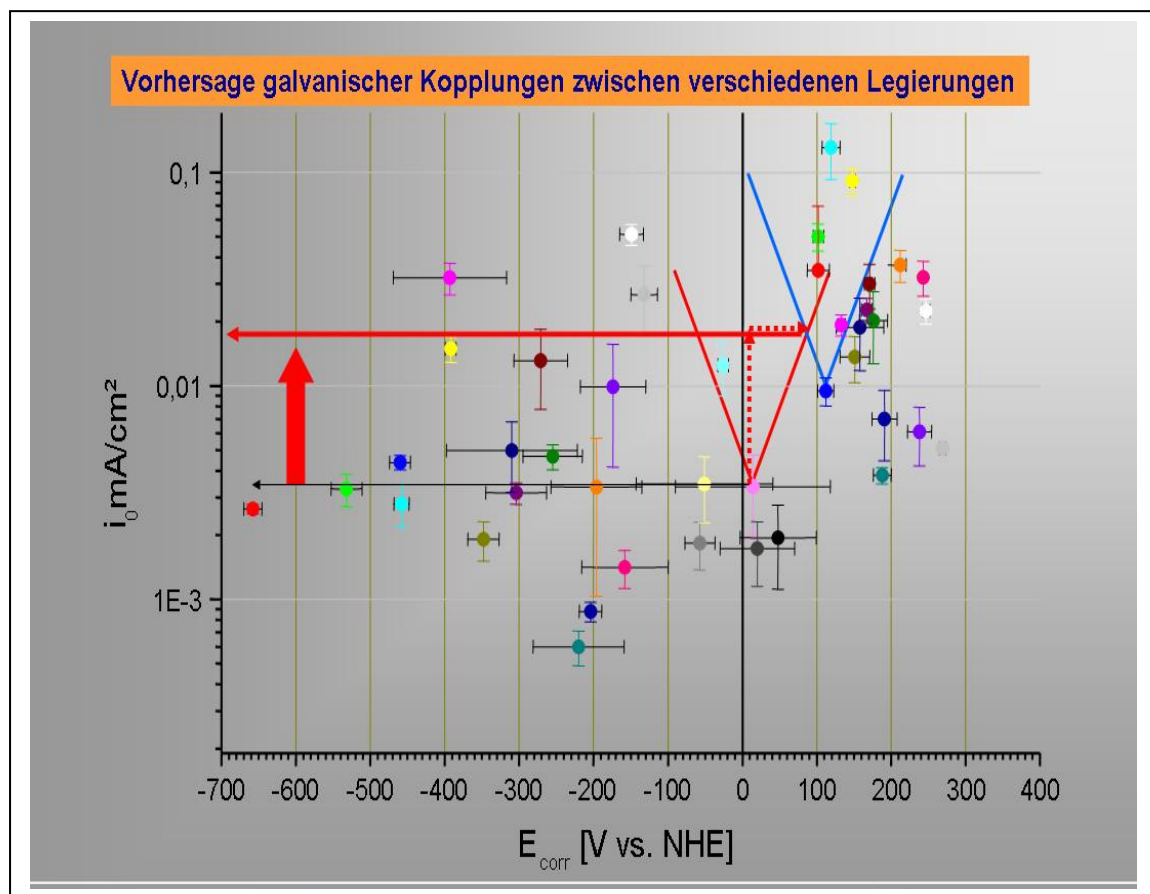


Abb. 4-5: galvanische Kopplung zwischen NEM und EM Legierung. Schematische Darstellung

Jedoch im Falle einer Zerstörung der schützenden Schicht, durch kratzen z.B., läuft die Auflösung sehr schnell und verstärkt ab, wie der schematischen Darstellung in Abbildung 4-6 zu entnehmen ist.

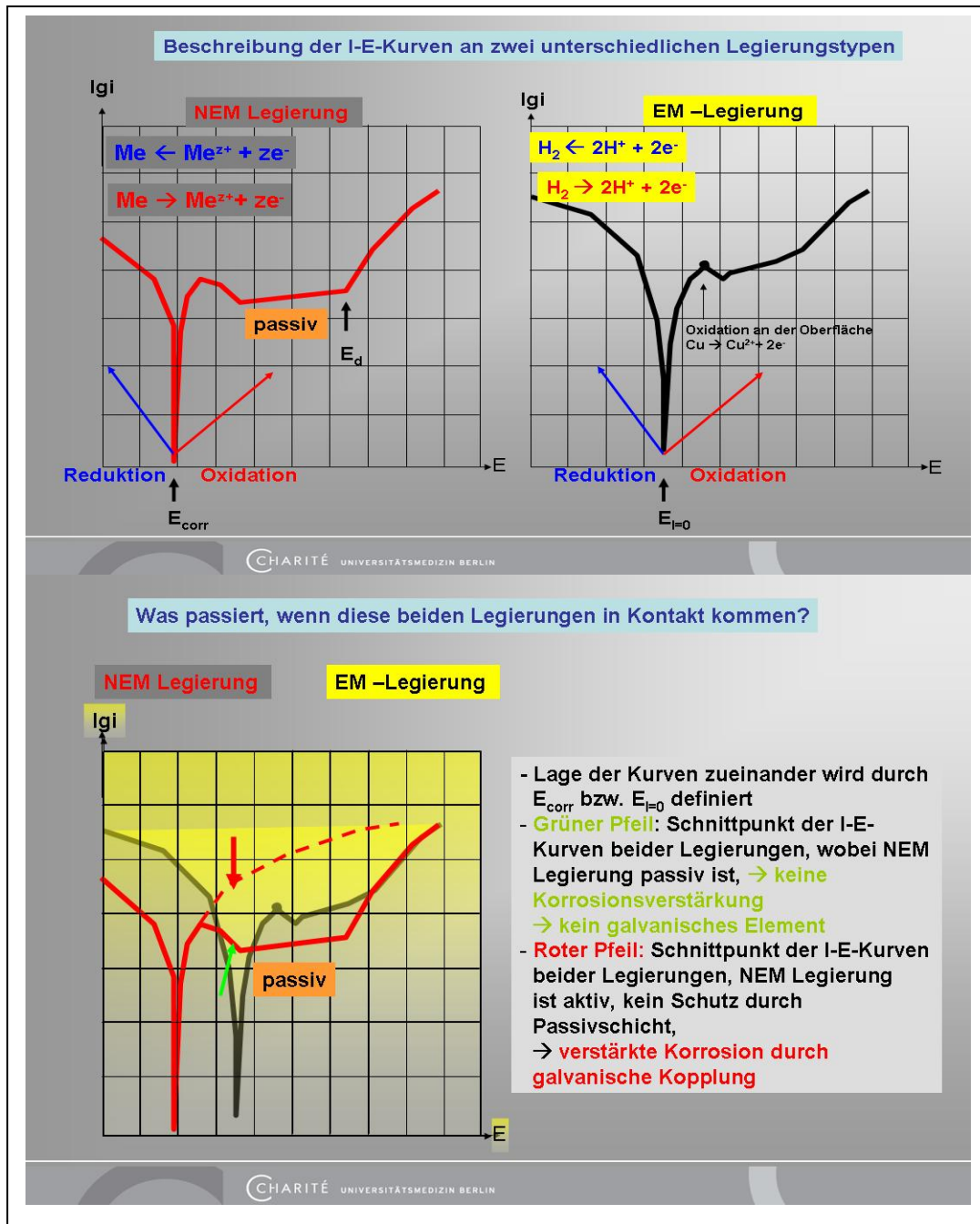


Abb. 4-6: schematische Darstellungen der galvanischen Kopplung

Bei der Betrachtung von Abbildung 4-4 fallen Legierungen mit sehr stark streuenden Korrosionspotentialen auf. Zurückgeführt werden kann dies u.a. auf Unterschiede in der oberflächlichen Zusammensetzung, die somit zu unterschiedlich stabilen Oxidschichtstrukturen auf ein und derselben Oberfläche führen können. Geht man in der gleichen Weise vor, wie eben beschrieben stellt sich das Bild, zu sehen in Abbildung 4-7, ein.

Dies erklärt die Bildung von Löchern (Lochfraß), aber auch die von Spaltkorrosion und die Wirkung von Belüftungselementen. Die kathodische Teilreaktion, die zu einer Verstärkung des Korrosionseffektes führt ist in diesem Falle die Reduktion von gelöstem Sauerstoff.

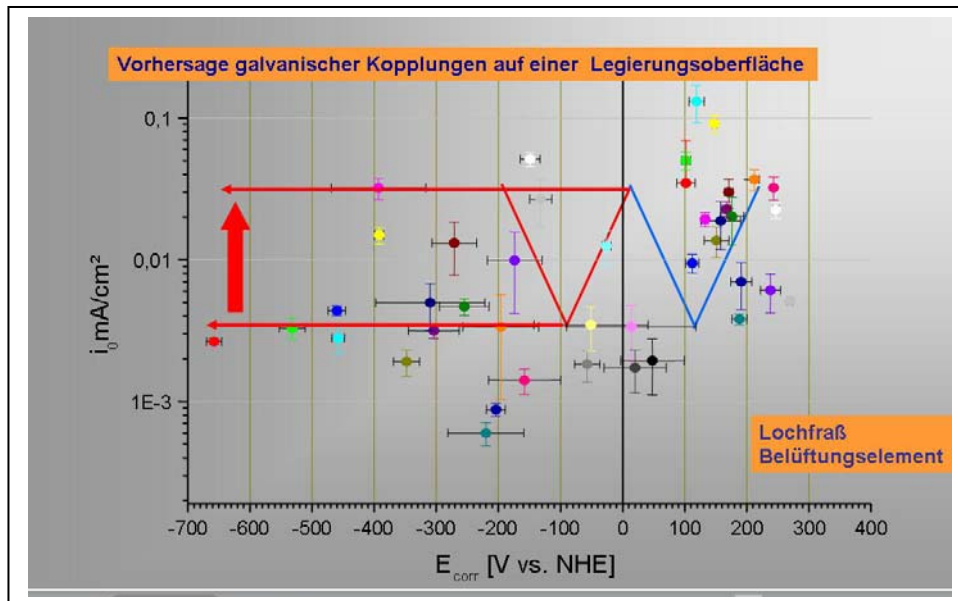


Abb. 4-7: schematische Darstellung der galvanischen Kopplung auf ein und derselben Oberfläche.

Dieser Prozess ist im Gegensatz zu den davor beschriebenen immer nur dann aktiv, wenn sich derartige Unterschiede, entweder durch eine mechanische Zerstörung der Oxidschicht oder aber durch ein Absenken des pH-Wertes der Umgebung ergeben. Allerdings sind Legierungen mit einem wie hier nachweisliche sehr breit streuenden Korrosionspotential sehr anfällig dafür und neigen zur Pitting-Korrosion (Lochfraß). Da diese Korrosionsphänomene nur schlecht zu beobachten sind, weil sie in die Tiefe des Materials gehen, sind sie auch weniger vorsehbar. Derartige Legierungen wären somit nicht erste Wahl.

Auf die gleiche Weise lassen sich so auch Kontaktpotential zwischen unterschiedlichen Legierungen und die damit verbundenen, zeitlich begrenzt auftretenden Effekte vorhersagen. Wie in der Abbildung 4-8 zu sehen, zeigen die hier dargestellten Meßkurven vieles was aus der Erfahrung bekannt ist.

Es sind eine EM-Legierung, ein Amalgam sowie zwei NEM Legierungen dargestellt. Der rot eingekreiste Pfeil weist auf den Kontakt zwischen Amalgam und EM-Legierung hin. Der Kurvenverlauf für das Amalgam weist an dieser Stelle auf ein aktives Verhalten, d.h. steige Oxidation an der Oberfläche, aller Wahrscheinlichkeit nach von Sn und Cu hin. Somit wird in diesem Fall immer mit einem galvanischen Kontaktstrom zum Zeitpunkt des Aufeinandertreffens zu rechnen sein. Parallel wird man über kurz oder lang eine Verfärbung der EM-Legierungs Oberfläche beobachten, da sich an dieser die korrodierten Bestandteile des Amalgams abscheiden werden. Für den Kontakt zwischen Edelstahl und EM-Legierung wird ein anderes Phänomen beobachtet. Obwohl Edelstahl am Korrosionspotential annähernd so aktiv wie das Amalgam ist, ist es im Potentialbereich, indem es auch zum direkten Kontakt mit der EM-Legierung kommt mit einer schützende Passivschicht bedeckt, angezeigt durch den negativen Anstieg im Verlauf der I-E-Kurve an dieser Stelle. Somit ist dieser Kontakt nicht aktiv so lange die Passivschicht nicht zerstört wird.

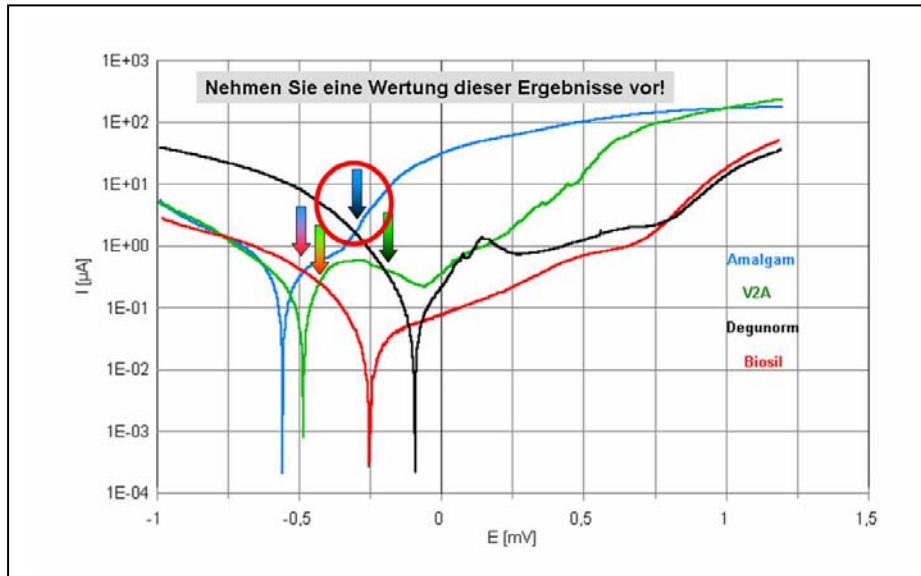


Abb. 4-8: Darstellung von i - E -Kurven von vier verschiedenen Legierungen zur Bewertung möglicher Kontaktpotentiale.

Die Co-Basis-Legierung (Biosil) zeigt ein wenig aktiven, für Co-Basis-Legierungen typischen I - E -Verlauf. Auch wenn ein geringer Kontaktstrom fließen sollte, dann ist er in diesem Fall so gering, dass es schwer wird, ihn nachzuweisen.

Charakteristisch für die meisten Co-Basis-Legierung ist, dass sie keinen Aktiv- Passiv-Übergang zeigen, was auf eine schützende Cr-Oxydschicht schließen lässt.

Mit Hilfe des MCS ist es möglich auf realen Konstruktionen elektrochemische Messungen vornehmen zu können, die eine Bewertung der untersuchten Legierungen insbesondere unter dem Gesichtspunkt ihrer Korrosionsstabilität zulässt.

In zukünftigen Untersuchungen wird es um die Charakterisierung des Einflusses von Komponenten aus biologischen Medien zum Beispiel unter dem Gesichtspunkt der Bewertung der Materialoberfläche im Kontakt mit Zellen gehen.

Ziel ist es die elektrochemische Messtechnik für eine Bewertung des Biomaterial – Zellkontaktes zu qualifizieren.

4.2. Die Datenbank → Aufbau und Handhabung

Auf der Basis von Access für Windows wurde eine Struktur entworfen, die es ermöglicht, sowohl die Ergebnisse aus den Untersuchungen der reinst Elemente in verschiedenen Elektrolyten zusammenzufassen, diese aber auch mit den Untersuchungen an verschiedenen Dentallegierungen in denen sie vorkommen zu verknüpfen. Das hat den Vorteil, dass in einigen Fällen zu sehen ist, ob diese Elemente gut in die Legierung integriert sind und so auch elektrochemisch in keiner Form auffallen.

Die Zusammenstellung der Ergebnisse aus den Legierungsuntersuchungen erfolgte folgendermaßen:

- Zusammenstellung I vs E-Kurven gemessen im selben Elektrolyten;
- Ermittlung der Mittelwertkurve mit Hilfe von Origin 7.5
- Auswahl einer Messkurve, die diese Mittelwertkurve am besten repräsentiert;
- Dies für jeden Elektrolyten, in dem die Untersuchungen durchgeführt wurden;
- Zusammenstellung der Zusammensetzung in gew-% und in at-%
- Angabe der in den verschiedenen Messungen ermittelten charakteristischen Parameter, wie E_{corr} , i_0 , E_d , R_p , maximale Korrosionsrate in mm/year
- So kann nach Elementen aber auch nach Legierungen gesucht und die entsprechenden Kurven, hauptsächlich in 1% NaCl aber auch in 0,5N H_2SO_4 wie auch in anderen Elektrolyten gesucht werden.

Die Datenbank ist offen und kann von jedem der daran interessiert ist ergänzt und erweitert werden.

5. Schlussfolgerung

Der Einsatz elektrochemischer Messtechniken zur Bewertung des elektrochemischen Verhaltens und damit verbunden der Korrosionsstabilität von metallischen Biomaterialien und Dentallegierungen ist zu empfehlen.

Mit Hilfe des MCS bietet sich die Möglichkeit Untersuchungen auf realen, für den tatsächlichen Einsatz vorgesehenen Konstruktionen nahezu zerstörungsfrei und ohne große Vorbereitung der Probe vornehmen zu können.

Auf Grund eingeschränkter Konvektion und Migration sowie des deutlich reduzierten Kontaktvolumens stellen sich im Vergleich zur klassischen Korrosionsmesszelle schneller Gleichgewichte in der Grenzfläche ein. Die um ca. 100fach verkleinerte Kontaktfläche im Falle des MCS ermöglicht so auch eine um das 20 fach erhöhte Messgeschwindigkeit

Für jede untersuchte Legierung werden charakteristische I vs. E Kurven erhalten. Diese können sowohl zur Bewertung der Korrosionsstabilität wie auch der Vorhersage möglicher galvanischer Kontaktelemente herangezogen werden. An Hand von zyklischen I vs. E Kurven ist die Beurteilung der Lochfraßanfälligkeit und des Repassivierungsverhaltens möglich. Das Untersuchungsspektrum kann durch elektrochemische Impedanzanalysen erweitert werden.

Die Auswertung elektrochemischer Messungen erfordert ein gewisses Maß an Erfahrungen, da jede Messung den momentanen Zustand der untersuchten Oberfläche widerspiegelt.

Durch die kleine Messfläche können auch auf zahnärztlichen Konstruktionen, wie Inlays, Onlays, Kronen und Brücken sowie auch Implantaten lokal unterschiedliche Ergebnisse im Verlauf der I-E-Kurven erhalten werden. Diese weisen unter anderem auf Unterschiede in der Zusammensetzung der untersuchten Areale auf ein und derselben Probe hin.

Das MCS bietet als flexible elektrochemische Messzelle erstmals die Möglichkeit, das elektrochemische Verhalten von Volumenmaterial und LASER-Schweißverbindung direkt vergleichen und so eine Bewertung der Korrosionsstabilität vorzunehmen zu können.

Das MCS schließt eine Lücke zwischen der klassischen elektrochemischen Messzelle und der SECM (Scanning Electrochemical Microscopy) und hilft so, im Übergang zwischen integralen, makroskopischen Untersuchungsergebnissen und den sub-mikroskopischen Untersuchungen zu vermitteln.

Elektrochemische Untersuchungen von Biomaterialoberflächen geben Auskunft über den Zustand der Oberfläche, wie diese auch von der biologischen Umgebung wahrgenommen wird und stellen somit eine Möglichkeit zur zerstörungsfreien Bewertung dieser dar.

6. Literatur

1. American Dental Association status report on the occurrence of galvanic corrosion in the mouth and its potential effects. Council on Dental Materials, Instruments and Equipment. J Am Dent Assoc, 1987; 783-7.
2. Biokompatibilität und Korrosion zahnärztlicher Legierungen Zahntechnik 1990; 47:291-3.
3. Biocompatibility of dental alloys. J Am Dent Assoc 2002; 133:759.
4. Korrosion und Biokompatibilität Dentallegierungen, Internationale Pressekonferenz. Dent Lab 1990; 38:933-6.
5. DIN ISO 10271 Korrosionsstabilität von Dentallegierungen 2005.
6. DIN 1910, Schweißen Teil 1; 1983.
7. Zahnärztliche Legierungen Dental Schau 1995.
8. Al-Hity RR, Kappert HF, Viennot S, et al. Corrosion resistance measurements of dental alloys, are they correlated? Dent Mater 2007; 23:679-87.
9. Angelini E, Bianco P, Mascellani S, et al. Low-Noble Metal-Alloys - Invitro Corrosion Evaluation. Journal of Materials Science-Materials in Medicine 1993; 4:142-9.
10. Angelini E, Pezzoli M, Rosalbino F, et al. Influence of corrosion on brazed joints' strength. J Dent 1991; 19:56-61.
11. Angelini E, Pezzoli M, Zucchi F. Corrosion under static and dynamic conditions of alloys used for magnetic retention in dentistry. J Prosthet Dent 1991; 65:848-53.
12. Arvidson K, Johansson EG. Galvanic currents between dental alloys in vitro. Scand J Dent Res 1985; 93:467-73.
13. Baca R, Naval L, Llistosella R, et al. [Toxic effects of metals used in dentistry]. Rev Esp Estomatol 1987; 35:355-60.
14. Ban S, Maruno S, Harada A, et al. In vitro precipitation of calcium phosphate on titanium with the electrochemical surface modification. Bioceramics 1996; 9:321-4.
15. Bard AJ. Electrochemical Methods. ed. Faulkner LR., J.Wiley and Sons, New York, 1980.
16. Bard AJ, Faulkner LR. Electrochemical methods : fundamentals and applications. 2nd ed. Wiley and Sons, New York, 2001.
17. Baumgardner JD, Lucas LC. Corrosion and cell culture evaluations of nickel-chromium dental casting alloys. J Appl Biomater 1994; 5:203-13.
18. Beague TP. Galvanic corrosion of Class II amalgam restorations in contact with orthodontic brackets/bands. N Y State Dent J 1992;58:48-9.
19. Berge M, Gjerdet NR, Erichsen ES. Corrosion of silver soldered orthodontic wires. Acta Odontol Scand 1982; 40:75-9.

20. Berger G. Resorbierbare Glaskeramik mit kontrolliertem Auflösungsvermögen. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung Berlin Abschlußbericht (01.02.1992 - 31.12.1994) Förderkennzeichen: 03M 1501A9.
21. Bergman M. Corrosion in the oral cavity--potential local and systemic effects. *Int Dent J* 1986; 36:41-4.
22. Berradja A, Willems G, Celis JP. Tribological behaviour of orthodontic archwires under dry and wet sliding conditions in-vitro. II--Wear patterns. *Aust Orthod J* 2006; 22:21-9.
23. Berutti E, Angelini E, Rigolone M, et al. Influence of sodium hypochlorite on fracture properties and corrosion of ProTaper Rotary instruments. *Int Endod J* 2006; 39:693-9.
24. Bessing C, Fagerlund B. In vivo tarnish of alternative alloys. *Acta Odontol Scand* 1988; 46:185-93.
25. Bessing C, Lundqvist P, Tillstrom B. A clinical comparison of alternative alloys. *Acta Odontol Scand* 1988; 46:207-17.
26. Beyer EB, K; Petschke,U. Schweißen mit CO₂ LASERn. *Laser und Optoelektronik* 1986;18:35-46.
27. Boere G. [Amalgam. XV. Electrochemical activity in the mouth]. *Ned Tijdschr Tandheelkd* 1994; 101:231-7.
28. Bogopolski S, Picard B, Ogolnik R, et al. [The tolerance of dental alloys in the oral environment]. *Chir Dent Fr* 1983; 53:37-52.
29. Böning K, Gilbert JL, Lautenschlager EP. Lokale Korrosion - ein in-vitro- Modell. *Dtsch Zahnärztl Z* 1989; 47:295-8.
30. Böning K. Korrosionsprüfung an Palladium-Legierungen mit Hilfe der anodischen potentiodynamischen Polarisation. *Dtsch Zahnärztl Z* 1989; 44: 860-2.
31. Böning K, Winkler MM, Lautenschlager EP. Quantitative Bestimmung von Korrosionsraten an Palladium-Legierungen mittels isolierter Polarisation. *Dtsch Zahnärztl Z* 1990; 45:508-10.
32. Braden M. Dental Materials: 1976 literature review. Part II. *J Dent* 1978; 6:95-119.
33. Brauner H. Korrosionsverhalten von NEM-Legierungen. *Dtsch Zahnärztl Z* 1988; 43:424-8.
34. Brdicka R. Grundlagen der Physikalischen Chemie. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965.
35. Brune D. Metal release from dental biomaterials. *Biomaterials* 1986; 7:163-75.
36. Brunette DM TP, Textor M, Thompson P., Titanium in Medicine. ed. Heidelberg Stuttgart: Springer, 2001.
37. Buchanan RA, Lee IS, Williams JM. Surface modification of biomaterials through noble metal ion implantation. *J Biomed Mater Res* 1990; 24:309-18.
38. Bumgardner JD, Johansson BI. Effects of titanium-dental restorative alloy galvanic couples on cultured cells. *J Biomed Mater Res* 1998; 43:184-91.

39. Bumgardner JD, Johansson BI. Galvanic corrosion and cytotoxic effects of amalgam and gallium alloys coupled to titanium. *Eur J Oral Sci* 1996; 104:300-8.
40. Bumgardner JD, Lucas LC. Corrosion and cell culture evaluations of nickel-chromium dental casting alloys. *J Appl Biomater* 1994; 5:203-13.
41. Cai Z, Vermilyea SG, Brantley WA. In vitro corrosion resistance of high-palladium dental casting alloys. *Dental Materials* 1999; 15:202-10.
42. Causton BE, Braden M, McCabe JF, et al. Dental materials: 1980 literature review. Part 2. *J Dent* 1983; 11:95-132.
43. Ciszewski A, Baraniak M, Urbanek-Brychczynska M. Corrosion by galvanic coupling between amalgam and different chromium-based alloys. *Dent Mater* 2007; 23:1256-61.
44. Coca I, Lotzmann U, Pöggeler R. Long-term experience with telescopically retained overdentures (double crown technique). *Eur J Prosthodont Restor Dent* 2000; 8:33-7.
45. Collet G, Caitucoli PF, Nadal D. Tarnishing and surface changes in dental alloys. *J Biomater Dent* 1985; 1:295, 9-307.
46. Corso PP, German RM, Simmons HD. Corrosion Evaluation of Gold-Based Dental Alloys. *J Dent Res* 1985; 64:854-9.
47. Cortada M, Giner LL, Costa S, et al. Galvanic corrosion behavior of titanium implants coupled to dental alloys. *J Mat Sci:Mat Med* 2000; 11:287-93.
48. de Mele MFL, Duffo G. Tarnishing and corrosion of silver-based casting alloys in synthetic salivas of different compositions. *J Appl Electrochem* 2002; 32:157-64.
49. Di Mario C, Griffiths H, Goktekin O, et al. Drug-eluting bioabsorbable magnesium stent. *J Interv Cardiol* 2004;17:391-5.
50. DIN. Korrosion und Korrosionsschutz: Beurteilung und Prüfung. ed. Beuth Verlag Berlin, Wien, Zürich: 1995.
51. DIN. Zahnheilkunde - Werkstoffe: Normen, Gesetze, Richtlinien. ed. Beuth Verlag Berlin, Wien Zürich: 1997.
52. Eichler D, Wustelt K. [Experiences with material and clinical properties of the Ni/Cr-alloy Gisadent NCS1 under consideration of the Silicoating-procedure]. *Stomatol DDR* 1990; 40:3-4.
53. Eisenbarth E, Velten D, Breme J. Biomimetic implant coatings. *Biomolecular Eng* 2007; 24:27-32.
54. Endo K, Sachdeva R, Araki Y, et al. Effects of titanium nitride coatings on surface and corrosion characteristics of Ni-Ti alloy. *Dent Mater* 1994; 13:228-39.
55. Es-Souni M, Fischer-Brandies H. On the in vitro biocompatibility of Elgiloy, a co-based alloy, compared to two titanium alloys. *J Orofac Orthop* 2003; 64:16-26.
56. Figgenger L. Dentallegierungen und Allergie: Ein Fallbericht. *Dtsch Zahnärztl Z* 1992; 47:33-5.

57. Forna N, Burlui V, Aelenei N, et al. [Some aspects concerning the electrochemical corrosion of the Gaudent-S dental alloy]. *Rev Med Chir Soc Med Nat Iasi* 2001; 105:151-6.
58. Fovet Y, Pourreyron L, Gal JY. Corrosion by galvanic coupling between carbon fiber posts and different alloys. *Dent Mater* 2000; 16:364-73.
59. Garhammer P, Schmalz G, Hiller KA, et al. Patients with local adverse effects from dental alloys: frequency, complaints, symptoms, allergy. *Clin Oral Investig* 2001; 5:240-9.
60. Geis-Gerstorfer J. In vitro corrosion measurements of dental alloys. *J Dent* 1994; 22:247-51.
61. Geis-Gerstorfer J, Greener EH. Der Einfluss des Mo-Gehaltes und des pH Wertes auf die Korrosion von Ni-20Cr-Mo-Dentallegierungen. *Dtsch Zahnärztl Z* 1989; 44:863-6.
62. Geis-Gerstorfer J, Sauer KH, Passler K. Ion release from Ni-Cr-Mo and Co-Cr-Mo casting alloys. *Int J Prosthodont* 1991; 4:152-8.
63. Geis-Gerstorfer J, Weber H. Corrosion resistance of the implant materials Contimet 35, Memory, and Vitallium in artificial physiological fluids. *Int J Oral Maxillofac Implants* 1988; 3:135-40.
64. Gil FJ, Sanchez LA, Espias A, et al. In vitro corrosion behaviour and metallic ion release of different prosthodontic alloys. *Int Dent J* 1999; 49:361-7.
65. Gilbert JL, Buckley CA, Jacobs JJ. In vivo corrosion of modular hip prosthesis components in mixed and similar metal combinations. The effect of crevice, stress, motion, and alloy coupling. *J Biomed Mater Res* 1993; 27:1533-44.
66. Gjerdet NR. Galvanic cells including cobalt-chromium alloys. *Acta Odontol Scand* 1980; 38:273-8.
67. Gjerdet NR, Hero H. Metal release from heat-treated orthodontic archwires. *Acta Odontol Scand* 1987; 45:409-14.
68. Grether N. [Biocompatibility, allergies and corrosion resistance. A report on a series of international conferences on 1 September 1993 organized by Metaux Precieux SA Metalor, Neuchatel]. *Schweiz Monatsschr Zahnmed* 1994; 104:128-9.
69. Grimsdottir MR, Gjerdet NR, Hensten-Pettersen A. Composition and in vitro corrosion of orthodontic appliances. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 1992; 101:525-32.
70. Grimsdottir MR, Hensten-Pettersen A. Cytotoxic and antibacterial effects of orthodontic appliances. *Scand J Dent Res* 1993; 101:229-31.
71. Grimsdottir MR, Hensten-Pettersen A, Kullmann A. Cytotoxic effect of orthodontic appliances. *Eur J Orthod* 1992; 14:47-53.
72. Groessner-Schreiber B, Neubert A, Mueller WD, et al. Fibroblast growth on surface-modified dental implants: an in vitro study. *J Biomed Mater Res* 2003; 64A:591-9.
73. Grosogeat B, Reclaru L, Lissac M, et al. Measurement and evaluation of galvanic corrosion between titanium/Ti6Al4V implants and dental alloys by electrochemical techniques and auger spectrometry. *Biomaterials* 1999; 20:933-41.

74. Grosogeat B, Reclaru L, Lissac M, et al. Measurement and evaluation of galvanic corrosion between titanium/Ti6Al4V implants and dental alloys by electrochemical techniques and auger spectrometry. *Biomaterials* 1999;20:933-41.
75. Gundlach H-W, Kuscher G. Das Laserschweißen in der zahntechnischen Praxis. *Dent Labor* 1996; 44:677 - 85.
76. Hanawa T, Kaga M, Itoh Y, et al. Cytotoxicities of Oxides, Phosphates and Sulfides of Metals. *Biomaterials* 1992; 13:20-4.
77. Harzer W, Schroter A, Gedrange T, et al. Sensitivity of titanium brackets to the corrosive influence of fluoride-containing toothpaste and tea. *Angle Orthod* 2001; 71:318-23.
78. Heidemann J, Witt E, Feeg M, et al. Aspekte der Qualitätssicherung bei kieferorthopädischen Lötverfahren im zahntechnischen Labor. *Fortschr Kieferorthop* 2002; 63:325-38.
79. Hero H. Tarnishing and structures of some annealed dental low-gold alloys. *Journal of Dental Research* 1984; 63:926-31.
80. Hero H, Niemi L. Tarnishing in vivo of Ag-Pd-Cu-Zn alloys. *Journal of Dental Research* 1986; 65:1303-7.
81. Holland RI. Release of mercury vapor from corroding amalgam in vitro. *Dent Mater* 1993; 9:99-103.
82. Holland RI. Use of potentiodynamic polarization technique for corrosion testing of dental alloys. *Scand J Dent Res* 1991; 99:75-85.
83. Horasawa N, Takahashi S, Marek M. Galvanic interaction between titanium and gallium alloy or dental amalgam. *Dent Mater* 1999; 15:318-22.
84. Huang HH. Effect of chemical composition on the corrosion behaviour of Ni-Cr-Mo dental casting alloys. *J Biomed Mater Res* 2002; 60:458-65.
85. Iijima M, Endo K, Ohno H, et al. Effect of Cr and Cu addition on corrosion behavior of Ni-Ti alloys. *Dent Mater* 1998; 17:31-40.
86. Iijima M, Endo K, Yuasa T, et al. Galvanic corrosion behavior of orthodontic archwire alloys coupled to bracket alloys. *Angle Orthod* 2006; 76:705-11.
87. Ishizaki N. Corrosion resistance of Ag-Pd alloy system in artificial saliva: an electrochemical study. *J Osaka Dent Univ* 1969; 3:121-33.
88. *Korrosion und Korrosionsschutz, DIN-Taschenbuch 219*, Beuth, Berlin, 1995.
89. James RA, Baum L. An in vivo study of attempted galvanic induced corrosion of metal oral implants. *J Calif Dent Assoc* 1979; 7:37-41.
90. Johansson C, Moberg LE. Area ratio effects on metal ion release from amalgam in contact with gold. *Scand J Dent Res* 1991; 99:246-53.
91. Jones DA. *Principles and prevention of corrosion*. Ed. Macmillian, New York, 1992.
92. Kansu G, Aydin AK. Evaluation of the biocompatibility of various dental alloys: Part I-- Toxic potentials. *Eur J Prosthodont Restor Dent* 1996; 4:129-36.

93. Kappert HF, Jonas I, Liebermann M, et al. Korrosionsverhalten verschiedener orthodontischer Drähte. *Fortschr Kieferorthop* 1988; 49:358-67.
94. Kappert HF, Jonas I, Rakosi T. Korrosion ein wichtiger Faktor in der Bracket Adhäsivetechnik. *Fortschr Kieferorthop* 1984; 45:271-83.
95. Karov J, Hinberg I. Galvanic corrosion of selected dental alloys. *J Oral Rehabil* 2001; 28:212-9.
96. Kawahara H. Cellular responses to implant materials: biological, physical and chemical factors. *Int Dent J* 1983; 33:350-75.
97. Kawanishi N. [Experimental study on tarnishing of a Au-Ag-Pd-Cu alloy]. *Shikwa Gakuho* 1983; 83:279-300.
98. Kelly JR, Rose TC. Nonprecious alloys for use in fixed prosthodontics: a literature review. *J Prosthet Dent* 1983; 49:363-70.
99. Khamis E, Seddik M. Corrosion evaluation of recasting non-precious dental alloys. *Int Dent J* 1995; 45:209-17.
100. Kim HM, Miyaji F, Kokubo T, et al. Preparation of bioactive Ti and its alloys via simple chemical surface treatment. *J Biomed Mater Res* 1996; 32:409-17.
101. Klötzer WT. Biologische Aspekte der Korrosion. *Dtsch Zahnärztl Z* 1985; 40:1141-5.
102. Klötzer WT. Welche Risiken bestehen bei Verwendung neuartiger Legierungen? *Quintessenz* 1986; 37:1519-31.
103. Kratzenstein B, Geis-Gerstofner J, Weber H. [Research on corrosion resistance]. *Sopronen* 1989; 5:37-9.
104. Kratzenstein B, Geis-Gerstofner J, Weber H. Der Einfluss des Widervergießens von NEM-Legierungen auf die Korrosionsbeständigkeit. *Dtsch Zahnärztl Z* 1987; 42:949-52.
105. Kratzenstein B, Sauer KH, Weber H. In-vivo Korrosionserscheinungen von gegossenen Restaurationen und deren Wechselwirkung mit der Mundhöhle. *Dtsch Zahnärztl Z* 1988; 43:343-8.
106. Kratzenstein B, Sauer KH, Weber H, et al. In vivo Korrosionsuntersuchungen goldhaltiger Legierungen. *Dtsch Zahnärztl Z* 1986; 41:1272-6.
107. Kratzenstein B, Weber H, Geis-Gerstofner J, et al. In-vivo Korrosionsuntersuchungen an kieferorthopädischen Apparaten *Dtsch Zahnärztl Z* 1985; 40:1146-50.
108. Kuhn AT, Rae T. Aqueous corrosion of Ni-Cr alloys in biological environments and implications for their biocompatibility. *Br Corros J* 1988; 23:259.
109. Kuphasuk C, Oshida Y, Andres CJ, et al. Electrochemical corrosion of titanium and titanium-based alloys. *J Prosthet Dent* 2001; 85:195-202.
110. Laub LW, Stanford JW. Tarnishing and corrosion of gold alloys for dental usage. *Inf Dent* 1982; 64:2749-58.
111. Lautenschlager EP, Kollmannsperger P, Eichner K. Korrosionsprüfungen an prothetischen Dentallegierungen. *Dtsch Zahnärztl Z* 1985;40:1107-13.

112. Lemons JE, Lucas LC, Johansson BI. Intraoral corrosion resulting from coupling dental implants and restorative metallic systems. *Implant Dent* 1992; 1:107-12.
113. Levesque J, Dube D, Fiset M, et al. Investigation of corrosion behaviour of magnesium alloy AM60B-F under pseudo-physiological conditions. *Thermec'2003, Pts 1-5 2003*; 426-4:521-6.
114. Lim SD, Takada Y, Kim KH, et al. Ions released from dental amalgams in contact with titanium. *Dent Mater* 2003; 22:96-110.
115. MacEntee MI, Hawbolt EB, Zahel JI. The tensile and shear strength of a base metal weld joint used in dentistry. *J Dent Res* 1981; 60:154-8.
116. Manaranche C, Hornberger H. A proposal for the classification of dental alloys according to their resistance to corrosion. *Dent Mater* 2007; 23:1428-37.
117. Mann E. [Anodic polarization of non-precious metal casting alloys compared to Sipal 306]. *Stomatol DDR* 1984; 34:664-8.
118. Mansfeld F. Simultaneous determination of instantaneous corrosion rates and Tafel slopes from polarization resistance measurements. *J Electrochem Soc* 1973; 129:517-8.
119. Manthey H. Direkte Elektrochemische Charakterisierung von Laserschweißnähten bei Dentallegierungen. Zentrum für Zahnmedizin. Berlin: "Charité" Universitätsmedizin Berlin, 1999:102.
120. Marcus M-G. Vergleich zweier LASER-Schweißarbeitsplätze für die zahntechnische Anwendung, ausgehend von vorgegebenen Gerätparametern. Zentrum für Zahnmedizin. Berlin: "Charité" Universitätsmedizin Berlin, 2002:87.
121. Marek M. Interactions between dental amalgams and the oral environment. *Adv Dent Res* 1992; 6:100-9.
122. Marxkors R, Meiners H, Vos D. Galvanische Korrosion von Amalgamen. *Dtsch Zahnärztl Z* 1985; 40:1137-40.
123. McTigue D, Brice C, Nanda CR, et al. The in vivo corrosion of Dispersalloy. *J Oral Rehabil* 1984; 11:351-9.
124. Meyer JM. [Biocompatibility and corrosion of dental alloys]. *Rev Med Suisse Romande* 1998; 118:17-25.
125. Mezger PR, Vrijhoef MM, Newman SM, et al. The corrosion resistance of a new cobalt-chromium-molybdenum-ceramic alloy. *J Oral Rehabil* 1988; 15:421-8.
126. Milleding P, Wennberg A, Hasselgren G. Cytotoxicity of corroded and non-corroded dental silver amalgams. *Scand J Dent Res* 1985; 93:76-83.
127. Milleding PW, A., Hasselgren, G.: Cytotoxicity of corroded and non-corroded dental silver amalgams. *Scand J Dent Res* 1985; 93:76.
128. Miyagawa Y, Nakamura K, Kakuta K, et al. [Various kinds of glossiness of Au-Ag-Cu alloys with different surface finishes]. *Shika Zairyo Kikai* 1989; 8:688-700.

129. Moisel M. Elektrochemische Charakterisierung von 13 verschiedenen Amalgamen und einer Ga-Legierung mit Hilfe des MCS Systems. Zentrum für Zahnmedizin. Berlin: "Charité" Universitätsmedizin Berlin 2004:125
130. Mueller HJ. In vitro tarnish and corrosion of a consolidated silver material for direct filling applications. *Dent Mater* 2001; 17:60-70.
131. Mueller HJ. Some considerations regarding the degradational interactions between mouth rinses and silver-soldered joints. *Am J Orthod* 1982; 81:140-6.
132. Mueller WD, Gross U, Fritz T, et al. [Assessment of the titanium/bone Interface after sandblasting using aluminium oxide and bioceramics]. *Z Zahnärztl Implantol* 2000;16:24-32.
133. Mueller WD, Gross U, Fritz T, et al. Evaluation of the interface between bone and titanium surfaces being blasted by aluminium oxide or bioceramic particles. *Clin Oral Implants Res* 2003; 14:349-56.
134. Mueller WD, Ibendorf K. A Simple Method for Local Resolved Electrochemical Surface Characterization. *Fresen J Anal Chem* 1994; 349:182-4.
135. Mueller WD, Manthey H, Lange KP, et al. Electrochemical characterisation of laser welding tracks. *Fresen J Anal Chem* 1998; 361:662-6.
136. Mueller WD, Schopf C, Ibendorf K, et al. Characterization and Assessment of Laser Welding Tracks of Dental Alloys. in *Laser Florence '99: A Window on the Laser Medicine World*, Proceedings of SPIE 2000;Vol. 4166:259-66.
137. Mustafa K, Wennerberg A, Wroblewski J, et al. Determining optimal surface roughness of TiO₂ blasted titanium implant material for attachment, proliferation and differentiation of cells derived from human mandibular alveolar bone. *Clinical Oral Implants Res* 2001; 12:515-25.
138. Nadal D, Caitucoli PF, Dupuis V, et al. Ultrastructural aspects of semi-precious alloys in relation to their electrogalvanic behavior. *J Biomater Dent* 1985; 1:111, 23-30.
139. Naguib EA, Abd-el-Rahman HA, Salih SA. Role of fluoride on corrodability of dental amalgams. *Egypt Dent J* 1994; 40:909-18.
140. Nascimento ML, Mueller WD, Carvalho AC, et al. Electrochemical characterization of cobalt-based alloys using the mini-cell system. *Dent Mater* 2007; 23:369-73.
141. Niemi L. Structure, corrosion and biocompatibility of dental Ag-Pd-Cu-(Au)-(Zn) alloys. *Proc Finn Dent Soc* 1986; 82 Suppl 1-2:preceding 1-30.
142. Niemi L, Hensten-Pettersen A. In vitro cytotoxicity of Ag-Pd-Cu-based casting alloys. *J Biomed Mater Res* 1985; 19:549-61.
143. Nishida T. The effect of oxidizing water on metallic restorations in the mouth: in vitro reduction behaviour of oxidizing water. *J Nihon Univ Sch Dent* 1997; 39:38-48.
144. Oda Y, Funasaka M, Sumii T. [Corrosion of dental titanium alloys binary system of Ti-Al, Ti-Cu, Ti-Ni]. *Shika Zairyo Kikai* 1990; 9:314-9.
145. Pape FW, Voss R. Klinisches Verhalten von NEM-Legierungen nach mehrjähriger Inkorporationszeit. *Dtsch Zahnärztl Z* 1991; 46:119-23.

146. Picard B. [Biocompatibility of metals in the oral cavity]. *Actual Odontostomatol* 1984;147-58.
147. Pourbaix M. *Atlas d'equilibres electrochimiques*ed. Gauthier-Villars, Paris:1963.
148. Pourbaix M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*ed. Pergmon Press, New York: 1974.
149. Pourbaix M. Electrochemical corrosion of metallic biomaterials. *Biomaterials* 1984; 5:122-34.
150. Prochazkova J, Podzimek S, Tomka M, et al. Metal alloys in the oral cavity as a cause of oral discomfort in sensitive patients. *Neuro Endocrinol Lett* 2006; 27 Suppl 1:53-8.
151. Psarras V, Wennberg A, Derand T. Cytotoxicity of corroded gallium and dental amalgam alloys. An in vitro study. *Acta Odontol Scand* 1992; 50:31-6.
152. Ray NJ. Surface tarnishing in vitro of some commercially produced high-copper silver amalgams. *J Dent* 1988; 16:145-6.
153. Reclaru L, Meyer JM. Study of corrosion between a titanium implant and dental alloys. *J Dent* 1994; 22:159-68.
154. Reichel B. Die Relevanz der Geräteparameterangaben beim Laserschweißen dentaler Legierungen. Zentrum für Zahnmedizin. Berlin: "Charité" Universitätsmedizin Berlin, 2002:107.
155. Reppel PD. Oberflächenverfärbung von Metallen im Mund. *ZWR* 1985; 94:886, 9-91.
156. Ribeiro DA, Matsumoto MA, Padovan LE, et al. Genotoxicity of corrosion eluates obtained from endosseous implants. *Implant Dent* 2007; 16:101-9.
157. Rillo C. [Corrosion and metal-induced diseases]. *Conector* 1982; 6:288-96.
158. Rincic N, Baucic I, Miko S, et al. Corrosion behaviour of the Co-Cr-Mo dental alloy in solutions of different composition and different pH values. *Coll Antropol* 2003; 27 Suppl 2:99-106.
159. Rodrigues LE, Carvalho AA, Azevedo AL, et al. Odontologic use of copper/aluminum alloys: mitochondrial respiration as sensitive parameter of biocompatibility. *Braz Dent J* 2003; 14:32-6.
160. Rodriguez Hernandez ML, Barcelo Santana F, Quintero Englembright MA, et al. [Tarnishing, discoloration and corrosion of dental amalgams in vitro]. *Pract Odontol* 1991; 12:49-53.
161. Sarkar NK, Berzins DW, Prasad A. Dealloying and electroformation in high-Pd dental alloys. *Dent Mater* 2000; 16:374-9.
162. Sarkar NK, Redmond W, Schwaninger B, et al. The chloride corrosion behaviour of four orthodontic wires. *J Oral Rehabil* 1983;10:121-8.
163. Scheutzel P, Terpelle T, Marega V. Zur Korrosionsbeständigkeit zahnärztlich verwendeter Legierungen gegenüber säurehaltigen Getränken. *Dtsch Zahnärztl Z* 1998; 53:204-10.

164. Schmalz G, Garhammer P. Biological interactions of dental cast alloys with oral tissues. *Dent Mater* 2002; 18:396-406.
165. Schmalz G, Langer H, Schweikl H. Cytotoxicity of dental alloy extracts and corresponding metal salt solutions. *J Dent Res* 1998; 77:1772-8.
166. Schultze JW, Tsakova V. Electrochemical microsystem technologies: from fundamental research to technical systems. *Electrochimica Acta* 1999; 44:3605-27.
167. Schuster G, Reichle R, Bauer RR, et al. Allergies induced by orthodontic alloys: incidence and impact on treatment. Results of a survey in private orthodontic offices in the Federal State of Hesse, Germany. *J Orofac Orthop* 2004; 65:48-59.
168. Schwickerath H. Dentallegierungen im Test- Dauerbeanspruchung in Korrosionslösungen. *Dent Lab* 1987; 35:1383-7.
169. Schwickerath H. Löslichkeitstestung dentaler Legierungen. *Dtsch Zahnärztl Z* 1990; 45:489-92.
170. Schwickerath H, Kappert HF, Mau J, et al. Verträglichkeit von Dentallegierungen unter besonderer Berücksichtigung "alternativer" Verfahren zur Diagnostik. Deutscher Ärzte-Verlag, Köln:1998.
171. Siargos B, Bradley TG, Darabara M, et al. Galvanic corrosion of metal injection molded (MIM) and conventional brackets with nickel-titanium and copper-nickel-titanium archwires. *Angle Orthod* 2007; 77:355-60.
172. Simonis A, Kramer A, Netuschil L, et al. In –vivo Korrosionsuntersuchungen von zahnärztlichen Legierungen unter Berücksichtigung des Speichel pH-Wertes. *Dtsch Zahnärztl Z* 1990; 45:485-9.
173. Simonson RJ, Thompso VP, Barrack G. Die Säureätztechnik in der Brückenprothetik: Klinische und labortechnische Abläufe. ed. Peters S, Quintessenz Verl., Berlin, Chicago, London, Rio de Janiero, Tokio: 1983.
174. Smales RJ, Gerke DC. Clinical behaviour over three years of GS-80 and Lojic+ amalgam alloys. *Aust Dent J* 1994; 39:344-7.
175. Smales RJ, Rupinkas L. Valiant-PhD and Lojic N amalgam alloys: four-year clinical results. *Aust Dent J* 1991; 36:293-7.
176. Smales RJ, Webster DA. Restoration deterioration related to later failure. *Oper Dent* 1993; 18:130-7.
177. Stegemann K, Welchen Nutzen haben Potenzialmessungen im Mund? *Zahnärztl Rdsch* 1959; 68: 256
178. Steinemann SG. Tissue compatibility of metals from physico-chemical principles. In: Kovacs P, Istephanous NS eds: *Proceedings , ECS Report*, Pennington NJ 1994: 1-13
179. Steinemann SG. Corrosion of surgical implants- in-vivo and in-vitro tests. In: Winter, GD eds.: *Evaluation of Biomaterials*; J.Wiley and Sons, New York, 1980.
180. Steinemann SG. Metal implants and surface reactions. *Injury* 1996; 27 Suppl 3:SC16-22.

181. Strietzel R. In-vitro-Korrosion von Dental-Legierungen und Amalgamen. Berlin: Freie Universität zu Berlin, 1999.
182. Strub JR, Eyer CS, Sarkar NK. Heat treatment, microstructure and corrosion of a low-gold casting alloy. *J Oral Rehabil* 1986; 13:521-8.
183. Sturdevant JR, Sturdevant CM, Taylor DF, et al. The 8-year clinical performance of 15 low-gold casting alloys. *Dent Mater* 1987; 3:347-52.
184. Sumida S. [An experimental study on the tarnishing of dental casting Ag-In and Ag-Sn system alloys]. *Shikwa Gakuho* 1985; 85:997-1024.
185. Syrjanen S, Hensten-Pettersen A, Kangasniemi K, et al. In vitro and in vivo biological responses to some dental alloys tested separately and in combinations. *Biomaterials* 1985; 6:169-76.
186. Taher NM, Al Jabab AS. Galvanic corrosion behavior of implant suprastructure dental alloys. *Dent Mater* 2003;19:54-9.
187. Tanaka T, Atsuta M, Uchiyama Y, et al. Pitting corrosion for retaining acrylic resin facings. *J Prosthet Dent* 1979; 42:282-91.
188. Tani G, Zucchi F. [Electrochemical measurement of the resistance to corrosion of some commonly used metals for dental prosthesis]. *Minerva Stomatol* 1967;16:710-3.
189. Tavares AV. [Biomaterials in implantology]. *Stoma (Lisb)* 1990; 2:7-10, 5-8, 21-4 passim.
190. Ueyama Y. [An experimental study on tarnishing of dental casting low-gold alloys]. *Shikwa Gakuho* 1988; 88:257-91.
191. Vahl J, van Benthem H. *Laser in der Zahnmedizin*. ed. Quintessenz, Berlin:1992.
192. Vaidyanathan TK, Prasad A. In vitro corrosion and tarnish characterization of typical dental gold compositions. *J Biomed Mater Res* 1981;15:191-201.
193. Valles G, Gonzalez-Melendi P, Gonzalez-Carrasco JL, et al. Differential inflammatory macrophage response to rutile and titanium particles. *Biomaterials* 2006; 27:5199-211.
194. van Benthem H, Vahl J. Korrosionsverhalten LASER geschweißter Dentallegierungen Teil 2. *Dtsch Zahnärztl Z* 1985; 40:1114-7.
195. van Benthem H, Vahl J. Korrosionsverhalten LASER geschweißter Dentallegierungen Teil 3. *Dtsch Zahnärztl Z* 1988; 43:569-74.
196. van Benthem H, Vahl J. Korrosionstest vor und nach LASER Schweißen.1. Hochgoldhaltige Legierungen. *Dtsch Zahnärztl Z* 1985; 40:286-9.
197. Varsanyi Magda L, Sziraki L, Vass Z. [Electrochemical properties of dental alloys (II)]. *Fogorv Sz* 1993;86:171-5.
198. Velten D, Biehl V, Aubertin F, et al. Preparation of TiO₂ layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization. *J Biomed Mater Res* 2002; 59:18-28.

199. Venclikova Z, Benada O, Bartova J, et al. In vivo effects of dental casting alloys. *Neuro Endocrinol Lett* 2006; 27 Suppl 1:61-8.
200. Venugopalan R, Lucas LC. Evaluation of restorative and implant alloys galvanically coupled to titanium. *Dent Mater* 1998;14:165-72.
201. Voitik AJ. Corrosion of implantable materials and aging of bone. *J Dent Technol* 1996;13:24-32.
202. Von Fraunhofer JA, Staheli PJ. Gold-amalgam galvanic cells. The measurement of corrosion currents. *Br Dent J* 1972; 132:357-62.
203. Vrijhoef MM, Mezger PR, Van der Zel JM, et al. Corrosion of ferromagnetic alloys used for magnetic retention of overdentures. *J Dent Res* 1987; 66:1456-9.
204. Wang RR, Welsch GE. Joining titanium materials with tungsten inert gas welding, laser welding, and infrared brazing. *J Prosthet Dent* 1995;74:521-30
205. Wataha J, Nelson S. Selecting biocompatible dental alloys for patients. *Dent Today* 2000; 19:62-4, 6-9.
206. Wataha JC. Biocompatibility of dental casting alloys: A review. *J Prost Dent* 2000; 83:223-34.
207. Wataha JC, Craig RG, Hanks CT. The effects of cleaning on the kinetics of in vitro metal release from dental casting alloys. *J Dent Res* 1992;71:1417-22.
208. Wataha JC, Lockwood PE, Nelsen SK. Long-term Direct Cytotoxicity of Dental Casting Alloys. *IADR* 1998.
209. Wataha JC, Lockwood PE, Nelson SK. Initial versus subsequent release of elements from dental casting alloys. *J Oral Rehabil* 1999; 26:798-803.
210. Wataha JC, Malcolm CT, Hanks CT. Correlation between cytotoxicity and the elements released by dental casting alloys. *Int J Prosthodont* 1995; 8:9-14.
211. Wataha JC, Nelson SK, Lockwood PE. Elemental release from dental casting alloys into biological media with and without protein. *Dent Mater* 2001; 17:409-14.
212. Wataha JC, O'Dell NL, Singh BB, et al. Relating nickel-induced tissue inflammation to nickel release in vivo. *J Biomed Mater Res* 2001; 58:537-44
213. Weber H. The clinical acceptance of dental nickel-chrome alloys. *Int Dent J* 1983; 33:49-54.
214. Weber H. Zum Korrosionsverhalten dentaler Legierungen *Dtsch Zahnärztl Z* 1985; 40:254-60.
215. Weber H. Wie weit kann man ohne Edelmetalle gehen?. *Zahnärztl Mitt* 1982; 72: 2396, 2398-400, 2403-5.
216. Weber H, Fraker AC. Anodisches Polarisationsverhalten von ungeglühten und mehrfach geglühten Ni-Cr-Legierungen. *Dtsch Zahnärztl Z* 1980; 35:942-6.
217. Weber H, Fraker AC. REM-Untersuchungen an in-vitro korrodierten Ni-Cr-Legierungen. *Dtsch Zahnärztl Z* 1981; 36:11-4.

218. Weber H, Sauer KH, Paulssen W. In-vivo Korrosionsuntersuchungen an edelmetallfreien Legierungen. Dtsch Zahnärztl Z 1985; 40:838-41.
219. Whitters CJ, Strang R, Brown D, et al. Dental materials: 1997 literature review. J Dent 1999; 27:401-35.
220. Wiegman-Ho L, Ketelaar JA. Corrosion rate studies: measurements of corrosion rates of some non-precious dental alloys in artificial saliva. J Dent 1987; 15:166-70.
221. Williams DF, Meachim G. A combined metallurgical and histological study of tissue-prosthesis interactions in orthopedic patients. J Biomed Mater Res 1974; 8:1-9.
222. Wirz J. Basler Lehrmeinung zur Anwendung von Metallen und Legierungen in der Mundhöhle. Quintessenz 1995; 46:393-8.
223. Wirz J. Korrosionsverhalten von Co-Basislegierungen für Kronen- und Brückenarbeiten. Quintessenz 1988; 39:1997-2008.
224. Wirz J. Schrauben- und Stiftverankerungen aus korrosionsresistenten Materialien. SSO Schweiz Monatsschr Zahnheilkd 1982; 92:941-2.
225. Wirz J. Prüfung der Korrosionsresistenz dentaler Legierungen in-vitro. Dent Lab 1984; 32:1351-4.
226. Wirz J. Untaugliche Legierungen. Quintessenz 1987; 38:937-42.
227. Wirz J, Adler A, Schmidli F. Metallunverträglichkeit. Klinische Erscheinungsformen und Ursachen von Metallunverträglichkeiten. Schweiz Monatsschr Zahnmed 1989; 99:72-85.
228. Wirz J, Christ R. Korrosionserscheinungen an Schrauben und Stiften bei Zahnaufbauten – eine in-vitro Studie. SSO Schweiz Monatsschr Zahnheilkd 1982; 92:408-28.
229. Wirz J, Jäger K, Schmidli F. Klinische Korrosion: Spaltwirkung auf eine nicht kompatible NEM-Legierung. Schweiz Monatsschr Zahnmed 1987; 97:1151-8.
230. Wirz J, Meder M. Materialprobleme in der Kieferorthopädie. Quintessenz 1999; 50:389-98.
231. Wirz J, Schmidli F. Klinische Bewährung von Legierungen (I). Quintessenz 1990; 41:1875-80
232. Wirz J, Schmidli F. Klinische Bewährung von Legierungen (II). Quintessenz 1990; 41:2039-44.
233. Wirz J, Schmidli F. Ein Misserfolg: Teil 1: Mögliche Ursachen. Quintessenz 1991; 42:1319-26.
234. Wirz J, Schmidli F, Petrini MG. Metall-Unverträglichkeit. Schweiz Monatsschr Zahnmed 2003; 113:285-95.
235. Wirz J, Schmidli F, Steinemann S, et al. Aufbrennlegierungen im Spaltkorrosionstest. Schweiz Monatsschr Zahnmed 1987; 97:571-90.

236. Wirz J, Schmuckli R, Schmidli F. Korrosionsverhalten verschiedener kieferorthopädischer Produkte unter in-vitro Bedingungen. Quintessenz 2001; 52:259-65.
237. Wirz J, Schmuckli R, Schmidli F. Korrosionsverhalten verschiedener kieferorthopädischer Produkte unter in-vitro Bedingungen. Teil 1: Quintessenz 2001; 52:1143 – 50. Teil 2: Quintessenz 2001; 52: 1259 - 65
238. Wiskott HW, Doumas MT, Scherrer SS, et al. Microstructures of brazings and welds using grade 2 commercially pure titanium. Int J Prosthodont 2001; 14:40-7.
239. Witte F, Kaese V, Haferkamp H, et al. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. Biomaterials 2005; 26:3557-63.
240. Xu G, Zhang C, Ning L. [Evaluation on the cytotoxicity of Gallium alloy by MTT-assay]. Zhonghua Kou Qiang Yi Xue Za Zhi 2001; 36:189-92
241. Yamamoto A, Honma R, Sumita M. Cytotoxicity evaluation of 43 metal salts using murine fibroblasts and osteoblastic cells. Journal of Biomedical Materials Research 1998; 39:331-40.
242. Yoshida T, Miyasaka T, Okamura H, et al. [The forming phase and various properties of Au, Ag, Cu and Ga mixture in metal fired crowns]. Shika Zairyo Kikai 1990; 9:812-24.
243. Zhang C, Leng Y, Chen J. Elastic and plastic behavior of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on a Ti-6Al-4V substrate. Biomaterials 2001; 22:1357-63.
244. Zhang C, Leng Y, Chen J. In vitro mechanical integrity of hydroxyapatite coatings on Ti-6Al-4V implants under shear loading. J Biomed Mater Res 2001; 56:342-50.
245. Zhu Z, Zhao J, Huang X. [Effects of cryotreat on the corrosion resistance of the medium melting-point castable alloy]. Hua Xi Kou Qiang Yi Xue Za Zhi 2002; 20:316-9.
246. Zitter H, Pitner P. Zerstörung als Folge galvanischer Korrosion dentaler Legierungen. Dtsch Zahnärztl Z 1979; 34:830-2.
247. Zitter H, Pitner P. Galvanische Korrosion dentaler Legierungen. Dtsch Zahnärztl Z 1983; 38:557-9.
248. Zupancic R, Legat A, Funduk N. Tensile strength and corrosion resistance of brazed and laser-welded cobalt-chromium alloy joints. J Prosthet Dent 2006; 96:273-82.

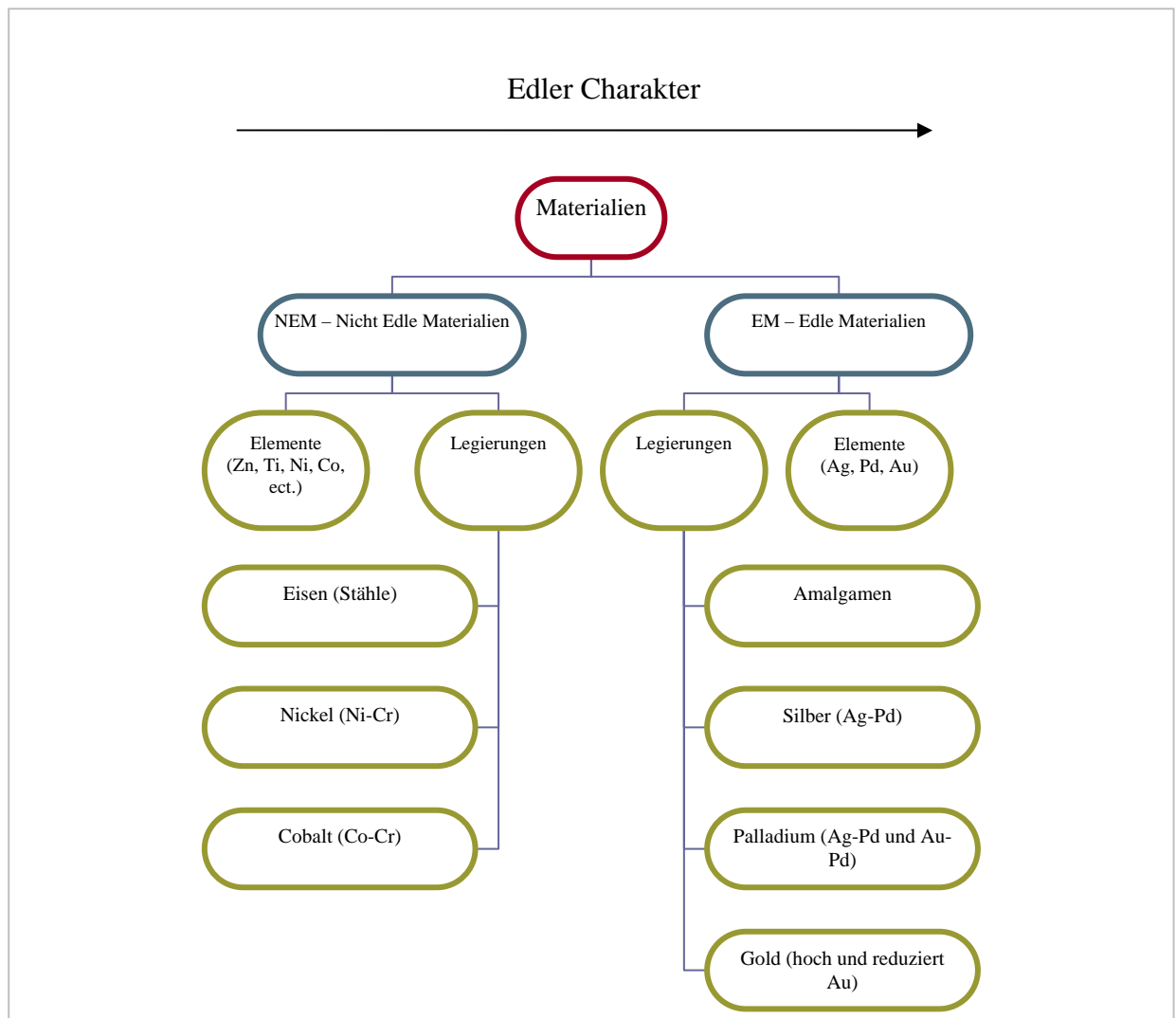
Anhang 1: Datenbank

Die Sammlung diese Dateien ist in der folgenden Art und Weise organisiert:

- 1- Jede Gruppe der untersuchten Materialien ist in einem eigenen Ordner zusammengestellt.

[Reine Elemente; Dentale Legierungen –**NEM Legierungen**; **EM Legierungen**; **Amalgame und Gallium-Legierungen**; **Fügverbindungen** –Lötverbindungen; **Nd-YAG-Laser Schweißverbindungen**; Modifizierte Oberflächen (Titan)]

- 2- Die Klassifizierung der Materialien entspricht dem folgende Diagramm:



Die komplette Liste von Materialien ist in der folgenden Seite zusammengestellt (links sind die Legierungen, in der Mitte die reinen Elemente und rechts sind weitere Ergebnisse).

	Zyklus	Elemente	Zyklus	weitere Untersuchungen	Zyklus
Legierungen					
Bärlight	X	Aluminium		Messflächenvariation	
Biosil h		Chrom		Stahlkrone	
Crutanium		Cobalt		Ti-modifizierte Oberfläche	X
DCS_Block		Eisen		KFO-Drähte	
Goldcore	X	Gold		Fügeverbindung	
Magn_Ceram_Co	X	Kupfer			
Magn_Fulg	X	Mangan			
Magn_Vip	X	Molybdän			
MicroBondNP2		Nickel			
Neobond II		Palladium			
Nicor		Platin			
PortaSmart	X	Silber			
Remanium G		Titan			
Rexilium		Wolfram			
Shera-Bond Dent		Zink			
Ti6Al4V		Zinn			
TiAlNb					
W99					
Wirobond C	X				
Wironit	X				
WironiumPlus	X				
Wisil	X				
AuroLloydKF					
Auropladent					
Begocerg	X				
Begopal					
Begopal300					
BegopalS					
BiopontoStar					
Capitor					
Cerapall					
Cerapall2					
Degunorm					
Doral					
Econor AP5					
Helvetica					
Platinor AM5					
Pontorex					
PontorMPF					
Prisma					
Sipal					
Solaro4					
Amalcap+fast					
Amalcap+regular					
Kupferamalgam					
Dispersalloy					
Galloy					
GS80					
Ihdentalloy					
Loojic+					
Legierung 1					
Legierung 2					
Oralloy					
Permite					
Si-AM-Cap					
Tytin					
Tytin FC					
Vivacap					

- 3- Die Datenbank (Programme: Access – Name: Metallum2004XL) enthält die Dateien über die Metalle und Legierungen, die Mittelwertkurven und die ermittelten elektrochemischen Parameter.
- 4- In der Datenbank gibt es ein Formular für die reinen Elemente (Metalsformular), mit einer Verbindung zu den entsprechenden Legierungen, von dem es ein wichtiger Teil ist. Die Legierungen sind in dem Subformular → Alloys einsortiert.
- 5- In jedem Ordner, für jedes Material, sind auch die entsprechenden Corview-Kurven und die elektrochemischen Parameter in den Tabellen.
- 6- Die Namen der Kurven entsprechen denen der originalen Dateien. Der alphabetische Charakter dient als Ordnungsprinzip (siehe Punkt 5). Im Abschnitt Amalgame gibt's auch Ergebnisse, wo die Namen mit einen p beginnen. Dies bedeutet dass das Material poliert wurde, die anderen Ergebnisse sind auf unpolierter Oberflächen erhalten worden.
- 7- Das „zyk-“ am Beginn des Namens bedeutet, hier sind zyklische Untersuchungsergebnisse zusammengestellt.
- 8- Alle Ergebnisse wurden in NaCl 1% erhalten. Wenn nicht, gibt's einen speziellen Subordner im Materialordner, um Missverständnisse zu vermeiden.
- 9- Es gibt insgesamt 83 Legierungen und 16 Metalle, was bedeutet, dass bisher 99 verschiedene Materialien aufgeführt sind.
- 10- Die Datei ist offen und kann und sollte von jedem Nutzer erweitert werden.

Anhang 2: Zusammenstellung einer Auswahl von Messverfahren zur elektrochemischen Bewertung der Korrosionsstabilität von Dentallegierungen

Leg.	v mV/s	mechan. OF- Vorbehandl.		e-c OF- Vorbehandl.		Polaris. Bereich	Elektrolyt					Ref
		FS	Polit	Eoc	Chem		Lsg.	bel.	entl.	δ [°C]	pH	
Au/16	0,33 Stat.	600		1h		Eoc- 1,1V (SCE)	Ringer	x				189
Ag/2 Pd/1	1		x 1 μ m			-0,7- 1,1V SCE	k.Speichel		x (N ₂)	37	4,9- 5,2	140
Co/3 Ni/8	0,1		x 1 μ m			-0,25 1,3V	Modifi- zierter Fusajama		x (N ₂)	37		60
Au/4 Ag/2 Ni/1 Co/1 Am/2	1	600		1h		-0,2- 1,0V -0,4- 0,1V (Am)	Ringer	x		21	6	111
Au/6	1	600		55'		-1,0- 1,0V rev.	k.Speichel		x	37		46
Au/1	1 stat.		x 1 μ m	1h		-0,7- 0,8V	k.Speichel	x		37	5,2- 5,7	82
Au/1	10	600			5' 0,4V 5' -1,0V	-1,0- 0,4V	1% NaCl					180
Ni/8 Co/2			x 1 μ m			Masse- verl.	0,1M MS/ NaCl	x			2,3	63
Pd- Co/3	0,5	800		1h	0,02- 0,25s at 0,1V	-1,0- 1,0V	Ringer; k.Speichel	x		23	5,5- 5,3	200
Ni/2 Co/1	0,1					-0,25 E ₀	Modifizier- ter Fusajama				6,6	217
AgPd/ 1 Ni/1 Co1	0,33	600					5%NaCl k.Speichel	x		23	6,4 8,7 4,0	117
Co/2			0,25 μ m	1h	w.35 e-c		Ringer, k.S.	x		23	5,5 5,3	125
Pd/5 Au/1	100 0,01	1000			10 Zykl.	0-1,0 V	0,1M NaCl,	x			3,4	30

7.2 Anhang2: Übersicht über verschiedene Messprotokolle

					-0,2- 0,3V		0,1M NaHTat., Weinsäure MS					
Pd/45	0,5 q.stat	x				-0,75 ->1,2	Ringer			37		33
Co/1 Ni/1 Au/3 Ag/3 Am/1	1	600				-0,7 --> 1,2V	Fusaijama 1% NaCl		x	37		82
Au/5 Pt/1 Pd/1	0,5	600	1µm			E _{corr} -->?	k.S (MS)			37	3 6,7	11

(Ergänzungen zu Tabelle1: v = Polarisationsgeschwindigkeit, FS = Feinschliff, Polit. = Politur; e-c = elektrochemisch; OF = Oberfläche; Polaris. = Polarisationsbereich; bel.= belüftet; entl. = entlüftet (N₂) k.S. = künstlicher Speichel; MS = Milchsäure; Tat. = Tartrat; Lsg. = Lösung)

Anhang 3: Reaktionsgleichungen für die untersuchten Reinstelemente in Anlehnung an Pourbaix

Der Pourbaix Atlas¹⁵⁰ zeigt alle denkbaren Reaktionen und Reaktionsprodukte mit Wasser unter Gleichgewichtsbedingungen.

Sie geben Informationen über Reaktionen, die am Metall in Lösungen mit verschiedenen pH-Werten auftreten können. Das Hauptanliegen ist die Beurteilung der Korrosion bzw. deren Prävention.

Berücksichtigt man, dass in den meisten Fällen die Metalle Oxide bilden und so die Potentiale abhängig vom pH-Wert sind, helfen die Diagramme und die numerischen Daten entsprechende Assoziationen zum Verhalten des untersuchten Metalls für eine Erklärung herzustellen.

Vergleicht man die experimentellen Daten aus den I-E-Kurven der Elemente, so fällt auf, dass in den meisten Fällen Veränderungen im Kurvenverlauf bzw. Verschiebungen der Kurven plausibel erklärt werden können.

Was darauf hinweist, dass unter den gewählten Messbedingungen – MCS mit kleiner Fläche – sich entsprechende Gleichgewichtszustände eingestellt haben müssten.

Tab. A-1 : Liste der Reaktionsgleichungen sowie Standardpotentiale für die gemessenen Reinstelemente

Metall		Pourbaix Gleichungen		Bemerkungen
Zn	pH 1	$Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$	$E_0 = -0,763 + 0,0295 \log[Zn^{2+}]$	$Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$ in beiden pH Werten
	pH 6	$Zn^{2+} + H_2O \rightarrow ZnO + 2H^+$	$\log[Zn^{2+}] = 10,96 - 2pH$	
Fe	pH 1	$Fe - 2e^- \rightarrow Fe^{2+}$ gefolgt von: $Fe^{2+} - e^- \rightarrow Fe^{3+}$ und $2Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 6H^+$ oder $2Fe^{2+} + 3H_2O - 2e^- \rightarrow Fe_2O_3 + 6H^+$	$E_0 = -0,440 + 0,0295 \log[Fe^{2+}]$ $\log[Fe^{3+}] = -0,72 - 3pH$ $E_0 = 0,728 - 0,1773pH - 0,0591 \log[Fe^{2+}]$	$Fe - 2e^- \rightarrow Fe^{2+}$ und $2Fe^{2+} + 3H_2O - 2e^- \rightarrow Fe_2O_3 + 6H^+$ in beiden pH Werten aber in NaCl,: $Fe - 2e^- \rightarrow Fe^{2+}$ gefolgt von $3Fe^{2+} + 4H_2O - 2e^- \rightarrow Fe_3O_4 + 8H^+$ und $2Fe_3O_4 + H_2O - 2e^- \rightarrow 3Fe_2O_3 + 2H^+$
	pH 6	$Fe - 2e^- \rightarrow Fe^{2+}$ gefolgt von $2Fe^{2+} + 3H_2O - 2e^- \rightarrow Fe_2O_3 + 6H^+$ oder $3Fe^{2+} + 4H_2O - 2e^- \rightarrow Fe_3O_4 + 8H^+$ gefolgt von $2Fe_3O_4 + H_2O - 2e^- \rightarrow 3Fe_2O_3 + 2H^+$	$E_0 = -0,440 + 0,0295 \log[Fe^{2+}]$ $E_0 = 0,728 - 0,1773pH - 0,0591 \log[Fe^{2+}]$ $E_0 = 0,980 - 0,2364pH - 0,0886 \log[Fe^{2+}]$ $E_0 = 0,221 - 0,0591pH$	
Mn	pH 6	$Mn - 2e^- \rightarrow Mn^{2+}$ $2Mn^{2+} + 3H_2O - 2e^- \rightarrow Mn_2O_3 + 6H^+$ $Mn_2O_3 + H_2O - 2e^- \rightarrow 2MnO_2 + 2H^+$ $MnO_2 + 2H_2O - 3e^- \rightarrow MnO_4^- + 4H^+$ (?breakdown-BD)	$E_0 = -1,179 + 0,0295 \log[Mn^{2+}]$ $E_0 = 1,443 - 0,1773pH - 0,0591 \log[Mn^{2+}]$ $E_0 = 1,014 - 0,0591pH$ $E_0 = 1,692 - 0,0788pH + 0,0197 \log[MnO_4^-]$	Durchbruch immer erwartet
W	pH 1	$W + 2H_2O - 4e^- \rightarrow WO_2 + 4H^+$	$E_0 = -0,119 - 0,0591pH$	Alle Reaktionen möglich Letzte insbesondere in NaCl
	pH 6	$2WO_2 + H_2O - 2e^- \rightarrow W_2O_5 + 2H^+$ $W_2O_5 + H_2O - 2e^- \rightarrow 2WO_3 + 2H^+$ $WO_3 + H_2O \rightarrow WO_4^{2-} + 2H^+$ (?BD)	$E_0 = -0,031 - 0,0591pH$ $E_0 = -0,029 - 0,0591pH$ $\log[WO_4^{2-}] = -14,05 + 2pH$	

Mo	pH 1	$Mo - 3e^- \rightarrow Mo^{3+}$ $Mo^{3+} + 3H_2O - 3e^- \rightarrow MoO_3 + 6H^+$ $MoO_3 + H_2O \rightarrow HMoO_4^- + H^+$ (?BD)	$E_0 = -0,200 + 0,0197 \log[Mo^{3+}]$ $E_0 = 0,317 - 0,1182 pH - 0,0197 \log[Mo^{3+}]$ $\log[HMoO_4^-] = -3,70 + pH$	Alle Reaktionen möglich
	pH 6	$Mo + 2H_2O - 4e^- \rightarrow MoO_2 + 4H^+$ $MoO_2 + 2H_2O - 2e^- \rightarrow HMoO_4^- + 3H^+$ (?BD)	$E_0 = -0,072 - 0,0591 pH$ $E_0 = 0,429 - 0,0886 pH + 0,0295 \log[HMoO_4^-]$	
Sn	pH 1	$Sn - 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$ gefolgt von: $Sn^{2+} - 2e^- \rightarrow Sn^{4+}$ oder: $Sn^{2+} + 2H_2O - 2e^- \rightarrow SnO_2 + 4H^+$	$E_0 = -0,136 + 0,0295 \log[Sn^{2+}]$ $E_0 = 0,151 + 0,0295 \log \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}$ $E_0 = -0,077 - 0,1182 pH - 0,0295 \log[Sn^{2+}]$	pH1: $Sn - 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$ $Sn^{2+} - 2e^- \rightarrow Sn^{4+}$ (nicht beobachtet aber möglich) und bei pH 6: $Sn + 2H_2O - 4e^- \rightarrow SnO_2 + 4H^+$
	pH 6	$Sn + 2H_2O - 4e^- \rightarrow SnO_2 + 4H^+$	$E_0 = -0,106 - 0,0591 pH$	
Co	pH 1	$Co - 2e^- \rightarrow Co^{2+}$ $Co^{2+} + 2H_2O - 2e^- \rightarrow CoO_2 + 4H^+$	$E_0 = -0,277 + 0,0295 \log[Co^{2+}]$ $E_0 = 1,612 - 0,1182 pH - 0,0295 \log[Co^{2+}]$	pH 1: $Co - 2e^- \rightarrow Co^{2+}$ pH 6: $Co + H_2O - 2e^- \rightarrow CoO + 2H^+$
	pH 6	1) $Co - 2e^- \rightarrow Co^{2+}$ $Co^{2+} + H_2O - 2e^- \rightarrow CoO + 2H^+$ 2) $Co + H_2O - 2e^- \rightarrow CoO + 2H^+$ 1 und 2 möglich gefolgt von: $CoO + H_2O - 2e^- \rightarrow CoO_2 + 2H^+$	$E_0 = -0,277 + 0,0295 \log[Co^{2+}]$ $E_0 = 0,095 - 0,0591 pH$	
Cu	pH 6	$2Cu + H_2O - 2e^- \rightarrow Cu_2O + 2H^+$ $Cu_2O + H_2O - 2e^- \rightarrow 2CuO + 2H^+$ oder: $Cu - e^- \rightarrow Cu^+$ $Cu^+ - e^- \rightarrow Cu^{2+}$ $Cu^{2+} + H_2O \rightarrow CuO + 2H^+$ andere Möglichkeit, nicht nach Pourbaix: $Cu + Cl^- - e^- \rightarrow CuCl$ $CuCl - e^- \rightarrow Cu^{2+} + Cl^-$	$E_0 = 0,471 - 0,0591 pH$ $E_0 = 0,669 - 0,0591 pH$ $E_0 = 0,520 + 0,0591 \log[Cu^+]$ $E_0 = 0,153 + 0,0591 \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}$ $\log[Cu^{2+}] = 7,89 - 2 pH$	Vielleicht eine Mischung der verschiedenen Möglichkeiten ... auch sehr wahrscheinlich: $2Cu + H_2O - 2e^- \rightarrow Cu_2O + 2H^+$ $Cu - e^- \rightarrow Cu^+$
Cr	pH 1	$Cr - 2e^- \rightarrow Cr^{2+}$ $Cr^{2+} - e^- \rightarrow Cr^{3+}$ $2Cr^{3+} + 3H_2O \rightarrow Cr_2O_3 + 6H^+$ $Cr_2O_3 + 4H_2O - 6e^- \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 8H^+$ (BD?)	$E_0 = -0,913 + 0,0295 \log[Cr^{2+}]$ $E_0 = -0,407 + 0,0591 \log \frac{[Cr^{3+}]}{[Cr^{2+}]}$ $\log[Cr^{3+}] = 4,60 - 3 pH$ $E_0 = 1,168 - 0,0788 pH + 0,0098 \log[Cr_2O_7^{2-}]$	pH 1: $Cr^{2+} - e^- \rightarrow Cr^{3+}$ $2Cr^{3+} + 3H_2O \rightarrow Cr_2O_3 + 6H^+$ $Cr_2O_3 + 4H_2O - 6e^- \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 8H^+$ (BD?) pH 6: Mischung von $Cr^{2+} + H_2O \rightarrow CrO + 2H^+$ und $2CrO + H_2O - 2e^- \rightarrow Cr_2O_3 + 2H^+$ BD gleiche REaktion wie bei pH 1
	pH 6	$Cr - 2e^- \rightarrow Cr^{2+}$ $Cr^{2+} + H_2O \rightarrow CrO + 2H^+$ $2CrO + H_2O - 2e^- \rightarrow Cr_2O_3 + 2H^+$ $Cr_2O_3 + 4H_2O - 6e^- \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 8H^+$ (BD?)	$E_0 = -0,913 + 0,0295 \log[Cr^{2+}]$ $\log[Cr^{2+}] = 10,99 - 2 pH$ $E_0 = -0,360 - 0,0591 pH$ $E_0 = 1,168 - 0,0788 pH + 0,0098 \log[Cr_2O_7^{2-}]$	
Al	pH 1	$Al - 3e^- \rightarrow Al^{3+}$	$E_0 = -1,663 + 0,0197 \log[Al^{3+}]$	Wie durch Pourbaix vorgeschlagen

	pH 6	$Al + 3H_2O - 6e^- \rightarrow Al_2O_3 + 6H^+$	$E_0 = -1,494 - 0,0591pH$ (crystalline) $E_0 = -1,471 - 0,0591pH$ (amoderphous)	
Ni	pH 1	$Ni - 2e^- \rightarrow Ni^{2+}$	$E_0 = -0,250 + 0,0295 \log[Ni^{2+}]$	Alle möglich, die letzten drei in Nähe des Durchbruchs bei pH = 6
	pH 6	$Ni^{2+} + H_2O \rightarrow NiO + 2H^+$ (BD?): $3NiO + H_2O - 2e^- \rightarrow Ni_3O_4 + 2H^+$ $2Ni_3O_4 + H_2O - 2e^- \rightarrow 3Ni_2O_3 + 2H^+$ $Ni_2O_3 + H_2O - 2e^- \rightarrow 2NiO_2 + 2H^+$	$\log[Ni^{2+}] = 12,41 - 2pH$ (these higher oxides are conducters) +0,52V to pH 6 +0,95V to pH 6 +1,08V to pH 6	
Ti	pH 1	$Ti^{2+} + 2H_2O - 2e^- \rightarrow TiO_2 + 4H^+$	$E_0 = -0,502 - 0,1182pH - 0,0295 \log[Ti^{2+}]$	Wahrscheinlich in beiden pH Bereichen nachweisbar: $Ti_2O_3 + H_2O - 2e^- \rightarrow 2TiO_2 + 2H^+$
	pH 6	$Ti_2O_3 + H_2O - 2e^- \rightarrow 2TiO_2 + 2H^+$	$E_0 = -0,139 - 0,0591pH$	

(BD = Breakdown)

Anhang 4: Kurzbeschreibung der Parameter aus den I-E-Kurven

Definitionen		Merkmale	Bemerkungen	Einflüsse
Zeichen	Deutsch / Englisch			
E_{OCP} OCP [mV]oder [V] vs. SCE oder SSE oder NHE	Ruhepotential / Open circuit potential	Stromlos gemessenes Potential in Bezug zu einer Referenzpotential SCE, SSE, NHE	je anodischer desto edler	Legierungszusammensetzung Oberflächenzusammensetzung Oberflächenrauheit Oxidschicht pH – Wert Elektrolytzusammensetzung $E_{\text{OCP}} = f(t)$
E_{koderr} , $E_{I=0}$ [mV]oder [V] vs. SCE oder SSE oder NHE	Korrosions- potential oder Nullstom- potential Corrosion oder zero current potential	Potential unter Polarisationsbedingungen, gemessen in der I-E-Kurve am Punkt $I=0$, d.h. kein Strom messbar.	Je anodischer desto edler	Legierungszusammensetzung Oberflächenstruktur Umgebungsbedingungen Meßbedingungen
E_d [mV]oder [V] vs. SCE oder SSE oder NHE	Durchbruchs- potential oder break down potential	Potential, ab dem unter Polarisation starke Korrosion, Lochfraß (Pitting) nach Durchbruch der schützenden Oxidschicht einsetzt	Je weiter anodisch desto wahrscheinli- cher ist es, dass keine kri- tische Korro- sion auftritt	Dicke und Struktur der Oxidschicht, Messbedingungen
E_{repass} [mV]oder [V] vs. SCE oder SSE oder NHE	Repassivierungs- potential Repassivation potential	Potential, unterhalb dessen, die gebildeten Löcher (pits) geschlossen werden	Je anodischer desto weniger kritisch	Zusammensetzung der Legierung, Homogenität, Messbedingungen
i_0 oder i_{koderr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$] oder [mA/cm ²]	Austauschstrom- dichte Korrosions- stromdichte Exchange current density	Ermittelt aus den I-E- Kurven, $E_{\text{koderr}} \pm 20\text{mV}$, Maß für die Korrosionsgeschwindigkeit unter Gleichgewichtsbedingunge n	Je kleiner desto stabiler ist die Legierungen	Legierungszusammensetzung Rauheit Messbedingungen
i_{300} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$] oder [mA/cm ²]	Stromdichte bei einem Potential 300 mV anodisch von E_{koderr}	Ermittelt aus der I-E-Kurve	Je kleiner umso stabiler ist die Passivschicht	Legierungszusammensetzung Messbedingungen
E_p [mV]oder [V] vs. SCE oder SSE oder NHE	Peakpotential	Ermittelt aus der I-E-Kurve	Tritt es auf, Hinweis auf aktive Korrosion	Legierungszusammensetzung Oberflächenzustand Messbedingungen
i_p [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$] oder [mA/cm ²]	Peakstromdichte	Ermittelt aus der I-E-Kurve	Je höher desto größere aktive Korrosion	Legierungszusammensetzung Oberflächenzustand Messbedingungen

Anhang 5: Toxizität, Allergenität, Mutagenität und Kanzerogenität von Bestandteilen dentaler Legierungen

Toxizität :

Wataha²⁰³ unterscheidet zwischen systemischer und lokaler Toxizität. Dabei geht er davon aus, dass die Freisetzung von Elementen mit Ausnahme der Implantate in die Mundhöhle und nicht in den Körper direkt erfolgt. Die freigesetzten Metallionen bzw. Partikel können entweder über das Epithelium im Darm oder die Gingiva aufgenommen werden. So hängen die Effekte vom Weg der Elemente in den Körper ab. Dies ist z.B. deutlich gemacht worden bei Untersuchungen zur Pd – Ionen Toxizität. So ist die letale Dosis bei direktem Blutkontakt 1/1000stel kleiner als bei der Aufnahme über den Magen-Darm –Trakt.

Es gibt zwar Hinweise darüber, dass bei stark korrodierenden Legierungen wie Messing (Zn-Cu) ein erhöhter Anteil von Cu in der Zunge von Hunden gefunden wurde, aber bezogen auf die doch sehr viel stabileren Dentallegierungen auf der Basis von Ni und Co eine entsprechende Freisetzung an Metallionen bzw. Partikeln nicht bekannt ist. Die bisher nachgewiesenen Mengen liegen weit unter denen die durch die tägliche Nahrung aufgenommen werden.^{179,203}

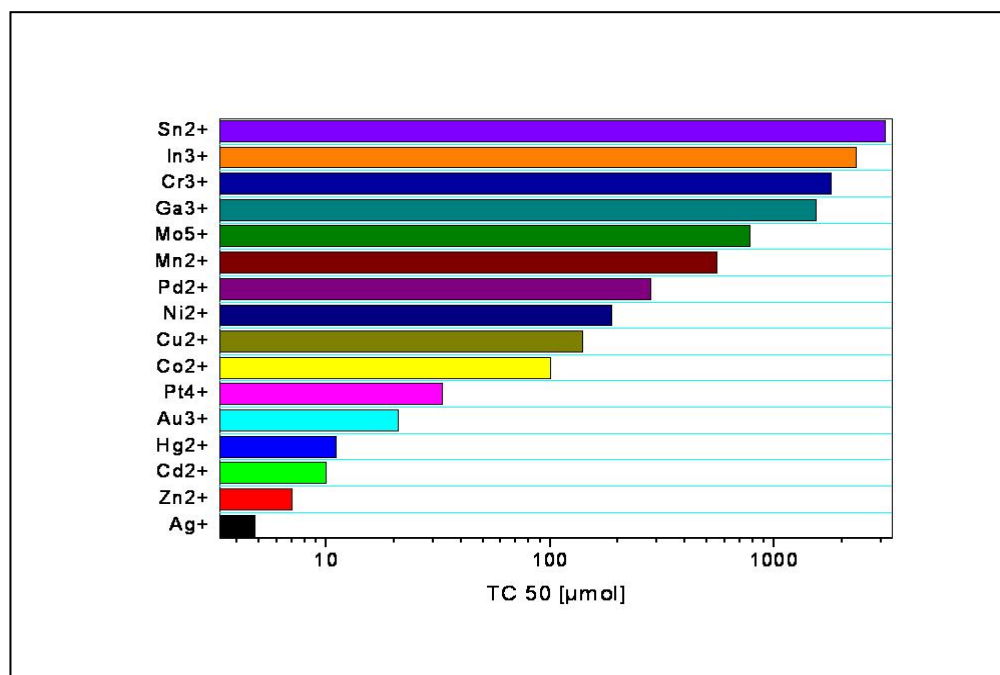


Abb.A-1 : LD50 Schwellwerte für verschiedene Metallionen nach Wataha²⁰³

Es zeigt sich, dass dort wo Zellreaktionen beobachtet werden, auch eine nachweisbare Menge an Me-Ionen zu finden ist.

Allergie

Wataha²⁰³ zufolge ist die Ursache für allergische Reaktionen die Freisetzung von Me-Ionen. Allerdings zeigen verschiedene Studien von Wataha²⁰⁹, Weber²¹⁵ und Wirz^{224,228,229}, dass eine nachgewiesene Allergie zu einer Unverträglichkeit mit einer zahnärztlichen Konstruktion aus einer Legierung, die dieses Element enthält führen kann.

Me-Ionen können nicht selbst als Allergen wirken, sondern nur als Hapten und zwar in der Form, dass sie mit Peptiden in Wechselwirkung treten und diese so verändern, dass sie als Fremdkörper erfasst werden.

Allergische Reaktionen sind unabhängig von der Dosis im Gegensatz zu toxischen Reaktionen, die erst nach Erreichen einer bestimmten Schwelle auftreten. Die Grenze zwischen Toxizität und Allergenität ist nicht klar²⁰³. Metallionen können normale Immunwege beeinflussen oder gar verändern und somit Entzündungsreaktionen auslösen.

Im Falle von Ni-Allergien sollte auf den Einsatz von Ni-Legierungen verzichtet werden, da NiSO₄ sehr starke allergene Reaktionen auslösen kann⁹².

Mutagenität und Kanzerogenität

Grundvoraussetzung ist auch hier, dass Me-Ionen freigesetzt werden²⁰³. Von Mutagenität wird dann gesprochen, wenn Basenpaare oder Sequenzen der DNA verändert werden.

Kanzerogenität resultiert aus einer Reihe von mutagenen Veränderungen, d.h. nicht jede Mutation führt automatisch zu einer Krebsreaktion.

Von einigen Elementen ist deren Wirkung bekannt und in der Tabelle A-2 zusammengefasst.

Tab.A-2: bekannte Mutagenität von Elementen²⁰³

Elemente	Form	Mutagenität /Kanzerogenität	Bemerkungen
Be	Be Be ²⁺	Kanzerogen	Auch Verbindungen
Cd	Cd ⁰ Cd ²⁺	Kanzerogen	Auch Verbindungen
Cr	Cr ³⁺ Cr ⁶⁺	n.m. kanzerogen	Sehr reaktiv
Co	Co ⁰ Co ²⁺	Möglich kanzerogen	
Cu	Cu ¹⁺ Cu ²⁺	Mutagen aber nicht kanzerogen	essential?
Ga	Ga ³⁺	Möglich mutagen	
Au			Sehr geringes Risiko bei Einsatz von Dentallegierungen
In	In ³⁺		

Fe	Fe ²⁺	Mutagen nicht kanzerogen	essential
Ni	Ni ²⁺ Ni ₂ S ₃ NiCl ₂ NiSO ₄	Möglich kanzerogen Kanzerogen Schwach mutagen Schwach mutagen	
Pd	Pd ²⁺	Möglich mutagen	Sehr geringes Risiko bei Einsatz von Dentallegierungen
Pt			Sehr geringes Risiko bei Einsatz von Dentallegierungen
Ag	Ag ¹⁺	Möglich mutagen	
Sn	Sn ²⁺ Sn ⁴⁺	Mutagen aber nicht kanzerogen	
Zn	Zn ²⁺	n.m.	essentiell
Ti	Ti ⁴⁺	Toxisch	Osteoblasten- expression wird unterdrückt [^{273 in 216}]
W			
Mo	Mo ⁶⁺	Beeinflusst metabolische Funktion der Zelle 100ppm	
Hg	Hg ¹⁺ , Hg ²⁺		

Garhammer und Schmalz⁵⁹ führten eine Studie zu Beschwerden von Patienten mit Dentallegierungen durch. Es zeigte sich, dass Gingivitis, Zungenanomalien, Verfärbungen der Gingiva und der Zunge und lichenoiden Reaktionen der Mukosa in derartigen Fällen auftreten. Allerdings konnten nur in 10% der Fälle auch eine Verbindung zu allergischen Reaktionen hergestellt werden.

Kritische Reaktionen in Zellen wie, Toxizität, Allergie, mutagene Veränderung bis hin zum Krebs, können von Metallen nur durch die Bildung von Me-Ionen ausgelöst werden, oder aber auch durch Polarisierung. Me-Ionen müssen nicht zwangsläufig herausgelöst werden, sondern können auch auf der Oberfläche befindliche oxidierte Zustände sein.

Anhang 6: Dissertationen/ Diplom / Praktikumsarbeiten, die mit dem MCS zu tun hatten:

Matthias Haase „Zum Einfluß des thermischen Regimes auf Eigenschaften einer Nichtedelmetall (NEM) – Dentallegierung vom Typ Ni-Cr-Mo-Nb-Fe-Ce“ (TFH Wildau 1993)

Dirk Schewe „Elektrochemische Charakterisierung von Titanoberflächen in Abhängigkeit von verschiedenen Verarbeitungsparametern“ (Charité 1997)

Hanno Manthey „Direkte Elektrochemische Charakterisierung von Laserschweißnähten bei Dentallegierungen“ (Charité 1999)

Marion Meusel „ Elektrochemische Charakterisierung von Amalgamen und einer Galliumlegierungen mit Hilfe des Mini-Cell-Systems“ (Charité 2002)

Bettina Reichel „Die Relevanz der Geräteparameterangaben beim Laserschweißen dentaler Legierungen“ (Charité 2002)

Gunnar Marcus „Vergleich zweier Laserschweißarbeitsplätze für die zahntechnische Anwendung ausgehend von vorgegebenen Geräteparametern“ (Charité 2002)

Lars Pischzik „Untersuchungen zum Einfluß von Art und Größe keramischen Strahlgutes auf den Oberflächenzustand vier ausgewählter metallischer Biomaterialien“ (Charité 2003)

Stefanie Dorrow „Vergleichende Elektrochemische Untersuchung von unterschiedlich miteinander verbundenen Kieferorthopädischen Legierungen“ (Charité 2006)

Anna Carvalho "Electrochemical characterization of pure metals and dental alloys" (Funchal,Portugal, DAAD/Erasmus 2003)

Lucia Nascimento "Electrochemical Characterization of Metallic Biomaterials Pure Metals and Titanium Materials with Surface Modification "(Funchal,Portugal, DAAD/Erasmus 2003),

Miriam Zeddies „Bewertung des elektrochemischen Verhaltens von EM – Dentallegierungen“ (TFH Osnabrück 2006),

Mariana Cardoso "Comparison of classical electrochemical cell with mini cell system for an assessment of electrochemical properties of Cu and Mg" (La Plata,Argentinien, DAAD, 2007),

Dolores Pereda "Electrochemical impedance analysis of Mg and Mg-alloys in BSA containing electrolytes" (La Plata, Argentinien, DAAD, 2007),

Einsatz im Werkstoffkunde - Praktikum seit 1998

Anhang 7: Liste der Abkürzungen

MCS	Mini-Cell-System
BE	Bezugselektrode
RE	Referenzelektrode / Reference electrode
AE	Arbeitselektrode
WE	Working electrode
GE	Gegenelektrode
CE	Counter electrode
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SE	Sekundärelektronen
BE oder BEI	Rückstreuelektroen Back scattered electrons
EM	Edelmetall, ~legierung
NEM	Nichtedelmetall, ~legierung
LD 50	50 % der letalen Dosis eines Stoffes
ICP	Inductive coupled plasma
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
NHE	Normalwasserstoffelektrode
SCE	Saturated Calomel Electrode

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof.Dr.K.-P.Lange für das Vertrauen und die immer währende Unterstützung, wie auch Motivierung diese Arbeit doch zu schreiben, herzlich danken.

Natürlich möchte ich mich bei Frau Schöpf und all den Doktoranden, Studenten, Kollegen und Freunden bedanken, die mit mir zusammengearbeitet, diskutiert und so wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, meiner Frau Evelin für ihre unendliche Geduld und meinen beiden Söhnen, Christian und Tom, die auf sehr unterschiedliche Art und Weise motivierend auf mich eingewirkt haben.

ERKLÄRUNG

§ 4 Abs. 3 (k) der HabOMed der Charité

Hiermit erkläre ich, dass

- weder früher noch gleichzeitig ein Habilitationsverfahren durchgeführt oder angemeldet wird bzw. wurde,
- welchen Ausgang ein durchgeführtes Habilitationsverfahren hatte,
- die vorgelegte Habilitationsschrift ohne fremde Hilfe verfaßt, die beschriebenen Ergebnisse selbst gewonnen sowie die verwendeten Hilfsmittel, die Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftlern/Wissenschaftlerinnen und mit technischen Hilfskräften sowie die verwendete Literatur vollständig in der Habilitationsschrift angegeben wurden.
- mir die geltende Habilitationsordnung bekannt ist.

.....
Datum

.....
Unterschrift