

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

DISSERTATION

Vergleichende elektrochemische Untersuchungen zur
Korrosionsstabilität dentaler Legierungen an Proben eines
ISO: Round Robin Tests

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

vorgelegt der Medizinischen Fakultät
Charité – Universitätsmedizin Berlin

von

Michael Grundig

aus Potsdam

Gutachter/in: 1. Priv.-Doz. Dr. rer. nat. W.-D. Müller
 2. Prof. Dr. H. F. Kappert
 3. Prof. Dr. J. Geis-Gerstorfer

Datum der Promotion: 23.06.2013

Meinen lieben Eltern

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einleitung	1
2. Literaturübersicht	3
2.1. Legierungen in der Zahnmedizin	3
2.2. Aufbau, Eigenschaften und Struktur von Legierungen	3
2.3. Korrosion	5
2.4. Korrosionsmessung nach ISO 10271	7
2.5. Studien zu ähnlicher Fragestellung	9
3. Aufgaben und Zielstellung	12
4. Material	13
5. Methode	14
5.1. Vorbereitung der Proben für Elektrochemie	14
5.2. MiniCell Elektrochemie	15
5.2.1. Aufbau des Mini-Cell-Systems	15
5.2.2. Zyklische Voltametrie	16
5.2.3. Formeln zur Berechnung der Korrosionsgeschwindigkeit	19
5.2.4. Impedanzspektroskopie	20
5.3. Rasterelektronenmikroskopie und EDX	22
5.4. Rauheit	22
6. Ergebnisse	23
6.1. Zyklische Voltametrie	24
6.1.1. Bio Herador N	25
6.1.2. Gaudent S	27
6.1.3. Olympia	28
6.1.4. Kin Palla	30
6.1.5. Wirobond LFC	31
6.1.6. Austauschstromdichte, Nullstrompotential und Polarisationswiderstand	32

6.2.	Impedanzspektroskopie	34
6.2.1.	Bio Herador N	35
6.2.2.	Gaudent S	37
6.2.3.	Olympia	39
6.2.4.	Kin Palla	41
6.2.5.	Wirobond LFC	43
6.3.	REM und EDX	45
6.3.1.	Bio Herador N	46
6.3.2.	Gaudent S	47
6.3.3.	Olympia	48
6.3.4.	Kin Palla	49
6.3.5.	Wirobond LFC	50
6.4.	Rauheit	52
7.	Diskussion	55
7.1.	Diskussion der eigenen Daten	55
7.2.	zyklische Voltammetrie	57
7.3.	Impedanzspektroskopie	63
7.4.	Vergleich der eigenen Ergebnisse und mit der Literatur	66
7.5.	Kritische Wertung im Hinblick auf ISO 10271	69
7.6.	Schlussfolgerung	72
8.	Zusammenfassung	74
9.	Literaturverzeichnis	75
10.	Anhang	79

Abbildungsverzeichnis

Seite

1:	Möglichkeiten der Datenerhebung im Rahmen der Norm ISO 10271	8
2:	Rasterung der Probenoberfläche und Zuordnung der Messflecken	14
3:	Schema zum Versuchsaufbau der Mini-Cell Elektrochemie	15
4:	Schema zur grafischen Interpretation und Auswertung der zyklischen Voltammetrie	17
5:	Schema zur Methodik der Impedanzspektroskopie am Nullstrompotential bzw. Korrosionspotential	21
6:	Rasterung mit Messfeldern für die zyklische Voltammetrie	23
7:	Messkurven zyklische Voltammetrie von Bio Herador	26
8:	Messkurven zyklische Voltammetrie von Gaudent	27
9:	Messkurven zyklische Voltammetrie von Olympia	29
10:	Messkurven zyklische Voltammetrie von Kin Palla	30
11:	Messkurven zyklische Voltammetrie von Wirobond	31
12:	Boxplots zu Austauschstromdichte (I_0) und Nullstrompotential (E_0) ermittelt aus den Messkurven von Durchlauf 1 und 2	32
13:	Boxplots zum Polarisationswiderstand (R_p)	33
14:	Rasterung mit Messfeldern für die Impedanzspetrokopie	34
15:	Impedanzspektren von Bio Herador	35
16:	Ersatzschaltbild von Bio Herador	36
17:	Impedanzspektren von Gaudent	37
18:	Ersatzschaltbilder von Gaudent	38
19:	Impedanzspektren von Olympia	39
20:	Ersatzschaltbild von Olympia	40
21:	Impedanzspektren von Kin Palla	41
22:	Ersatzschaltbild von Kin Palla	42
23:	Impedanzspektren von Wirobond	43
24:	Ersatzschaltbilder von Wirobond	44
25:	Schema zu den REM Aufnahmen der Messflecken vor und nach elektrochemischer Korrosion	45
26:	REM Aufnahmen von Bio Herador Probe 1 Messfleck 18	46
27:	Zusammensetzung Bio Herador	46
28:	REM Aufnahmen von Gaudent Probe 1 Messfleck 33	47
29:	Zusammensetzung Gaudent	47

30:	REM Aufnahmen von Olympia Probe 1 Messfleck 3	48
31:	Zusammensetzung Olympia	48
32:	REM Aufnahmen von Kin Palla Probe 1 Messfleck 33	49
33:	Zusammensetzung Kin Palla	49
34:	REM Aufnahmen von Wirobond Probe 2 Messfleck 3	50
35:	Zusammensetzung Wirobond	50
36:	3D Rekonstruktion der Oberfläche von Bio Herador Probe 1 Messfleck 18	52
37:	3D Rekonstruktion der Oberfläche von Gaudent Probe 1 Messfleck 33	53
38:	3D Rekonstruktion der Oberfläche von Olympia Probe 1 Messfleck 3	53
39:	3D Rekonstruktion der Oberfläche von Kin Palla Probe 1 Messfleck 33	54
40:	3D Rekonstruktion der Oberfläche von Wirobond Probe 2 Messfleck 3	54
41:	Einflussgrößen auf das Mischpotential bzw. die Messergebnisse der Untersuchungsmethoden	56
42:	Mittelwertkurven der zyklischen Voltammetrie Durchlauf 1 und 2	61
43:	Mittelwertkurven aller Legierungen nebeneinander	62
44:	Oberfläche und Schaltbildmuster der Impedanzspektroskopie	63
45:	Zuordnung der Schaltbilder aus der Impedanzspektroskopie	66
46:	Boxplots zur Austauschstromdichte und Korrosionsrate	68

Tabellenverzeichnis

Seite

1:	Vor- und Nachteile der Untersuchungsmethoden	9
2:	Übersicht zum Aufbau der vorliegenden Arbeit	12
3:	Zusammensetzung der untersuchten Legierungen in Atomprozent und Massenprozent	13
4:	Ruhepotentiale von Bio Herador vor Impedanzmessung	36
5:	Impedanzdaten von Bio Herador	36
6:	Ruhepotentiale von Gaudent vor Impedanzmessung	38
7:	Impedanzdaten von Gaudent	38
8:	Ruhepotentiale von Olympia vor Impedanzmessung	40
9:	Impedanzdaten von Olympia	40
10:	Ruhepotentiale von Kin Palla vor Impedanzmessung	42
11:	Impedanzdaten von Kin Palla	42
12:	Ruhepotentiale von Wirobond vor Impedanzmessung	44
13:	Impedanzdaten von Wirobond	44
14:	Gegenüberstellung der Daten zur Legierungszusammensetzung	51
15:	Ergebnisse der Rauheitsmessung und Standartabweichung	52
16:	Messdaten Zyklische Voltammetrie Bio Herador	79
17:	Messdaten Zyklische Voltammetrie Olympia	79
18:	Messdaten Zyklische Voltammetrie Gaudent	80
19:	Messdaten Zyklische Voltammetrie Kin Palla	81
20:	Messdaten Zyklische Voltammetrie Wirobond	82

1. Einleitung

Seit jeher besteht das Ziel der zahnärztlichen Tätigkeit in der Sicherung der Funktionsfähigkeit des oro-facialen Systems. Diese Funktionen werden von den natürlichen Zähnen am Besten erfüllt.

Durch Prävention und Zahnerhaltung wird dem Zahnverlust, verursacht durch Karies und Parodontitis, so lange wie möglich entgegengewirkt. Da dies jedoch nicht uneingeschränkt möglich ist, spielt der Ersatz stark zerstörter oder fehlender Zähne eine zentrale Rolle in der Zahnmedizin. Im Gegensatz zu herausnehmbarem Zahnersatz stellt der festsitzende Zahnersatz in Form von Kronen, Brücken und Implantaten eine für den Patienten komfortable und deshalb häufig gewünschte Form der prothetischen Versorgung dar.

Insbesondere Kronen und Brücken, die meist aus metallischen Legierungen in Verbindung mit keramischer Verblendung hergestellt werden, aber auch Teleskop- und Modellgussarbeiten haben dauerhaften Kontakt zur Mundhöhle und sind somit ständig wechselnden Belastungen ausgesetzt. Dazu gehören Temperaturunterschiede (0-75°C), schwankende pH Werte (pH 2-11) und wechselnde Elektrolytkonzentrationen, genauso wie permanente Feuchtigkeit, biologische Umgebung mit Bakterien/Enzymen und Kaukräfte größer als 2000 N.

Zur Zeit gibt es eine Vielzahl von über 1000 unterschiedlichen Legierungen auf dem Markt [25]. Selbst wenn der behandelnde Zahnarzt darauf bedacht ist möglichst gleichartige Legierungen im Patientenmund zu verwenden, kommt es doch häufig vor, dass durch einen Wechsel des Zahnarztes und unterschiedliche Restaurationsformen verschiedenartige Legierungen im Mund zusammentreffen. Dort kann es über einen Elektrolyt (z.B. Speichel oder Blut) zum Kontakt zweier verschiedener Metalle oder Legierungen kommen, dabei geht das unedlere Metall in Lösung [54].

Die Biokompatibilität von Legierungen, also der metallischen Biomaterialien, ist direkt mit deren Korrosionsstabilität verknüpft. Dabei ist die Korrosion eines metallischen Werkstoffes als Redoxreaktion mit der Umgebung definiert und hat langfristig dessen Zerstörung zur Folge [25]. Dies führt im schlimmsten Fall zum Funktionsverlust des Zahnersatzes und zu gesundheitlichen Beeinträchtigungen des Patienten [36,43,54].

Aus diesem Grund hat man schon vor ca. 50 Jahren die Bedeutung der Prüfung von Korrosionseigenschaften dentaler Legierungen erkannt. Zur Beurteilung der Biokompatibilität im klinischen Gebrauch werden Informationen über Quantität und

Zustandsform der Korrosionsprodukte benötigt [43]. Korrosionsuntersuchungen stellen darum eine unabdingbare Voraussetzung dar, um die biologische Verträglichkeit abschätzen zu können [9].

Die DIN ISO 10271 [8] sieht heute sowohl Polarisationsmessungen, als auch den Immersionstest sowie Anlauftests für verfärbungsanfällige Legierungen zur Charakterisierung dieser Eigenschaften an in-vitro Proben vor. Die Bedingungen dieser Tests sind jedoch weit von den realen Applikationsformen der Materialien im Patientenmund entfernt, da die Legierungen nur in Form genormter Prüfkörper untersucht werden. Da die Legierungseigenschaften jedoch durch Verarbeitung der Werkstoffe verändert werden können, ist es notwendig, Untersuchungsmethoden zu finden mit deren Hilfe Korrosionstests auch an Kronen und Brücken, beziehungsweise an realen im Mund einsetzbaren Versorgungsgestaltungen durchführbar werden.

2. Literaturübersicht

2.1. Legierungen in der Zahnmedizin

Mit Ausnahme von Titan und Galvanogold werden reine Metalle in der Zahnheilkunde nicht verwendet, da die mechanischen Anforderungen von ihnen nur schlecht erfüllt werden. Die Vielfalt der auf dem Markt verfügbaren Dentallegierungen erklärt sich aus den speziellen Anforderungen, die an Materialien für Zahnersatz entsprechend dem jeweiligen Anwendungszweck gestellt werden müssen [9], aber auch aus dem Wettbewerb der verschiedenen Unternehmen. Unterschieden wird primär in Edelmetall- (EM) und Nichtelegierungen (NEM). Edelmetalllegierungen für die Anwendung in der Zahnheilkunde bestehen im Wesentlichen aus Gold, Palladium, oder Silber mit weiteren Komponenten, wie Platinmetalle, Kupfer, Zink, Zinn, Indium oder Gallium, und gelegentlich kleineren Zusätzen auch anderer Metalle, zum Beispiel Eisen, Mangan, Tantal, Titan, Wolfram. Sie zeichnen sich durch eine hohe Korrosionsresistenz und somit sehr gute Biokompatibilität aus.

NEM-Legierungen können in Kobalt-, Nickel-, Eisen- und Titan-Legierungen unterteilt werden. CoCr- und NiCr-Legierungen werden aus werkstoffkundlicher Sicht gegenüber den Edelmetalllegierungen durch ihren höheren Elastizitätsmodul und ihre höhere Warmfestigkeit als vorteilhaft angesehen. Dadurch eignen sie sich gut für grazile Arbeiten mit Verblendung, sowie weitspannige Brückenkonstruktionen. Andererseits gelten NEM-Legierungen als schwer verarbeitbar und sind hinsichtlich ihrer Biokompatibilität kritisch zu betrachten. Ihre Korrosionsbeständigkeit erhalten sie durch Ausbildung einer Passivschicht, eine an der Legierungsoberfläche befindliche Schicht aus Oxiden und Hydroxiden.

2.2. Aufbau, Eigenschaften und Struktur von Legierungen

„Die Anforderungen an die Werkstoffe erfordern die Mischung von verschiedenen Elementen. Dadurch entstehen Legierungen, deren Eigenschaften sich mit dem prozentualen Anteil der Komponenten ändern, sich aber nicht einfach aus der Summe der Eigenschaften der beteiligten Komponenten ergeben. Sie werden bestimmt durch die Gleichgewichtsverhältnisse in dem jeweiligen Legierungssystem“ [9]. So können Eigenschaften wie Korrosionsstabilität, Festigkeit und Elastizität, aber auch die Farbe

im Falle von EM-Legierungen beeinflusst bzw. eingestellt werden. Letztlich sind aber auch die Härte und Verarbeitbarkeit zu beachten.

Von besonderem Interesse in der Zahnmedizin ist die Korrosionsstabilität eines metallischen Körpers, sie wird wesentlich bestimmt durch dessen Oxidationsfreudigkeit, d.h. die Bereitschaft Elektronen abzugeben. Diese hängt von dem Redoxpotential ab. Es ist nicht direkt messbar, lässt sich aber als Spannungsdifferenz zwischen dem Metall und einer Bezugselektrode bestimmen [9]. Entsprechend sind die Elemente in der elektrochemischen Spannungsreihe gegenüber der Normal-Wasserstoff-Elektrode geordnet (Normalpotential). Bezugspunkt bildet hier die Fähigkeit im Kontakt mit H^+ Ionen (Protonen), diese zu H_2 zu reduzieren (Wasserstoffkorrosion). Daraus ergibt sich die Unterscheidung in edle Elemente mit positivem Redoxpotential ($>0V$) und unedle Elemente mit negativem Redoxpotential ($<0V$). „Doch für die Korrosionsbeständigkeit der Dentallegierungen im Mund sind nicht die Normalpotentiale von Bedeutung, sondern die Korrosionspotentiale, die den Bedingungen in der Praxis entsprechen. Korrosionspotentiale sind Potentiale, die Metalle oder Legierungen in Lösungen annehmen, die frei von den Ionen ihrer Salze sind, zum Beispiel in dem Elektrolyt Speichel“ [6].

Bei Legierungen wird die Höhe der Korrosionsrate im Wesentlichen von der chemischen Zusammensetzung und dem Gefüge der jeweiligen Legierung bestimmt. Entscheidend für die Korrosion von NEM-Legierungen sind auch die Eigenschaften der Passivschicht [9]. Eine solche Schicht entsteht unter Einfluss des Luftsauerstoffs, ihre Ausbildung wird maßgeblich durch die Zugabe von Chrom (mindestens 25% in Co-Legierungen, mindestens 16% in Ni-Legierungen) und Molybdän erreicht. Passivschichten sind sehr dünn (bis 10 nm) und besitzen eine hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber korrosiven Angriffen. Eine effektive Passivschicht muss in ihrer Barriere-Funktion den Durchtritt von Metallbestandteilen in das biologische System möglichst unterbinden, da bereits geringe Mengen heraus gelöster Korrosionsprodukte lokale Gewebereaktionen hervorrufen können [10].

2.3. Korrosion

Korrosion ist die Redoxreaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung, woraus immer eine Beschädigung bzw. Zerstörung des Werkstoffes resultiert [13]. Korrosive Prozesse stellen eine Kopplung von kathodischen, Elektronen liefernden, und anodischen, Elektronen verbrauchenden Prozessen dar. Dabei wirkt der unedlere Teil als Anode und wird aufgelöst, der edlere Teil reagiert als Kathode und versprödet. Die Ursache der Korrosion liegt in dem Bestreben der Metalle (mit Ausnahme der Edelmetalle), wieder aus dem metallischen in den für sie stabilen Zustand chemischer Verbindungen (meist als Oxide und Sulfide) zurückzukehren [6]. „Die anodische Reaktion beschreibt die Oxidation des Basismaterials (Legierung) unter Bildung von Metallionen, die, sofern sie den Volumenverband verlassen, als positiv geladene Ionen an der Oberfläche verbleiben. Solange das Gleichgewicht an der Grenzfläche zwischen Volumenmaterial und adsorbierten Metall-Ionen nicht gestört wird, kommt dieser Prozess mit Erreichen des Gleichgewichtes zum Stillstand. Korrosion tritt erst dann ein, wenn das in der anodischen Reaktion eingestellte Gleichgewicht beeinflusst wird. Das kann durch Entzug von Elektronen, aber auch durch Bildung von chemischen Verbindungen mit den Metall-Ionen erfolgen“ [25]. Verschiedene interne und externe Faktoren können diesen Prozess beeinflussen. Dazu gehören die Art und Zusammensetzung der Legierung sowie deren Gefüge, die Verarbeitung (überhitzt, verformt, gelötet, geschweißt), die Umgebungstemperatur, die Zusammensetzung des Elektrolyten und der Zustand der Oberfläche (rau, poliert, beschichtet). Eine wesentliche Rolle spielen beispielsweise Chlorid-Ionen, die im Speichel mit 600-700 mg/l reichlich vorhanden sind [14]. Als Grundregel gilt, dass an allen Legierungen/Metallen Korrosionsprozesse stattfinden, sobald sie mit dem Mundmilieu (Körperflüssigkeiten) in Verbindung gebracht werden [15].

In der Natur gibt es unterschiedliche Korrosionsarten. Biologische Korrosion wird hervorgerufen durch Bakterien, Pilze und Algen, welche in Form eines Biofilmes die Oberflächen von Metallen besiedeln können. Unter der Oberfläche dieser Biofilme können saure Stoffwechselprodukte den Werkstoff angreifen.

Bei der elektrochemischen Korrosion kommt es auf Grund von Potentialunterschieden zur Ausbildung von Korrosionselementen zwischen Anode und Kathode. Dies kann durch den Kontakt zweier Metalle mit unterschiedlichen Potentialen in Form eines galvanischen Elements geschehen, eine Situation, die in der Mundhöhle durch

verschiedenartige metallische Restaurationsarten häufig vorkommt. Dabei spielt der Speichel als Ionen leitender Elektrolyt eine entscheidende Rolle.

Ebenso können herstellungsbedingte Veränderungen in der Zusammensetzung des metallischen Gefüges von Legierungen, beziehungsweise inhomogene Kristallite, zur Lochfraßkorrosion führen. Hierbei wirkt ein Gefügebestandteil innerhalb der Legierung als Kathode, der andere löst sich anodisch auf. Da die Lochfraß- (auch Selektive-) korrosion im Korngrößenbereich auftritt ist sie mit bloßem Auge nicht erkennbar und somit besonders gefährlich.

An Federrändern und Spalten, insbesondere bei Passungenauigkeiten, können sich Belüftungselemente bilden. Bei dieser Form des Konzentrationselements wird die Metalloberfläche von Elektrolyt mit lokal unterschiedlicher Konzentration beziehungsweise unterschiedlichem Sauerstoffgehalt benetzt, wodurch Spaltkorrosion ausgelöst wird. Diese besonders aggressive Form ist in der Zahnheilkunde von großer Bedeutung, da Spaltbedingungen häufig auftreten.

Im Falle von Edelmetalllegierungen ist auch das Anlaufverhalten zu berücksichtigen, welches auf die Bildung von Oxiden und Sulfiden von Bestandteilen edler Legierungen, insbesondere im Falle von silber- und kupferhaltigen Legierungen, zurückzuführen ist [25].

So vielfältig die Korrosionsformen auch sind, ist dennoch die Korrosionsgeschwindigkeit ausschlaggebend für das Ausmaß der Korrosionserscheinungen. Die Korrosionsgeschwindigkeit leitet sich über die Korrosionstiefe aus dem Ohmschen Gesetz ab.

$$I = \frac{U}{R} \quad (1)$$

$$I_{\text{corr}} = \frac{\delta E}{R_p} \quad (2)$$

<p>I = Stromstärke U = Spannung R = Widerstand I_{corr} = Korrosionsstrom δE = Potentialdifferenz R_p = Reaktionswiderstand</p>

Der Reaktionswiderstand ist während der Korrosion abhängig von der Bildung von Deckschichten aus den Korrosionsprodukten. Der Widerstand kann dabei so groß sein, dass der Vorgang zum Stillstand kommt [6].

Die durch Korrosion verursachte Freisetzung von Metallbestandteilen, welche dann als Metall-Protein-, oder Metall-Zell-Komplexverbindungen biologische Schädigungen hervorrufen, kann zu Unverträglichkeitsreaktionen und Allergien führen [53]. Die durch

Abgabe von Metallionen verursachten allergischen Reaktionen sind aus zwei Gesichtspunkten bedeutsam. Ein Patient der bereits sensibilisiert ist, kann Reaktionen zeigen, während ein nicht sensibilisierter Patient möglicherweise erst sensibilisiert wird [15]. „Weiterhin ist davon auszugehen, dass über kurz oder lang ein Materialverlust auftritt. Dieser kann sich durch Verfärbung, aber auch durch eine Aufrauung der Oberfläche bemerkbar machen. Neben dem Verlust an Integrität kann dies auch die Plaqueakkumulation fördern, welche wiederum zu einer Verstärkung der Korrosion als Folge der Absenkung des pH Wertes im Kontaktbereich Plaque – Metall – Oberfläche führen kann“ [25]. Eine intensive Betrachtung der an der Werkstoffoberfläche ablaufenden Prozesse ist demnach dringend erforderlich.

2.4. Korrosionsmessung nach ISO 10271

Die ISO Norm 10271 zur Charakterisierung des Korrosionsverhaltens dentaler Legierungen sieht derzeit zwei Untersuchungsverfahren vor, welche unabhängig voneinander, aber auch ergänzend zueinander durchgeführt werden können: Zum einen den Immersionstest, sowie die Aufnahme elektrochemischer Polarisationskurven. Die Proben werden vorher analog zur Verarbeitung in der Zahntechnik einmal vergossen, einem simulierten Keramikbrand unterzogen und poliert.

Beim Immersionstest werden die Prüfkörper über 42 Tage bei 37°C in eine Immersionslösung (0,1m NaCl/0,1m Milchsäure) mit einem pH-Wert von 2,3 getaucht. Die Immersionslösung wird nach 1, 4, 7, 14, 21, 28 und 35 Tagen gegen frische Lösung ausgetauscht. Nach 42 Tagen erfolgt die Ermittlung der Massedifferenz der Probekörper durch einfaches Wiegen vor und nach der Lagerung. Die entnommenen Korrosionslösungen werden mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) analysiert, um so Informationen über die Art und Menge der in Lösung gegangenen korrodierten Elemente zu erhalten (Abb. 1). Durch dieses Verfahren kann man einen Einblick in das zeitabhängige Korrosionsverhalten der Legierungen gewinnen.

Bei der potentiodynamischen Polarisation wird an die zu untersuchende Legierung ein elektrisches Potential angelegt, langsam erhöht und der an der Legierungsoberfläche durch chemische Reaktionen umgesetzte Strom gemessen. Aus den resultierenden Strom-Spannungs-Kurven können legierungsspezifische Parameter wie Ruhepotential,

Nullstrompotential, Polarisationswiderstand, Durchbruchpotential, usw. entnommen werden, welche direkte Rückschlüsse auf das Korrosionsverhalten der Probe erlauben.

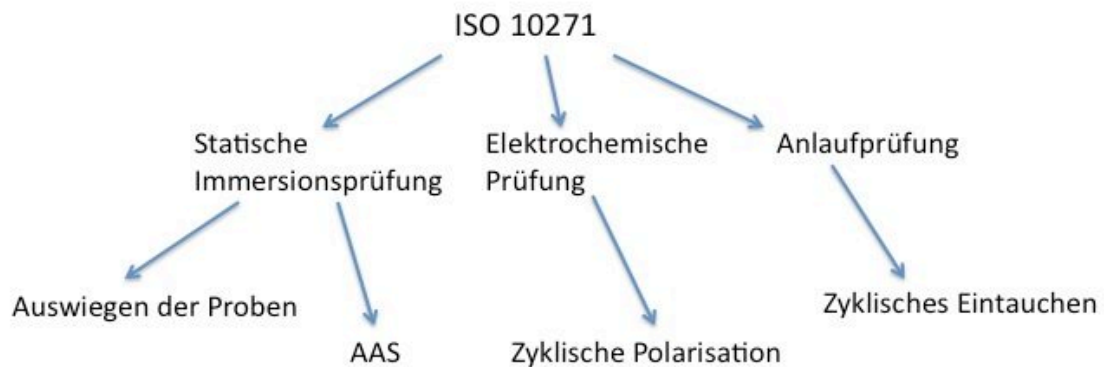


Abbildung 1: Möglichkeiten der Datenerhebung im Rahmen der Norm ISO 10271

Sowohl der statische Immersionstest, als auch elektrochemische Potentialmessungen haben Vor- und Nachteile (Tabelle 1). Der Immersionstest ist einfach in der Handhabung, allerdings wird nicht berücksichtigt, dass die Korrosionsprodukte nicht zwangsläufig gelöst im Untersuchungsmedium vorliegen, sondern teils fest an der Oberfläche der Probekörper haften. Diese Produkte müssten dann sorgfältig von dieser Oberfläche abgelöst werden, um den tatsächlich eingetretenen Gewichtsverlust korrekt zu bestimmen [25]. Nachteile des Immersionstests sind weiterhin die lange Dauer der Versuche, sowie die Notwendigkeit separate, großflächige Proben anfertigen zu müssen [25].

Elektrochemische Messungen sind ebenfalls einfach zu handhaben. Die richtige Interpretation der Ergebnisse und der Vergleich mit der Literatur sind jedoch schwierig, da sehr unterschiedliche Protokolle genutzt werden. Diese unterscheiden sich in der Wahl der Probenvorbereitung, der Messparameter, sowie des Elektrolyten. In klassischen Korrosionsmesszellen werden außerdem, wie beim Immersionstest, spezielle Probekörper von 1 cm² Arbeitsfläche benötigt, welche in Form und Verarbeitung weit entfernt von den im Patientenmund eingesetzten Versorgung sind. Die Vorzüge elektrochemischer Messungen sind hingegen vielfältig: Neben der direkten Bewertung der Korrosionsstabilität und des aktiv-passiv-Verhaltens, ermöglicht dieses Verfahren die Beurteilung der Stabilität und Leitfähigkeit der Oxidschicht, sowie die Berechnung der Korrosionsgeschwindigkeit. An Hand von zyklischen I vs. E Kurven ist

die Beurteilung der Lochfraßanfälligkeit und des Repassivierungsverhaltens möglich [25].

Tabelle 1: Vor- und Nachteile der Untersuchungsmethoden

	Immersionstest	Elektrochemie
Vorteile	- einfache Handhabung	- einfache Handhabung - direkte Korrosionsbewertung - Beurteilung der Passivschicht - Beurteilung des Aktiv-Passiv-Verhaltens
Nachteile	- spezielle Probenkörper - lange Versuchsdauer - fest haftende Produkte nicht berücksichtigt	- Interpretation schwierig - spezielle Probenkörper

2.5. Studien zu ähnlicher Fragestellung

Schon 1981 konnten Vaidyanathan et al. mit Hilfe der anodischen Polarisation und des Immersionstests an 16 Edelmetalllegierungen zeigen, dass solche mit hohem Silber- und Kupfergehalt mehr zu Korrosion und Verfärbung neigen, als hochgoldhaltige, bzw. Platin- und Palladiumlegierungen [40]. Geis-Gerstorfer und Weber untersuchten 1987 das Korrosionsverhalten vier verschiedener Nickel-Chrom Legierungen in unterschiedlichen Elektrolyten mittels Immersionstest und Elektrochemie [16]. Dabei wurden Korrosionspotentialbestimmungen über sechs Tage sowie potentiodynamische Polarisationsmessungen durchgeführt. Die Ergebnisse liefern detaillierte Einblicke in das Korrosionsverhalten dieser Legierungen. Brauner et al. untersuchten 1989 elektrochemisch 45 verschiedene Palladiumlegierungen, welche anhand der Ergebnisse in drei Gruppen unterteilt wurden [5]. Legierungen der Gruppe 1 sind sehr korrosionsresistent, Legierungen der Gruppe 3 zeigen hingegen ausgeprägte Korrosionspeaks in der Polarisationskurve. Gruppe 2 wird dazwischen angesiedelt. In Arbeiten von Holland et al. wurde 1991 die Praktikabilität und Reproduzierbarkeit potentiodynamischer Messungen untersucht [17,18]. Anhand von 18 Dentallegierungen konnte die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse nachgewiesen werden, wie auch der Zusammenhang zu edlen Komponenten, Passivschichten und der Einfluss unterschiedlicher Elektrolyte. Die Studien belegen, dass elektrochemische Methoden

sehr detaillierte Rückschlüsse auf das Korrosionsverhalten zulassen, insbesondere bei Lochfraßkorrosion, und somit gut geeignet sind für die Bewertung dentaler Legierungen. Schwickerath schrieb 1998, das auch mit der potentiodynamischen Polarisation das Korrosionsverhalten in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Immersionstests bestimmt werden kann. Für die klinische Beurteilung der Verträglichkeit einer Legierung sind die Werte der Freisetzungsraten der einzelnen Metalle im Immersionstest jedoch aussagekräftiger, als die Ergebnisse elektrochemischer Versuche [36]. Mit Hilfe der Elektrochemie haben Kaneko et al. im Jahr 2000 den Einfluss der Oberflächenbearbeitung von EM- und NEM-Legierungen untersucht [21]. Polarisationswiderstand und potentiodynamisches Polarisationsverhalten zeigen, dass sich die Resistenz gegenüber Korrosion von reinem Sandstrahlen zu Hochglanzpolitur verbessert. Der Einfluss der Oberflächenbearbeitung auf die Messwerte war bei NEM-Legierungen größer als bei EM-Legierungen. Al-Hity et al. haben 2007 acht dentale Legierungen sowohl mit dem Immersionstest, als auch elektrochemisch untersucht und anschließend den Zusammenhang zwischen herausgelösten Elementen (Immersionstest) und dem Polarisationswiderstand (Elektrochemie) geprüft [1]. Beide Versuchsreihen wurden mit angesäuertem Speichelersatzstoff (pH 2,3) als Elektrolyt durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass bei Legierungen mit hohem Polarisationswiderstand (R_p) weniger Elemente in Lösung gehen, als bei solchen mit niedrigem R_p . Die Versuche wurden jedoch jeweils nur einmal durchgeführt und weder der Immersionstest, noch die elektrochemischen Versuche wurden auf ihre Reproduzierbarkeit hin verglichen. Im selben Jahr haben Manaranche und Hornberger 37 Dentallegierungen, sowie 7 reine Metalle nach ISO 10271 Vorgabe untersucht und anhand der Polarisationskurven festgestellt, dass sich hochgoldhaltige Legierungen ähnlich verhalten wie reines Gold [24]. Gleiches gilt für Palladium und Palladium-Basis Legierungen, welche insgesamt aber korrosionsresistenter sind als Gold. Während der chemischen Korrosionstests wurden hauptsächlich unedle Elemente herausgelöst, Ni-Cr-Legierungen zeigten den stärksten Verlust durch Korrosion. Insgesamt war die elektrochemische Korrosion aggressiver als die chemische Korrosion. Je höher der Gehalt an edlen Metallen, desto korrosionsresistenter waren die Legierungen. Anhand dieser Ergebnisse wurde eine neue Klassifikation für dentale Legierungen erstellt, mit 5 Klassen für elektrochemische, und 3 Klassen für chemische Korrosion. Klasse 1 enthält jeweils die korrosionsresistentesten Legierungen, Klassen 5 bzw. 3 enthält Legierungen, welche

nicht empfehlenswert für den Einsatz am Patienten sind. Viennot et al. kamen in einer Veröffentlichung von 2005 nach elektrochemischen Messungen an Co-Cr- und Palladium-Legierungen mit anschließender elektronenmikroskopischer Betrachtung der Proben zu dem Ergebnis, dass Co-Cr-Legierungen, trotz niedrigerem Korrosionspotential, ähnlich hohe Polarisationswiderstände und niedrige Korrosionswerte wie Palladium-Legierungen aufweisen. Alle untersuchten Legierungen waren sehr korrosionsresistent [41]. Luft et al. untersuchten 2009 verschiedene metallische Bracket-Systeme nach den ISO 10271 Richtlinien sowohl per Immersionstest, als auch elektrochemisch mit anschließender Elektronenmikroskopie [23]. Alle Systeme zeigten im elektrochemischen Versuch Spuren von Korrosion. Im Immersionsversuch konnten nur minimale Korrosionszeichen gefunden werden und die Menge an freigesetzten Ionen lag deutlich unterhalb schädlicher Konzentrationen. Geis-Gerstorfer schrieb im Jahr 2005 in einem Artikel über Korrosionsprüfung, dass auf Grund der Komplexität der Geschehnisse in der Mundhöhle eine Vielzahl von Situationen von den Normprüfungen nicht abgedeckt wird und somit ein über die Normprüfungen hinausgehender Bedarf an ergänzenden Untersuchungen zu den Korrosionsprozessen im Mund besteht. Dies ist um so bedeutender, da im klinischen Alltag immer wieder Unverträglichkeitsreaktionen beobachtet werden [15].

Müller et al. haben erstmals elektrochemische Messungen an dentalen Werkstoffen mit dem Mini-Cell System durchgeführt und herausgefunden, dass die Ergebnisse sowohl gut reproduzierbar, als auch vergleichbar mit denen klassischer elektrochemischer Messmethoden sind, jedoch einen besseren Einblick in das Korrosionsverhalten geben [26,28-31]. Sie haben verschiedene Cobalt-Basis-Legierungen in unterschiedlichen Elektrolyten mit Hilfe des Mini-Cell Systems untersucht [32]. Es konnte gezeigt werden, dass diese Methode sowohl für den qualitativen Vergleich der Legierungen, als auch für die elektrochemische Charakterisierung einzelner Legierungen geeignet ist und hilfreich für das Verständnis der Bedeutung einzelner Elemente im elektrochemischen Verhalten von Legierungen sein kann. Ebenso ist es mit diesem System möglich, die Qualität sehr kleiner Flächen, wie z.B. Schweißverbindungen an Klammerdrähten, zu untersuchen [27].

3. Aufgaben und Zielstellung

Mit dem Mini-Cell System (MCS) liegt eine elektrochemische Messzelle vor, mit deren Hilfe Korrosionsmessungen in kurzer Zeit an realen Prüfkörpern, identisch mit den im Mund eingesetzten prothetischen Versorgung, durchgeführt werden können. Somit ist es möglich, verlässlichere Daten über die Biokompatibilität dieser Werkstoffe zu erhalten, als es bisher mit Untersuchungen nach ISO-Norm der Fall war. Um diese Annahme zu bestätigen sollen Proben mit Hilfe des Mini-Cell Systems umfangreichen elektrochemischen Messungen unterzogen und die Ergebnisse mit Daten aus der Literatur verglichen werden.

Es sollen Zusammenhänge, aber auch die jeweiligen Vor- und Nachteile, sowie die Reproduzierbarkeit herausgearbeitet werden.

Zum besseren Verständnis der Korrosionsprozesse werden ergänzend im Rasterelektronenmikroskop mit Hilfe der Röntgenanalyse (EDX) die Legierungszusammensetzung vor und nach den elektrochemischen Korrosionsversuchen ermittelt. Ziel ist es, die Möglichkeiten der lokalen elektrochemischen Beurteilung mit Hilfe des Mini-Cell Systems gegenüber den etablierten ISO Methoden aufzuzeigen, zu bewerten und Protokolle zu finden, welche detaillierte Informationen über oberflächliche Korrosionsprozesse liefern.

Tabelle 2: Übersicht zum Aufbau der vorliegenden Arbeit

Ziel der Arbeit	Gegenüberstellung der verschiedenen Korrosionsmessungen und deren Reproduzierbarkeit
Untersuchte Legierungen	BioHerador N Gaudent S Olympia KinPalla Wirobond LFC
Datengewinn mit MiniCell-System (Elektrochemie)	- <u>Zyklische Voltammetrie</u> - Impedanzspektroskopie
Datengewinn durch weitere Untersuchungen	- REM Aufnahmen der Proben vor und nach Elektrochemie - EDX Elementanalyse der Proben vor und nach Elektrochemie - Rauheitsmessung der Probenoberfläche innerhalb und außerhalb korrodierter Areale

4. Material

Die fünf im Rahmen dieser Untersuchung eingesetzten Legierungen wurden von der Firma Ivoclar® (Liechtenstein) aus deren Bestand für einen ISO Round Robin Test (2006) zur Verfügung gestellt. Die Plättchen wurden für den Immersionstest nach Richtlinien der ISO 10271 vorbereitet, in den Maßen 34,5 x 14,5 x 1 mm³ gegossen und einem keramischen Simulationsbrand unterzogen. Zu Beginn lagen je Legierung zwei Prüfkörper vor, welche im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht wurden.

Die Namen, sowie die Zusammensetzung der Legierungen in at% und wt% sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3: Zusammensetzung der Legierungen in Atomprozent und Massenprozent

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

5. Methode

5.1. Vorbereitung der Proben für Elektrochemie

Die Prüfkörper wurden nach Richtlinien der Norm ISO 10271 vorbehandelt und werden auf einer Seite in mehreren Schritten poliert:

- 10 μm Metallpolierscheibe + Wasser
- 1200er Schleifpapier + Wasser
- Poliervlies + Diamantsuspension 6 μm + Schmiermittel

Danach werden alle Plättchen mit Wasser gründlich ab gespült, um Polierrückstände zu entfernen und anschließend mit Aceton gereinigt. In die so bearbeiteten Oberflächen wird mit Hilfe eines Skalpell jeweils ein Raster von 5 x 13 Feldern (Feldgröße ca. 3 x 3mm) geritzt. In jeweils ein linkes Eckfeld pro Probe wird zur Orientierung ein X geritzt, welches als Ausgangspunkt für das reihenweise Durchzählen und Benennen der Felder dient (Abbildung 2).

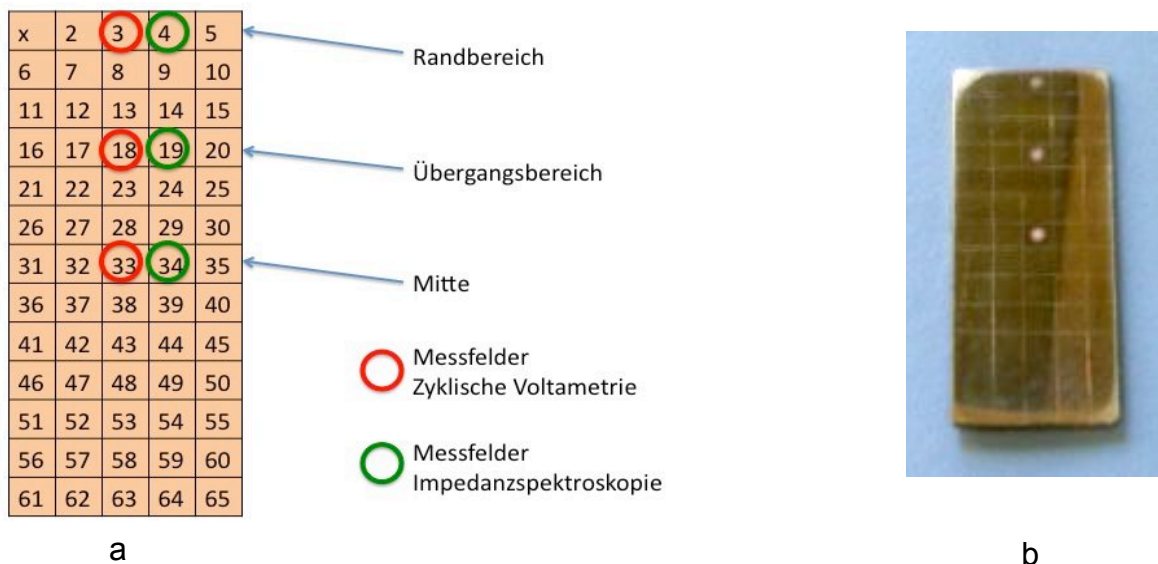


Abbildung 2: Rasterung der Probenoberfläche und Zuordnung der Messflecken

a) schematische Darstellung, b) Fotografie der Probe

5.2. Mini-Cell Elektrochemie

5.2.1. Aufbau des Mini-Cell Systems

Das Mini-Cell System (Fa. Ibendorf, Berlin) ist ein Drei-Elektroden-System bestehend aus der Referenzelektrode (RE), der Gegenelektrode (GE) und der zu untersuchenden Arbeitselektrode (AE). Der Kontakt zwischen den Elektroden wird über den Elektrolyten hergestellt. Es kann eine definierte Potentialeinstellung (E) zwischen AE und RE erfolgen und der sich einstellende Strom (I) zwischen AE und GE bestimmt werden. Das System besteht aus einem Kopf, welcher den Steckkontakt für die RE und GE, sowie beide Elektroden enthält. Als RE wird eine gesättigte Kalomel Elektrode (SCE – saturated calomel electrode) mit einem Standardpotential von $E_0 = +0,241$ V, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode, verwendet. Als GE fungiert ein um die RE gewickelter Platin-Draht. Der Körper der Mini-Cell besteht aus einem zylindrischen Hohlraum, in dem später der Elektrolyt vorgehalten wird und in welchen die beiden Elektroden eingeführt werden. An diesen Hohlraum ist über einen Schlauch eine Spritze befestigt, über welche das Niveau des Elektrolyten gesteuert und ein Auslaufen verhindert werden kann. Am unteren Ende des Körpers befindet sich eine Pipettenspitze, über die der Kontakt zur Arbeitselektrode hergestellt wird. Die definierte Öffnung dieser Spitze von $0,008$ cm² stellt die Größe des Messflecks auf der Arbeitselektrode dar. Durch diese Reduzierung der Messfläche vom klassischen 1 cm² auf $0,008$ cm² kann die Polarisationsgeschwindigkeit deutlich erhöht werden, was zu einer signifikanten Verkürzung der Messzeit führt.

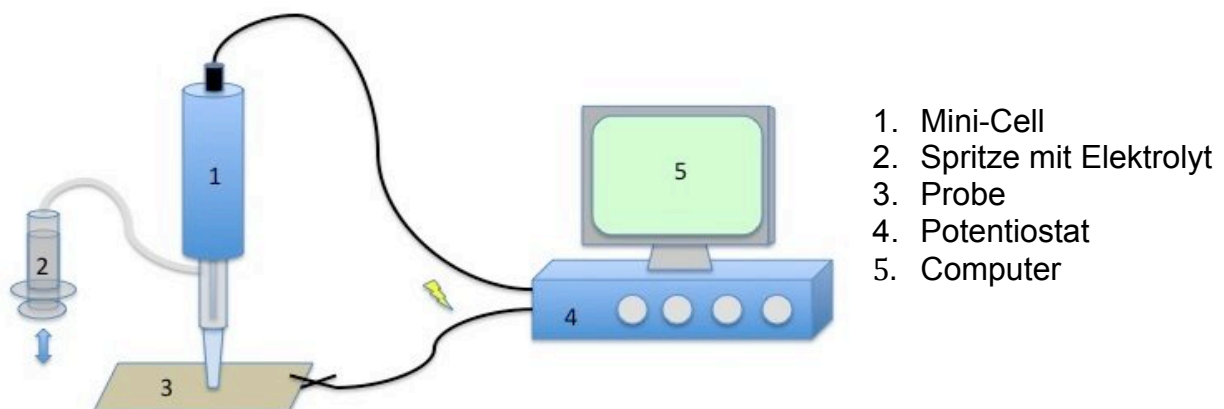


Abbildung 3: Schema zum Versuchsaufbau der Mini-Cell Elektrochemie

5.2.2. Zyklische Voltammetrie

„Die Zyklische Voltammetrie dient der Aufnahme von Strom-Spannungs-Kurven mit Hilfe von elektrochemischen Messzellen. Anhand der Kurven und den Messwerten kann eine quantitative Bewertung der Korrosionsstabilität vorgenommen werden. Der I-E-Kurvenverlauf kann wie in Abbildung 4 zu sehen ist in drei Bereiche unterteilt werden. Der aktive Bereich gibt Auskunft über die freiwillig ablaufenden Reaktionen. Der passive Bereich wird durch die Bildung bzw. Stabilität der Passivschicht bestimmt. Der transpassive Bereich beschreibt den Zustand, wo diese schützende Oxidschicht keine Wirkung mehr zeigt“ [25]. Aus der Lage des Nullstrompotentials (E_0) und dem Anstieg der halblogarithmischen I-E-Kurven im Evans-Diagramm werden Austauschstromdichte (I_0) und Polarisationswiderstand (R_p) bestimmt, sowie die Korrosionsrate (in mm/Jahr) berechnet. Die Korrosionsrate gibt die Geschwindigkeit der anodischen, oxidativen Auflösung der Metalloberfläche im Falle einer Zerstörung der schützenden Passivschicht an, der Polarisationswiderstand hingegen gibt Auskunft über den Widerstand gegenüber dieser Oxidation im Aktivbereich. Ein niedriger Polarisationswiderstand weist auf eine hohe Ladungsübertragung und eine geringe Korrosionsbeständigkeit der Arbeitselektrode hin. Das Nullstrompotential gibt die Lage des Gleichgewichts der Redoxreaktion an, im Falle von NEM-Legierungen entspricht es dem Korrosionspotential (E_{Korr}), im Falle von EM-Legierungen entspricht es dem Gleichgewicht der Wasserstoffreaktion. Anhand des Anstiegs der Kurven im anodischen Drittel kann das Durchbruchpotential (E_d) bestimmt werden, welches ein Maß für die Stabilität der Passivschicht ist. „Nach den Faraday-Gesetzen ist der Korrosionsstrom direkt proportional zur umgesetzten Metallmenge. Eine Legierung kann demnach als korrosionsbeständig gelten, wenn ihre Korrosionsstromdichte möglichst niedrig ist, ihr Korrosionspotential möglichst edel (anodisch) ist und sie einen weit ausgedehnten Passivbereich aufweist. Bei sich passivierenden Legierungen ist ein mit der Zeit ansteigendes Korrosionspotential festzustellen, was unter Anderem auf das Dickenwachstum der Passivschicht zurückgeführt wird“ [9]. Wichtig ist, dass die Beschreibung des Kurvenverlaufs von NEM-Legierungen nicht auf den Kurvenverlauf von EM-Legierungen übertragen werden kann. „Im Falle von EM-Legierungen wird, bedingt durch die sehr niedrige Wasserstoffüberspannung (η_{H_2}), eigentlich kein Korrosionspotential sondern nur ein so genanntes Null-Strom-Potential bestimmt. Die

an dieser Stelle aus dem Polarisationswiderstand ermittelte Austauschstromdichte gibt Auskunft über die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung an der Oberfläche“ [25].

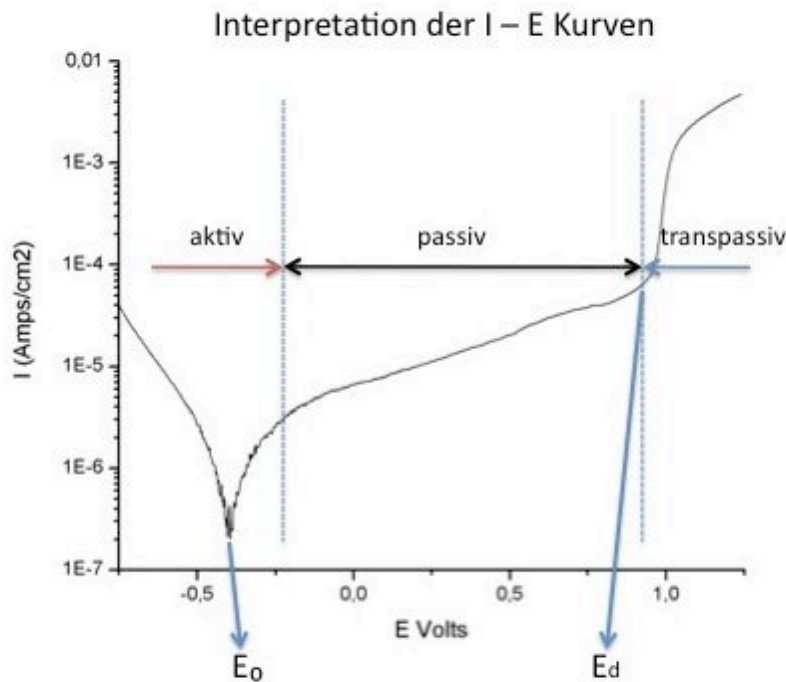


Abbildung 4: Schema zur grafischen Interpretation und Auswertung der zyklischen Voltammetrie

Mit Hilfe dieser Methode sollen reproduzierbare Messergebnisse auf den Oberflächen der Proben generiert werden. Als Messzelle dient das beschriebene Mini-Cell System, welches in eine Halterung eingespannt und auf einem vibrationsarmen Labortisch montiert ist. Der Messspitzen-Durchmesser von $0,008 \text{ cm}^2$ ermöglicht eine Betrachtung von ca. 8×10^{12} Atomen. Dies erlaubt die Beurteilung eines statistisch repräsentativen Querschnitts. Für jede Messung wird der Körper des Mini-Cell Systems mit ca. 5ml Elektrolyt gefüllt. Als Elektrolyt findet in Anlehnung an den Immersionstest ebenfalls eine Lösung mit $0,1 \text{ M NaCl} / 0,1 \text{ M Milchsäure}$ und einem pH-Wert von 2,3 Verwendung. Der Potentiostat (electrochemical Interface SI 1286, Fa. Schlumberger) ist an die Mini-Cell, sowie an einen PC angeschlossen, auf welchem die Software CorrWare 2 (Scribner, USA) zur Aufzeichnung der Messungen installiert ist. Die Proben werden während der Messung in einer individuell angefertigten Silikonschiene gelagert, welche die Probe gegen den Untergrund isoliert und einen stabilen Halt gibt. Je Probe werden drei Messungen, also sechs Messungen pro Legierung, durchgeführt. Für die

Zyklische Voltammetrie werden jeweils die Messfelder 3, 18, und 33 ausgewählt, da diese sowohl Randständige, als auch Zentrale Bereich der Probe repräsentieren. Die Spitze des Mini-Cell Systems wird jeweils zentral in einem Messfeld aufgesetzt, eventuell auslaufender Elektrolyt über die Spritze angesaugt und so über leichten Unterdruck ein stabiler Kontakt zwischen Arbeitselektrode (Probe) und Spitze hergestellt. Durch die flexiblen, federnden Eigenschaften des Silikons kann die Spitze leicht gegen die Arbeitselektrode angedrückt werden, was zu einer Verbesserung des Kontaktes führt. Die zyklische Voltammetriemessung erfolgt in zwei aufeinander folgenden Zyklen je Messfeld bei einer Geschwindigkeit von 10 mV/s in einem Potentialbereich von -1,0 V bis +1,0 V vs. SCE (gesättigte Kalomel Elektrode), was einem Bereich von -0,75 V bis +1,25 V vs. NHE (Normal Wasserstoff Elektrode) entspricht. Zur elektrochemischen Reinigung der Elektroden durch Reduktion von oxidierten Metallionen startet jede zyklische Messung mit einer kathodischen Polarisation (Reinigungsscan) von 0 V bis -1,0 V, welche nicht zur Auswertung herangezogen wird. Die Gesamtdauer einer Messung beträgt ca. 25 Minuten. Der erste Zyklus läuft somit auf einem Probenzustand nach mechanischer Bearbeitung der Oberfläche (Politur) und elektrochemischer Reinigung ab, wogegen der zweite Zyklus auf einer bereits elektrochemisch belasteten Oberfläche abläuft.

Die so gemessenen Strom-Spannungskurvenverläufe werden halblogarithmisch aufgezeichnet, wobei die Stromstärke I (A) auf der Ordinate und die Spannung E (V) auf der Abszisse aufgetragen ist. Für die Interpretation des Korrosionsverhaltens wird hier nur der Kurvenverlauf der anodischen Polarisation genutzt. Alle Messkurven werden als ASCII files gespeichert und können sowohl mit CorrView 2 für Windows (Scribner, USA) als auch mit Origin 7.5 (Additive, USA) entsprechend ausgewertet und verglichen werden. Die Benennung der Dateien erfolgt mit ckp1mf3, ..., cwb2mf33, wobei c für cyclische Voltammetrie steht. Die beiden darauf folgenden Buchstaben stehen für die jeweilige Legierung (kp = Kin Palla, ol = Olympia, bh = Bio Herador, ga = Gaudent, wb = Wirobond). Die Ziffer 1 / 2 steht für die jeweilige Probe, mf3/mf18/mf33 steht für das entsprechende Messfeld. Somit ist jede Datei eindeutig einem Messfeld auf dem Raster der Probe zuzuordnen. Aus den jeweils drei Messkurven je Probe wird eine Mittelwertkurve erstellt und ausgewertet.

5.2.3. Formeln zur Berechnung der Korrosionsgeschwindigkeit

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

$$R_p = \frac{\delta E}{\delta i} [\Omega \text{cm}^2] \quad (3)$$

Mit Hilfe des Faraday'schen Gesetzes ist der Materialverlust bestimmbar.

$$i \times t = zFn \quad (4)$$

$$\frac{\delta n}{\delta t} = \frac{i}{zF} \quad (5)$$

$$n = \frac{m}{M} \quad (6)$$

$$m = \rho \times V \quad (7)$$

i = Strom [A]
 E = Potenzial
 t = Zeit [s]
 z = Anzahl ausgetauschter Elektronen
 F = Faraday Konstante [As/mol]
 n = Objektmenge [mol]
 M = Molmasse [g/l]
 m = Masse [g]
 V = Volumen [cm^3]

Der Masseverlust m [g] bzw. die Korrosionsgeschwindigkeit V_{corr} [mm/Jahr] kann dann durch Kombination der Gleichungen berechnet werden.

$$V_{\text{corr}} = \frac{i \times M}{A \times z \times F \times \rho} = \frac{l_{\text{corr}}}{t} \quad (8)$$

l_{corr} = Korrosionstiefe [cm]
 V_{corr} = Korrosionsgeschwindigkeit [cm / s]
 ρ = Dichte [g / cm^3]
 A = Oberfläche [cm^2]

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.

5.2.4. Impedanzspektroskopie

Der funktionale Zusammenhang zwischen Strom und Spannung ist die Impedanz (Scheinwiderstand).

$$Z = \frac{U}{I} \quad (9)$$

Die Impedanzspektroskopie ist eine sensible, zerstörungsfreie Messtechnik und dient der elektrochemischen Bewertung von Prozessen und Schichten an Werkstoffoberflächen. Um die Möglichkeiten der Mini-Cell Methode zu verdeutlichen, werden zusätzlich Impedanzmessungen durchgeführt und zur Betrachtung der Korrosionsprozesse hinzugezogen. Es gilt zu prüfen, ob die Ergebnisse Informationen liefern, welche zur Interpretation der Korrosionsstabilität genutzt werden können.

Während der Messung wird ausgehend vom Ruhepotential mit einer Störspannung bestimmter Amplitude eine in negativer und positiver Richtung wechselnde Polarisierung vorgenommen. Die Frequenz der Auslenkung wird im Laufe der Messung von 100000 Hz bis zu 0,1 Hz variiert. Zur gemessenen Gesamtimpedanz tragen alle Strukturen und Prozesse an der Grenzfläche zwischen Messobjekt und Gegenelektrode bei. Das sind die Ionenkonzentration des Elektrolyten, Durchtritts- und Diffusionsprozesse, Eigenschaften der elektrochemischen Doppelschicht sowie anderer Schichten. Die Analyse der erhaltenen Spektren erlaubt Rückschlüsse auf Eigenschaften wie Dicke, Wachstum und Homogenität von Deckschichten [3,20]. Zu diesem Zweck können die erhaltenen Diagramme (Bode-, Nyquist-Plot) mit elektrischen Ersatzschaltbildern, bestehend aus Impedanzelementen simuliert werden. Die Bestimmung der Impedanz schließt meist kapazitive und ohmsche, selten auch induktive Eigenschaften einer Oberfläche ein. Als Ohmsche Widerstandselemente treten unter anderem der Elektrolytwiderstand, der Reaktions- und Polarisationswiderstand, der Widerstand der Oxidschicht oder der Porenwiderstand auf. Kapazitive Elemente entstehen durch die spezifische Kapazität der Oxidschicht, die Vergrößerung beziehungsweise Verkleinerung der elektrochemisch aktiven Oberfläche und der elektrischen Doppelschichten.

Die Impedanzmessung erfolgt ebenfalls mit Hilfe des Mini-Cell Systems. Als Potentiostat dient bei diesen Messungen das Gerät Voltalab PGZ 402 analytical Radiometer. Die auf einem angeschlossenen PC installierte Software Voltmaster 4 dient zur Aufzeichnung und Steuerung der Versuchsabläufe. Als Elektrolyt wird

ebenfalls eine Lösung mit 0,1 M NaCl / 0,1 M Milchsäure verwendet. Zu Beginn jeder Messung wird das Ruhepotential als Ausdruck des sich an der Grenzfläche zwischen Arbeitselektrode und Elektrolyt einstellenden Gleichgewichtszustandes am jeweiligen Messfleck über einen Zeitraum von 300 Sekunden bestimmt. Anschließend werden auf jeder Probe drei Messungen bei jeweils 10 mV, 15 mV und 20 mV Amplitude ausgehend vom Ruhepotential auf den Messfeldern 4, 19 und 34 durchgeführt (Abb. 5). Dabei soll geprüft werden, ob die Wahl der Amplitude einen Einfluss auf die Wechselspannung beziehungsweise das Messergebnis hat. Die Dateien werden mit dem Namen der Legierung, der Nummer der Probe (1/2) und der Nummer des Messfelds bezeichnet. Alle Messergebnisse werden in Origin 7.5 pro überführt. Die Auswertung der aufgenommenen Impedanzspektren erfolgt durch ein Fitting der Messwerte mit geeigneten Ersatzschaltbildern. Dies wird mit Hilfe der Software Zview® (Scribner Associates USA) durchgeführt.

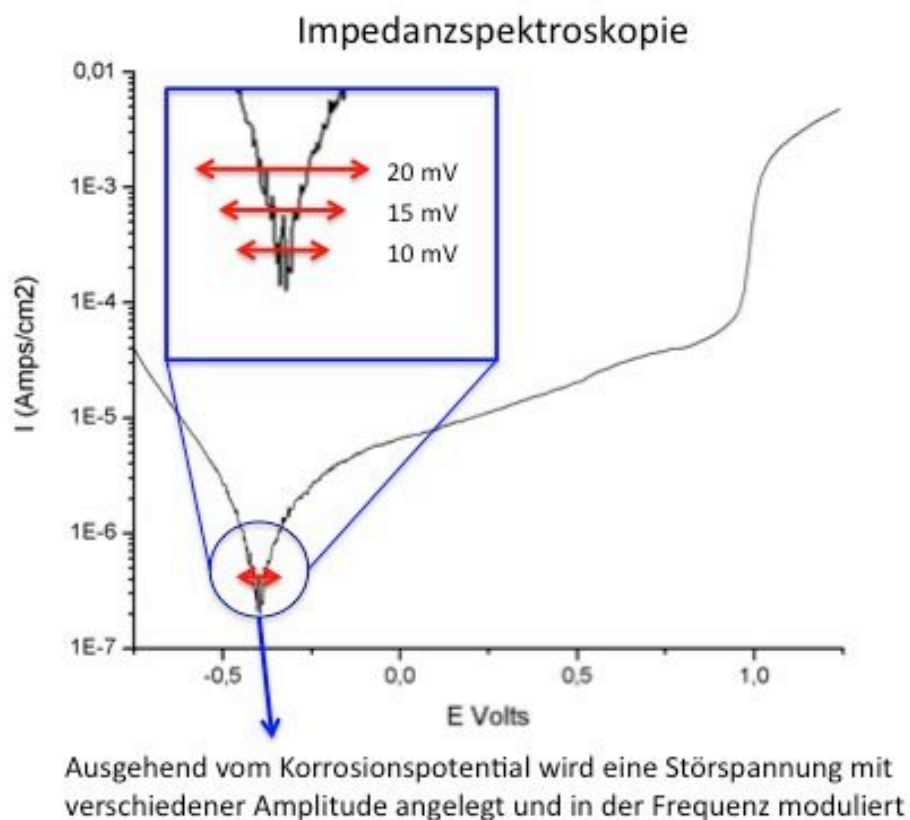


Abbildung 5: Schema zur Methodik der Impedanzspektroskopie am Nullstrompotential bzw. Korrosionspotential

5.3. Rasterelektronenmikroskopie und EDX

Mit dem Rasterelektronenmikroskop (Cam Scan Maxim 2040; Cam Scan Maxim Electron Optics LTD, Cambridge, Großbritannien) werden von jeder Probe auf den Messfeldern der zyklischen Voltammetrie sowohl vor, als auch nach der elektrochemischen Messung Aufnahmen in verschiedenen Vergrößerungen angefertigt. Vor Elektrochemie wird je Feld ein Bild in 50-facher Vergrößerung (gesamtes Messfeld) aufgenommen. Nach den zyklischen Voltammetriemessungen werden Bilder von den nun gut erkennbaren Messflecken innerhalb der Messfelder in 130-facher Vergrößerung (gesamter Messfleck) und in 600-facher Vergrößerung (Ausschnitt im Zentrum des Messflecks) aufgenommen. Die Aufnahmen werden mit Legierung, Probe und Messfeld bezeichnet.

Zeitgleich zu allen REM-Bildern wird mit Hilfe der integrierten energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX, Röntec, Berlin) die im Bildausschnitt befindliche Oberfläche der Proben bei einer Anregung von 20kV und einem Abstand von 35mm zwischen Detektor und Probe auf ihre elementare Zusammensetzung hin untersucht. Die Röntgenspektren werden auf einem angeschlossenen PC mit Hilfe der Analysesoftware Edwin (Röntec, Berlin) erstellt und anschließend mit der Software WinTools (Röntec, Berlin) ausgewertet. Die Bezeichnung der Daten erfolgt in gleicher Weise wie bei den REM-Bildern. Somit sind die Spektren jederzeit dem passenden Bild zuzuordnen.

5.4. Rauheit

Mit Hilfe eines optischen 3D-Oberflächenmesssystems (Infinite Focus, Alicona) werden von ausgesuchten Messflecken dreidimensionale Bilder (ca. 1,0 x 1,4 mm Fläche) erstellt und die Flächen vermessen. Bei diesen 3D Bildern wird die vertikale Achse erhöht dargestellt, um die Rauheitsunterschiede zwischen Messfleck und Umgebung optisch zu verdeutlichen. Es wird jeweils eine Rauheitsmessung auf einer Geraden entlang des Durchmessers des Messflecks durchgeführt. Zum Vergleich werden auch auf nicht korrodierten Bereichen außerhalb des Messflecks Rauheitsmessungen entlang einer Geraden gleicher Länge angefertigt.

6. Ergebnisse

Im folgenden Abschnitt werden die Kurvenverläufe und Messdaten aus der zyklischen Voltammetrie und der Impedanzspektroskopie betrachtet. Danach werden die Daten aus der Röntgenanalyse gemeinsam mit den zugehörigen Elektronenmikroskopischen Bildern der einzelnen Messflecken besprochen und im Anschluss die Bilder und Messwerte zur Oberflächenrauheit.

Die Auswahl der Messfelder richtet sich nach ihrer Lage bezüglich zum Probenrand. Durch den Abstand von jeweils zwei Reihen zueinander repräsentieren die gewählten Messfelder somit sowohl randständige als auch mittlere Bereiche der Probe. (Abbildung 6a) Nach der Messung der zyklischen Voltammetrie sind innerhalb der Messfelder an der Kontaktfläche zur Mini-Cell Korrosionsstellen erkennbar, welche im Folgenden als Messflecken bezeichnet werden (Abbildung 6b).

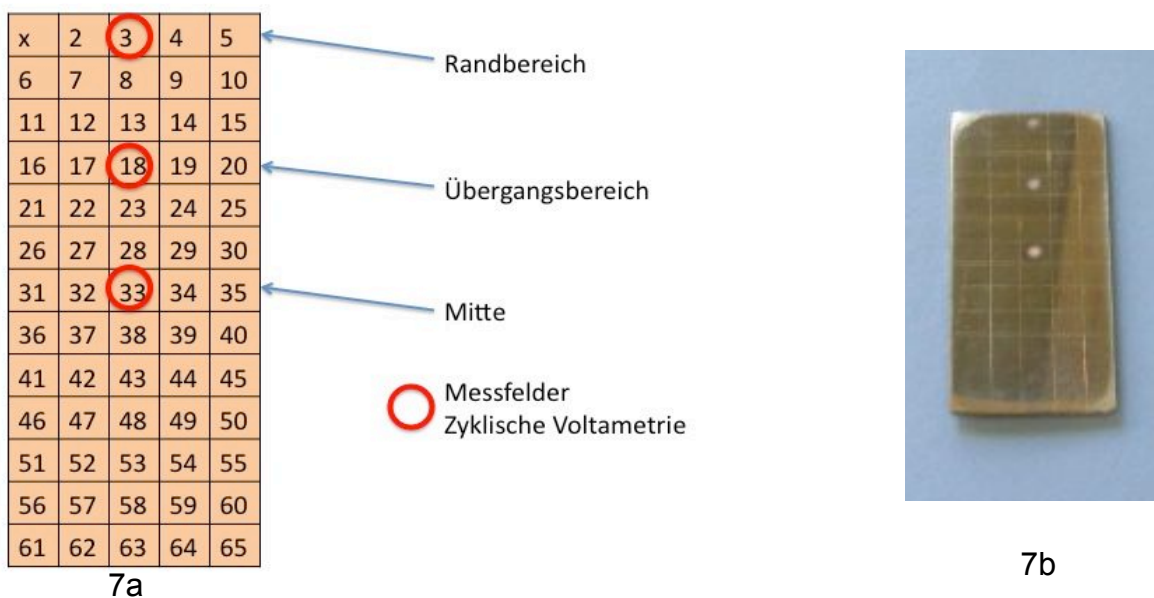


Abbildung 6: Rasterung mit Messfeldern für die zyklische Voltammetrie

a) schematische Darstellung, b) Fotografie der Probe mit Messflecken

6.1. Zyklische Voltammetrie

Es werden die Kurven aller Messungen der Proben 1 und 2 für den ersten und zweiten Durchlauf getrennt betrachtet. Weiterhin wird auf die aus diesen Kurven gebildeten Mittelwertkurven eingegangen. Bei weitgehender Übereinstimmung der Einzelkurven werden die Besonderheiten im Kurvenverlauf anhand der Mittelwertkurve erläutert. Es gilt zu erfassen, ob Unterschiede insbesondere die Lage des Messflecks beziehungsweise die unterschiedlichen Proben betreffend auftreten, welche sich in einer Veränderung im Kurvenverlauf, einer Stromdichteverschiebung, oder einer Veränderung der Potentiallage widerspiegeln. Alle Angaben beziehen sich auf die Referenzelektrode SCE (gesättigte Kalomel Elektrode). Die genauen Messwerte aus den Untersuchungen sind im Anhang (Tabelle 16 – 20) aufgeführt.

Die Messzyklen 1 und 2 repräsentieren unterschiedliche Oberflächenzustände. Im ersten Durchlauf wird auf der polierten (mechanisch bearbeiteten) Oberfläche gemessen. Im zweiten Durchlauf, welcher direkt im Anschluss an Durchlauf eins erfolgt, wird hingegen auf der elektrochemisch veränderten Oberfläche gemessen und dadurch eine Belastung des Werkstoffes in der Mundhöhle simuliert. Im zweiten Durchlauf sind demnach stärker ablaufende Korrosionsprozesse (höhere Stromstärken) zu erwarten.

Die Benennung der Messdaten erfolgt wie unten dargestellt:

cbh1mf3.1

c = cyclic voltammetrie

bh = Bio Herador

1 = Probe 1

mf3 = Messfleck 3

.1 = Durchlauf 1

6.1.1. Bio Herador N (hochgoldhaltige Legierung)

Die Lage des Nullstrompotentials befindet sich bei den Messungen des ersten und zweiten Zyklus im negativen Polarisationsbereich. In beiden Durchläufen liegt E_0 zwischen $-0,03$ V und $-0,25$ V. Der Verlauf der I-E Kurven ist für alle Meßkurven weitgehend einheitlich. Unterschiede sind in der Stromdichte im Bereich des passiven Plateaus erkennbar, wobei diese nicht mit der Lage des Messflecks auf der Probe korrelieren. Auf dem äußeren Messfleck (Messfleck 3 Probe 1) zeigt sich im ersten Durchlauf im kathodischen Ast ein geringerer Stromfluss sowie die Andeutung einer chemischen Auflösung, welche möglicherweise auf eine Zn Anreicherung an der Oberfläche zurückgeführt werden könnte. Im zweiten Durchlauf ist dies nicht mehr sichtbar. Anhand der Mittelwertkurven ist erkennbar, dass der Verlauf beider Kurven im Bereich zwischen $0,2$ V und $0,8$ V einen negativen Anstieg und somit ein deutlich passives Verhalten zeigt. Das Durchbruchpotential von Bio Herador liegt bei $0,85$ V. Die Werte und Graphen verändern sich vom ersten zum zweiten Zyklus nur geringfügig. In dieser Legierung ist Zn das elektrochemisch aktivste und somit korrosionsinstabilste Element. Im Falle einer Anreicherung von Zn an der Oberfläche wäre eine kathodische Verschiebung des Nullstrompotentials zu erwarten. Die in diesen Untersuchungen bestimmten Nullstrompotentiale liegen zwischen $-0,03$ und $-0,25$ V vs. SCE und sind somit nicht auf die Zn Auflösung aus der Oberfläche zurückzuführen, sondern auf die H_2 -Entwicklung an den überwiegend edlen Elementen (Au und Pt). Hier ist im Falle einer möglichen Kopplung mit Nichtedelmetalllegierungen bzw. Legierungen mit sehr hohem Anteil an weniger stabilen Elementen die Möglichkeit der H-Korrosion letzterer als Folge der sehr niedrigen H-Überspannung an Bio Herador zu berücksichtigen. Für BH kann somit keine Korrosionsrate an Hand der Strom-Spannungs-Kurven ermittelt werden.

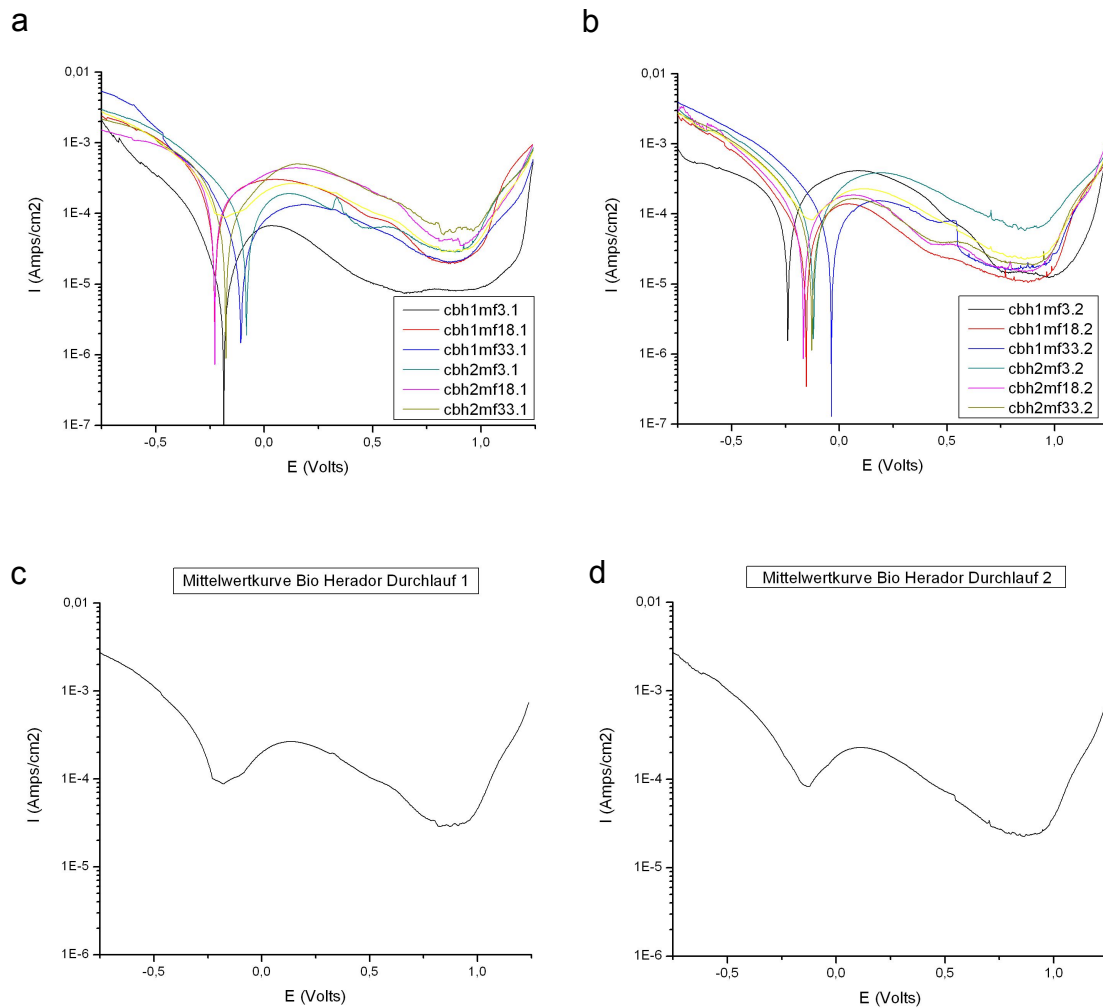


Abbildung 7: Messkurven zyklische Voltammetrie von Bio Herador

- a) Durchlauf 1, alle Messflecken b) Durchlauf 2, alle Messflecken
c) Durchlauf 1, Mittelwertkurve d) Durchlauf 2, Mittelwertkurve

6.1.2. Gaudent S (kupferbasis Legierung)

Die Kurvenverläufe sind sehr gut reproduzierbar. Gaudent zeigt ein stabiles Nullstrompotential, welches sich jedoch in den Durchläufen 1 und 2 unterscheidet. Liegt es im ersten Zyklus bei ca. -0,2 V, so schwankt es im zweiten Zyklus zwischen -0,12 V und -0,16 V. Es folgt ein Kurvenanstieg im anodischen Bereich ohne passives Plateau. Für diese Legierung ist demnach kein Durchbruchpotential bestimmbar, da sie schon ab dem Nullstrompotential ihr aktives Korrosionsverhalten ohne passiven Bereich zeigt. Im zweiten Durchlauf werden zudem im negativen Polarisationsbereich ca. zehnmal höhere Stromstärken gemessen. Das für Gaudent bestimmte Nullstrompotential ist dem Verlauf der I-E-Kurve zu folge ein Korrosionspotential. Es ist ein Mischpotential aus der Kombination der Elemente, mehrheitlich von Cu und Al in Analogie zu Messing, wo Cu und Zn miteinander legiert sind.

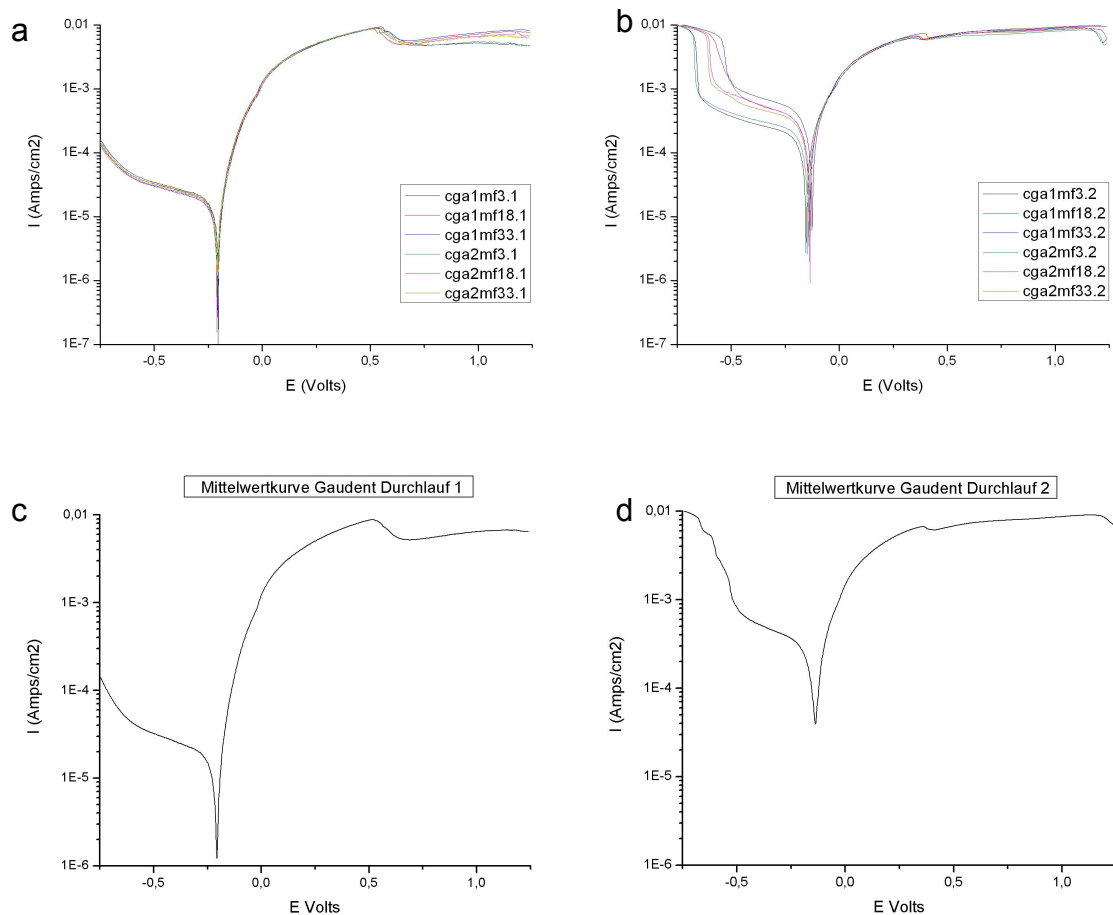


Abbildung 8: Messkurven zyklische Voltammetrie von Gaudent

- a) Durchlauf 1, alle Messflecken b) Durchlauf 2, alle Messflecken
 c) Durchlauf 1, Mittelwertkurve d) Durchlauf 2, Mittelwertkurve

6.1.3. Olympia (Gold reduzierte Legierung)

Die Nullstrompotentiale bewegen sich im ersten Zyklus zwischen $-0,16\text{ V}$ und $0,0\text{ V}$. Im zweiten Durchlauf weisen die Kurven einen nulldurchlauf zwischen $-0,15\text{ V}$ und $+0,05\text{ V}$ auf. Die Stromstärken liegen in beiden Durchläufen auf gleichem Niveau, die Kurvenverläufe unterscheiden sich jedoch vor allem im Passivbereich voneinander. So fällt die Stromstärke im ersten Durchlauf bei Probe 2 Messfleck 3 zwischen $0,6$ und $0,8$ Volt ab, auf den anderen Messflecken steigt sie hingegen an. Im zweiten Durchlauf fällt die Stromstärke in diesem Bereich bei den Messungen auf Olympia 1 Messfleck 33, sowie Olympia 2 Messfleck 18 und 33 ab. Es zeigt sich in beiden Durchläufen ein passives Plateau, das Durchbruchpotential liegt bei $1,0\text{ V}$. Die im Verlauf der Kurven zu beobachtenden Schwankungen, insbesondere das Auftreten von Peaks können als Hinweis auf Inhomogenitäten in der Zusammensetzung gesehen werden. Vergleicht man den Kurvenverlauf mit dem von BH fällt auf, dass einige sich ähneln, was möglicherweise auf eine veränderte Zusammensetzung an der Oberfläche zurückzuführen ist, d. h. hier eventuell eine Anreicherung von Au vorliegt.

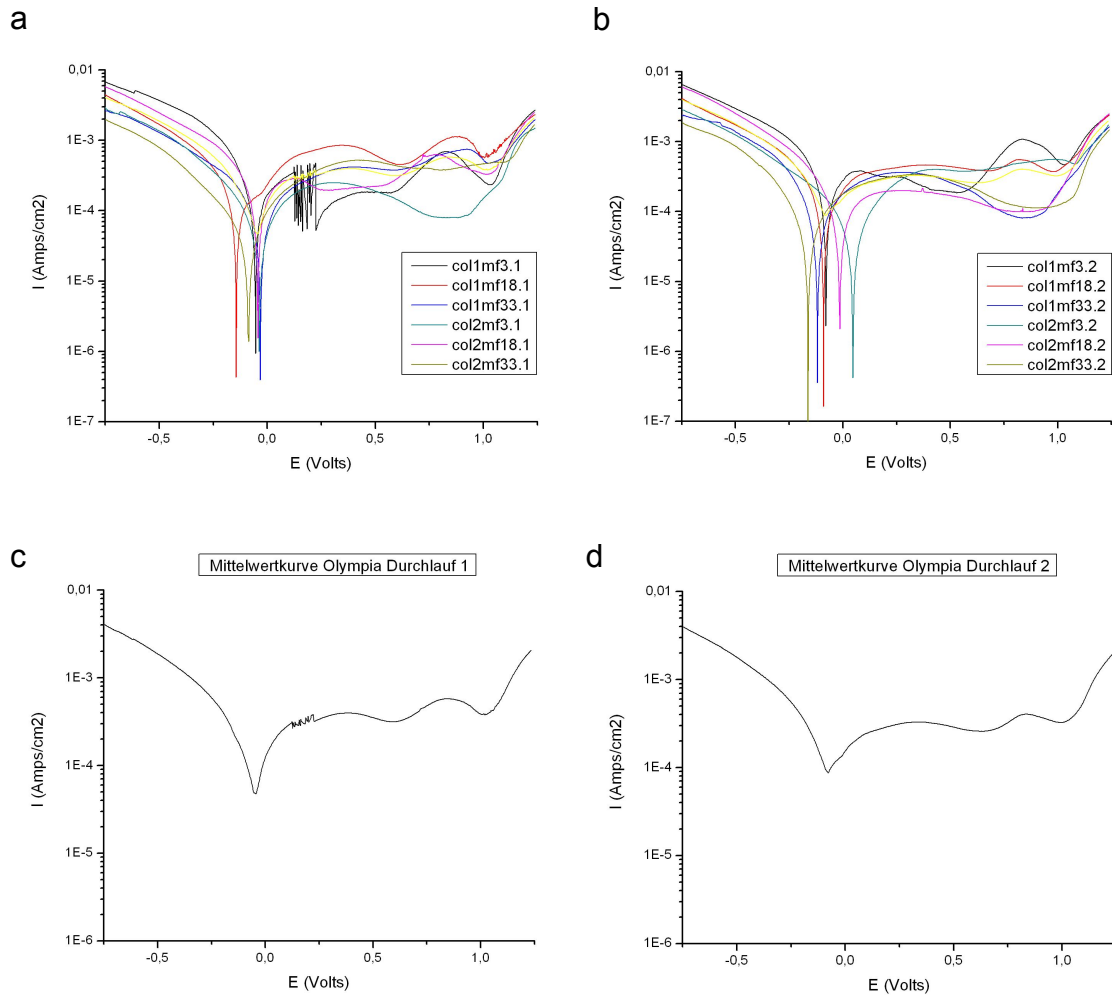


Abbildung 9: Messkurven zyklische Voltammetrie von Olympia

a) Durchlauf 1, alle Messflecken

b) Durchlauf 2, alle Messflecken

c) Durchlauf 1, Mittelwertkurve

d) Durchlauf 2, Mittelwertkurve

6.1.4. Kin Palla (Silber-Palladium Legierung)

Bei der Kin Palla schwanken die E_0 Werte im ersten Zyklus zwischen -0,21 und -0,31 V und im zweiten Zyklus zwischen -0,14 V und -0,17 V. Im Durchlauf 1 zeigt sich zwischen -0,1 V und 0,3 V ein passives Plateau, welches auf Probe 1 zehnmal höhere Stromstärken aufweist als auf Probe 2, innerhalb der Proben jedoch bei allen Messungen in ähnlicher Ausprägung auftritt. Es fallen im zweiten Durchlauf zwei Plateaus bei 0,0 V und bei 0,5 V auf. Das Durchbruchpotential liegt bei 0,35 V. Der Kurvenverlauf aller Messungen im zweiten Durchlauf ist deutlich homogener als im ersten. Die gemessene Stromstärke ist, ausgehend von der Mittelwertkurve, im zweiten Durchlauf über den Polarisationsbereich von -0,75 V bis 0,5 V um eine Zehnerpotenz höher als im ersten.

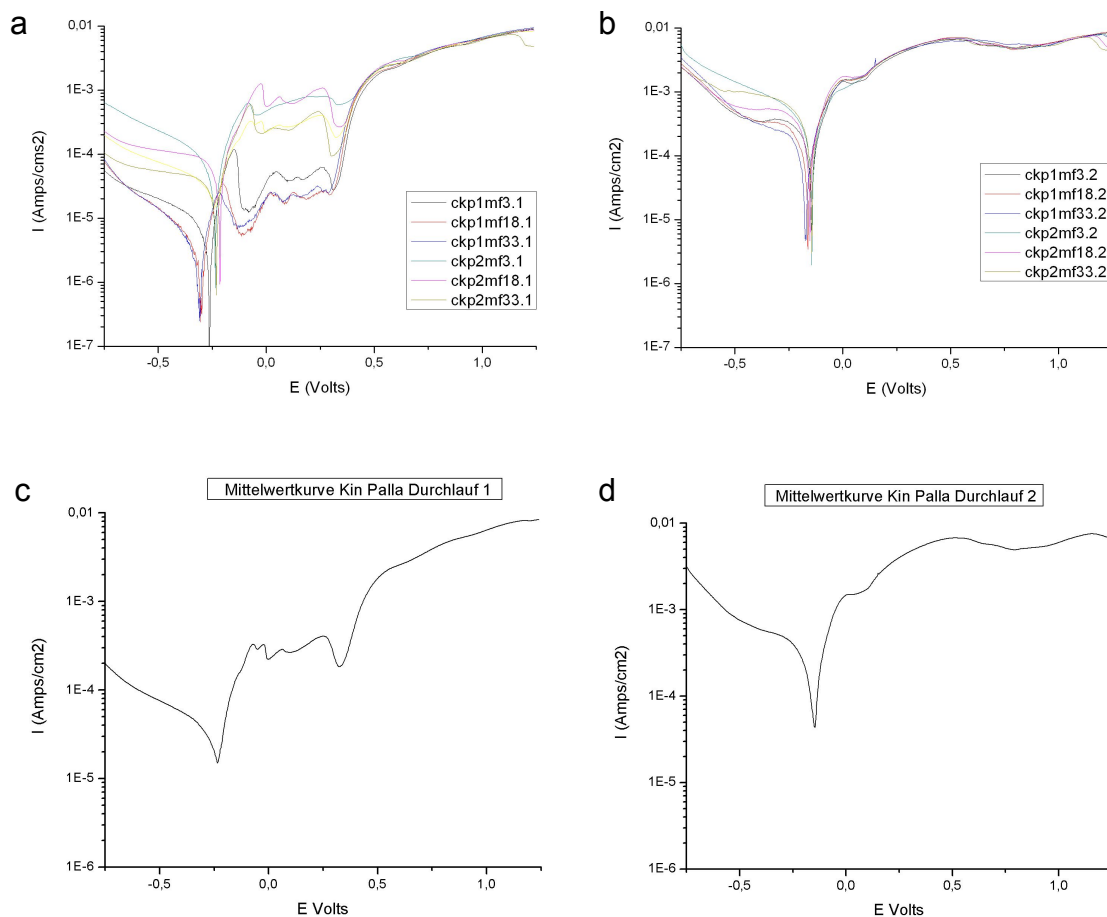


Abbildung 10: Messkurven zyklische Voltammetrie von Kin Palla

- a) Durchlauf 1, alle Messflecken
- b) Durchlauf 2, alle Messflecken
- c) Durchlauf 1, Mittelwertkurve
- d) Durchlauf 2, Mittelwertkurve

6.1.5. Wirobond LFC (Kobalt-Chrom Legierung)

Die Nullstrompotentiale von Wirobond liegen im ersten Messzyklus zwischen $-0,39$ und $-0,48$ V. Im zweiten Durchlauf fallen zwei Werte, jeweils auf Messfleck 3 beider Proben, besonders auf. Bei diesen Messungen liegen die Nullstrompotentiale deutlich in den anodischen Bereich verschoben, zum einen mit $-0,16$ V auf Probe 1 und zum anderen mit $0,04$ V auf Probe 2. Die übrigen vier Messwerte liegen erwartungsgemäß zwischen $-0,35$ V und $-0,42$ V. Wie anhand der Mittelwertkurven erkennbar ist, verhalten sich die Proben in beiden Durchläufen ähnlich. Die gemessenen Stromstärken liegen im zweiten Durchlauf jedoch um ca. eine Zehnerpotenz niedriger als in Durchlauf eins. Wirobond zeigt in beiden Zyklen einen ausgedehnten Passivbereich. Das Durchbruchpotential liegt bei ca. $1,0$ V.

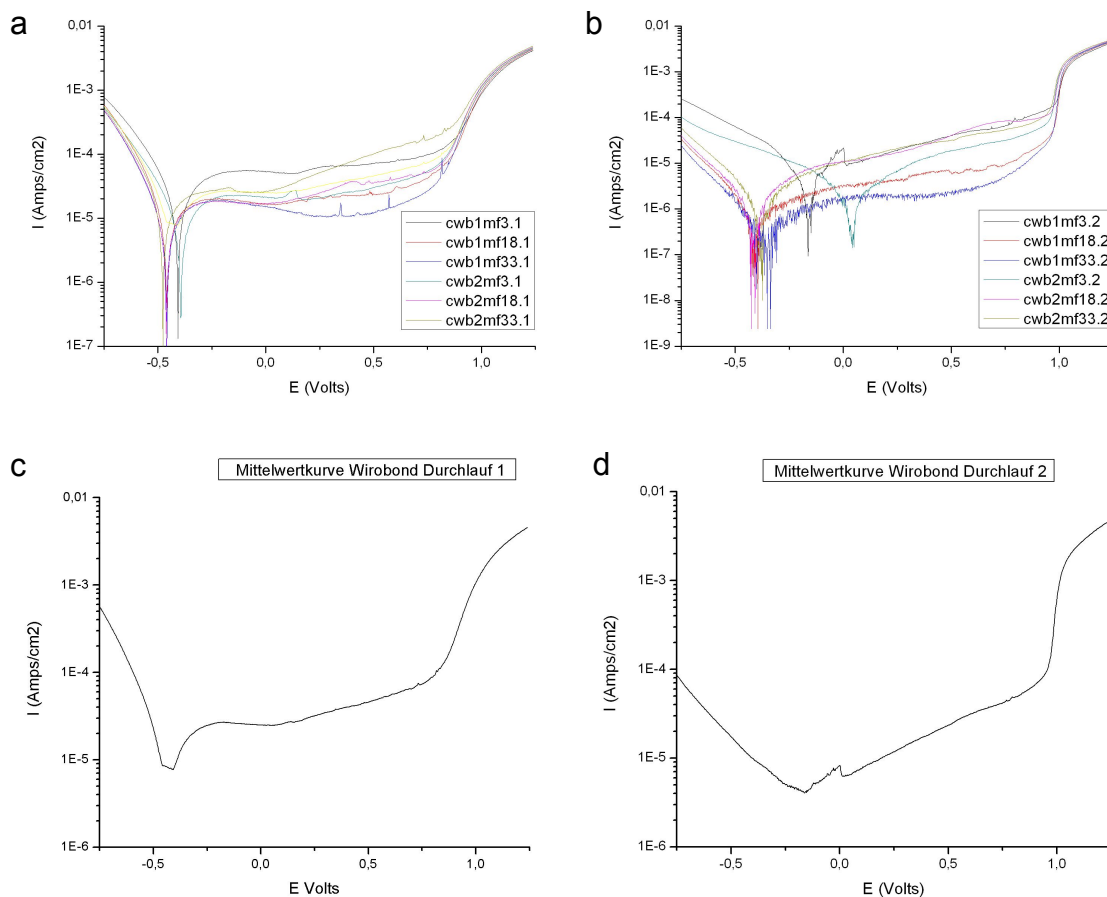


Abbildung 11: Messkurven zyklische Voltammetrie von Wirobond

a) Durchlauf 1, alle Messflecken

b) Durchlauf 2, alle Messflecken

c) Durchlauf 1, Mittelwertkurve

d) Durchlauf 2, Mittelwertkurve

6.1.6. Austauschstromdichte, Nullstrompotential und Polarisationswiderstand

Die Austauschstromdichten steigen bei Gaudent und Kin Palla vom ersten Durchlauf zum zweiten bis auf das Zehnfache an (Abb. 12a+b). Auffällig ist, dass die Austauschstromdichte von Kin Palla im ersten Durchlauf starke Schwankungen im Bereich einer Zehnerpotenz aufweist. Im zweiten Durchlauf liegen die I_0 Werte dieser Legierung dagegen deutlich näher beieinander. Die Austauschstromdichten der Edelmetalllegierungen Bio Herador und Olympia liegen erwartungsgemäß in beiden Durchläufen auf einem ähnlichen Niveau. Wirobond zeigt als einzige Legierung ein passivierendes Verhalten, da im zweiten Durchlauf zehnfach niedrigere I_0 -Werte auftreten als im ersten Durchlauf.

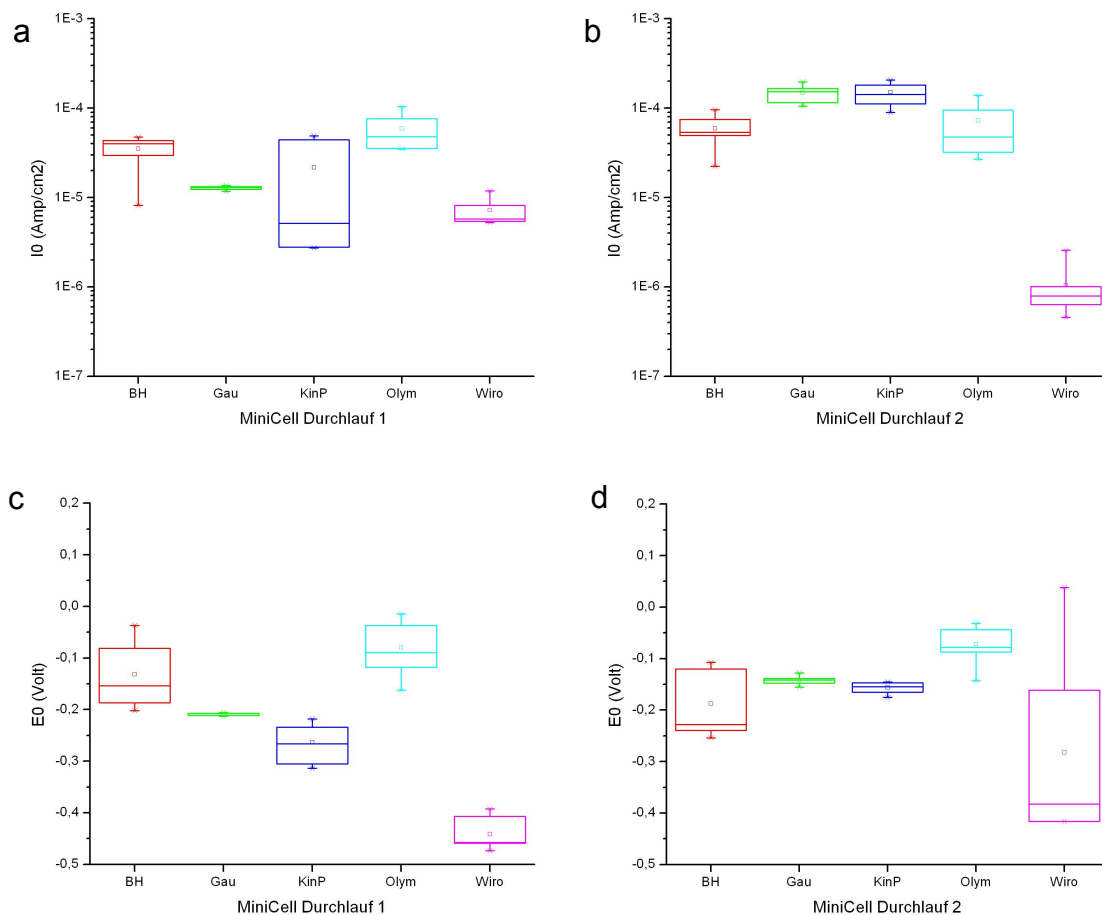


Abbildung 12: Boxplots zu Austauschstromdichte (I_0) und Nullstrompotential (E_0) ermittelt aus den Messkurven von Durchlauf 1 und 2
 a) Austauschstromdichte ermittelt aus Durchlauf 1, b) Durchlauf 2
 c) Nullstrompotential ermittelt aus Durchlauf 1, d) Durchlauf 2

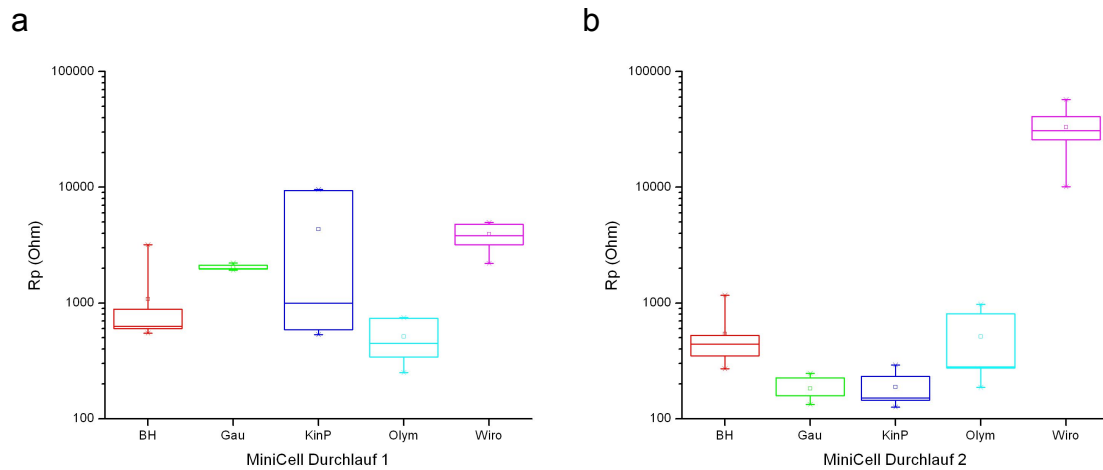


Abbildung 13: Boxplots zum Polarisationswiderstand (R_p)

a) Polarisationswiderstände ermittelt aus Durchlauf 1

b) Durchlauf 2

Die Nullstrompotentiale von Wirobond schwanken im zweiten Durchlauf stärker als im ersten (Abb. 12d), dies ist auch an den Messkurven erkennbar (Abb. 11b). Bei Olympia und Kin Palla treten hingegen im ersten Durchlauf stärkere Schwankungen der E_0 Werte auf. Bei Bio Herador sind die Schwankungen der Nullstrompotentiale in beiden Durchläufen gleich stark. Die Polarisationswiderstände von Gaudent und Kin Palla sinken vom ersten zum zweiten Durchlauf deutlich ab. Die Widerstände von Wirobond steigen dagegen um eine Zehnerpotenz an (Abb. 13). Dies zeigt das passivierende Verhalten dieser Co-Cr-Legierung. Analog zu den Austauschstromdichten zeigt sich auch bei den Korrosionswiderständen für die Edelmetallegierungen nur wenig Veränderung vom ersten zum zweiten Durchlauf, wobei die Werte von Bio Herador leicht gesunken sind. Die Werte von Olympia streuen im zweiten Durchlauf zwar etwas stärker, liegen aber auf dem Niveau des ersten Durchlaufs.

6.2. Impedanzspektroskopie

Die Messungen der Impedanz erfolgen nach dem gleichen Schema wie die Messungen der zyklischen Voltammetrie, jedoch mit jeweils nur einem Durchlauf. Es wird auf Messfeldern gemessen, welche benachbart zu denen der zyklischen Voltammetrie sind. Dadurch können auch bei der Impedanzspektroskopie sowohl randständige, als auch zentrale Bereiche der Probe erfasst werden (Abbildung 14).

Des Weiteren wird die Amplitude der Auslenkung mit 10, 15 und 20mV variabel eingestellt, um eventuelle Auswirkungen dieser Veränderung zu erfassen. Die Messdaten werden graphisch dargestellt.

Die Benennung der Messdaten erfolgt wie unten dargestellt:

BH134-10mV

BH = Bio Herador

1 = Probe 1

34 = Messfeld 34

-10mV= 10 mV Amplitude

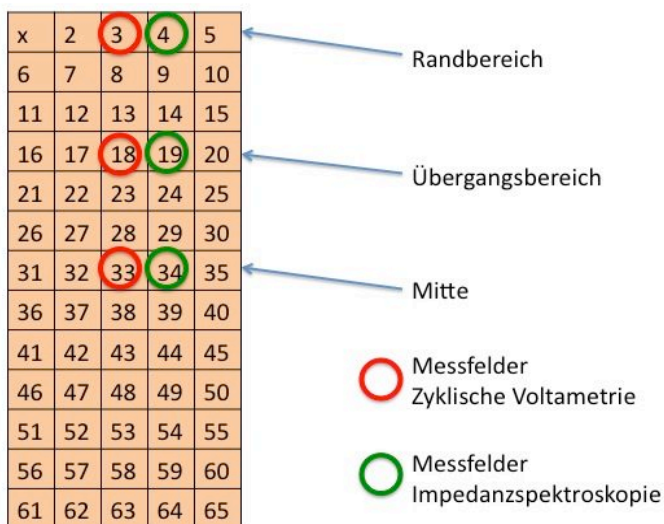


Abbildung 14: Rasterung mit Messfeldern für die Impedanzspektroskopie

6.2.1. Bio Herador N

Die vor der Messung bestimmten Ruhepotentiale der Messfelder von Bio Herador sind nicht einheitlich. Sie liegen sowohl im kathodischen als auch im anodischen Polarisationsbereich (-0,034 bis +0,182 Volt). Alle Werte sind weit entfernt von den E_0 Werten, welche mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie gemessen wurden (-0,3 bis -0,5 Volt). Im Nyquist-Plot ist ein steiler Anstieg der Kurven von Probe 1 erkennbar, also ein höherer imaginärer Anteil, wogegen bei Probe 2 der reale Anteil überwiegt (Abb. 15c). Dies zeigt sich auch in den deutlich höheren Polarisationswiderständen von Probe 1 (Tab. 5).

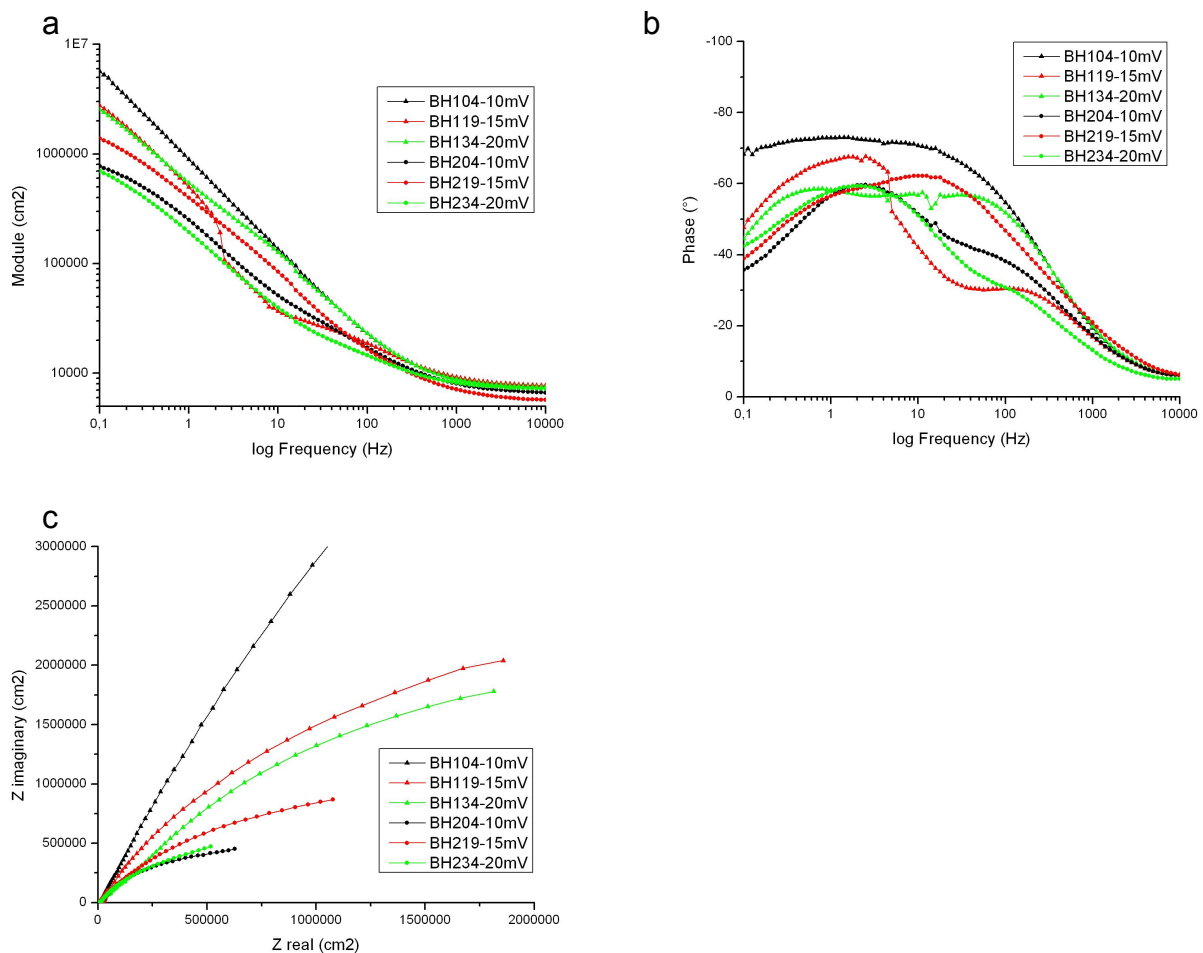


Abbildung 15: Impedanzspektren von Bio Herador

a) Bodeplot-1

b) Bodeplot-2

c) Nyquist-Plot

Tabelle 4: Ruhepotentiale von Bio Herador vor Impedanzmessung

Messfleck	bestimmtes Ruhepotential
BH104	0,156 V
BH119	-0,019 V
BH134	-0,034 V
BH204	0,134 V
BH219	0,05 V
BH234	0,182 V

Tabelle 5: Impedanzdaten von Bio Herador

Bio Herador					
MF	Amplitude	Rs (Ω)	CPE1-T	CPE1-P	Rp (Ω)
▲ 104	10 mV	61,0	3,13E-05	0,82	450760
▲ 119	15 mV	52,58	1,06E-04	0,68	141090
▲ 134	20 mV	54,77	5,53E-05	0,73	48912
● 204	10 mV	51,51	1,47E-04	0,66	15423
● 219	15 mV	44,22	7,67E-05	0,73	20068
● 234	20 mV	58,02	1,90E-04	0,68	18181

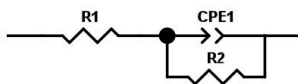


Abbildung 16: Ersatzschaltbild von Bio Herador

Alle Impedanzmessungen von Bio Herador können mit dem gleichen Ersatzschaltbild beschrieben werden. Der daraus errechnete Widerstand des Elektrolyten schwankt deutlich von 44,22 bis 61,0 Ohm. Die berechneten Korrosionswiderstände liegen im fünfstelligen Bereich, bei Messfleck 104 und 119 sogar weit über einhunderttausend Ohm und damit deutlich höher als die Korrosionswiderstände aus der zyklischen Voltammetrie.

6.2.2. Gaudent S

Die ermittelten Ruhepotentiale von Gaudent liegen im Bereich von $-0,195$ bis $-0,112$ V. Dies stimmt mit den Nullstrompotentialen aus der zyklischen Voltammetrie weitgehend überein ($-0,127$ bis $-0,21$ V). Die Kurvenverläufe sind im Nyquist-Plot sehr verschieden. Die Proben Gau134 und Gau204 haben einen sehr steilen Anstieg mit hohem imaginären Anteil. (Abb. 17c). Die Kurven der anderen Messflecken zeigen dagegen eine angedeutete Halbkreisform.

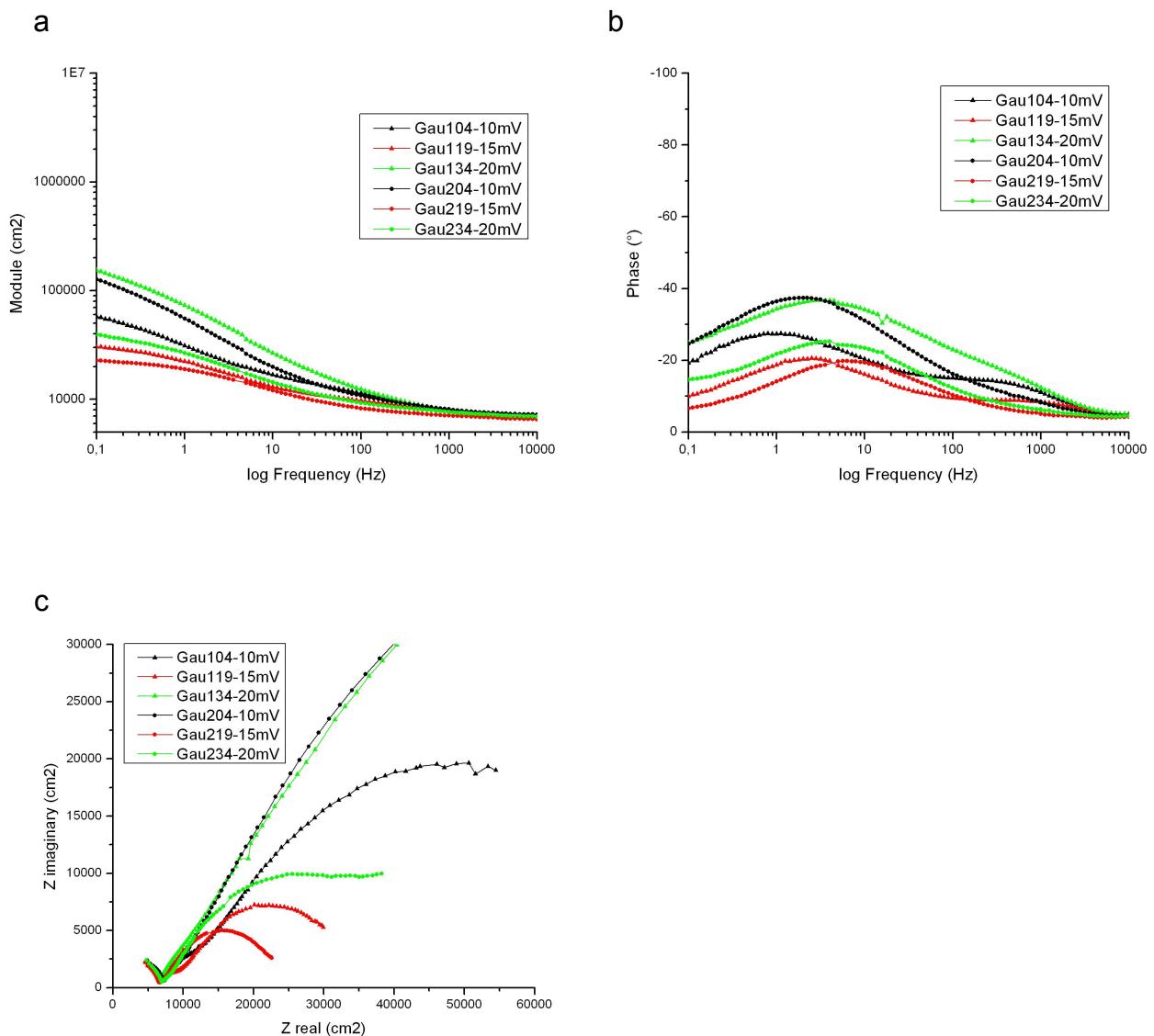


Abbildung 17: Impedanzspektren von Gaudent

a) Bodeplot-1

b) Bodeplot-2

c) Nyquist-Plot

Tabelle 6: Ruhepotentiale von Gaudent vor Impedanzmessung

Messfleck	bestimmtes Ruhepotential
Gau104	-0,195 V
Gau119	-0,165 V
Gau134	-0,167 V
Gau204	-0,141 V
Gau219	-0,124 V
Gau234	-0,112 V

Tabelle 7: Impedanzdaten von Gaudent

Gaudent								
MF	Amplitude	Rs (Ω)	CPE1-T	CPE1-P	R2 (Ω)	CPE2-T	CPE2-P	Rp (Ω)
▲ 104	10 mV	52,95	1,15E-04	0,71	55,61	1,62E-03	0,58	567,8
▲ 119	15 mV	52,18	8,58E-05	0,74	25,52	1,74E-03	0,59	195,2
▲ 134	20 mV	51,71	3,08E-05	0,83	26,86	5,63E-04	0,52	2078,0
● 204	10 mV	54,46	5,90E-04	0,541	98,92	1,60E-04	0,71	1572,0
● 219	15 mV	51,36	1,56E-03	0,52	70	1,40E-04	1	79,2
● 234	20 mV	53,17	1,56E-03	0,47	123,4	8,83E-05	1	226,7

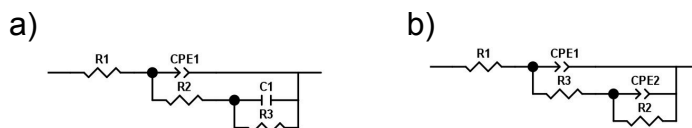


Abbildung 18: Ersatzschaltbilder von Gaudent

a) Gau219, Gau234 b) Gau104, Gau119, Gau134, Gau204

Der Kurvenverlauf der Impedanzspektren von Gaudent ist auf den einzelnen Messflecken sehr unterschiedlich und lässt sich nicht mit einem einheitlichen Schaltbild beschreiben. Die daraus bestimmten Elektrolytwiderstände liegen zwischen 51,36 und 54,46 Ohm. Die Werte der Polarisationswiderstände liegen auf vier Messflecken unter 1000 Ohm und somit auf dem Niveau der Polarisationswiderstände aus der zyklischen Voltammetrie. Die höchsten Polarisationswiderstände bis 2078 Ohm weisen die Messungen Gau134 und Gau204 analog zu ihrem steilen Anstieg im Nyquist-Plot auf.

6.2.3. Olympia

Die gemessenen Ruhepotentiale von Olympia liegen alle um 0,2 V und damit weit entfernt von den Nullstrompotentialen welche im Rahmen der zyklischen Voltammetrie mit -0,5 V gemessen wurden. Im Bodeplot-2 ist zu erkennen, dass die Kurven von Probe-2 zwischen 10 und 100 Hz einen anderen Phasenwinkel aufweisen als Probe-1 (Abb. 19b). Im Nyquist-Plot zeigt sich eine große Variabilität innerhalb von Probe 1, die Graphen von Probe 2 liegen hier deutlich näher beieinander (Abb. 19c). Die Polarisationswiderstände von Olympia liegen auf dem Niveau goldhaltiger Legierungen (Tabelle 9).

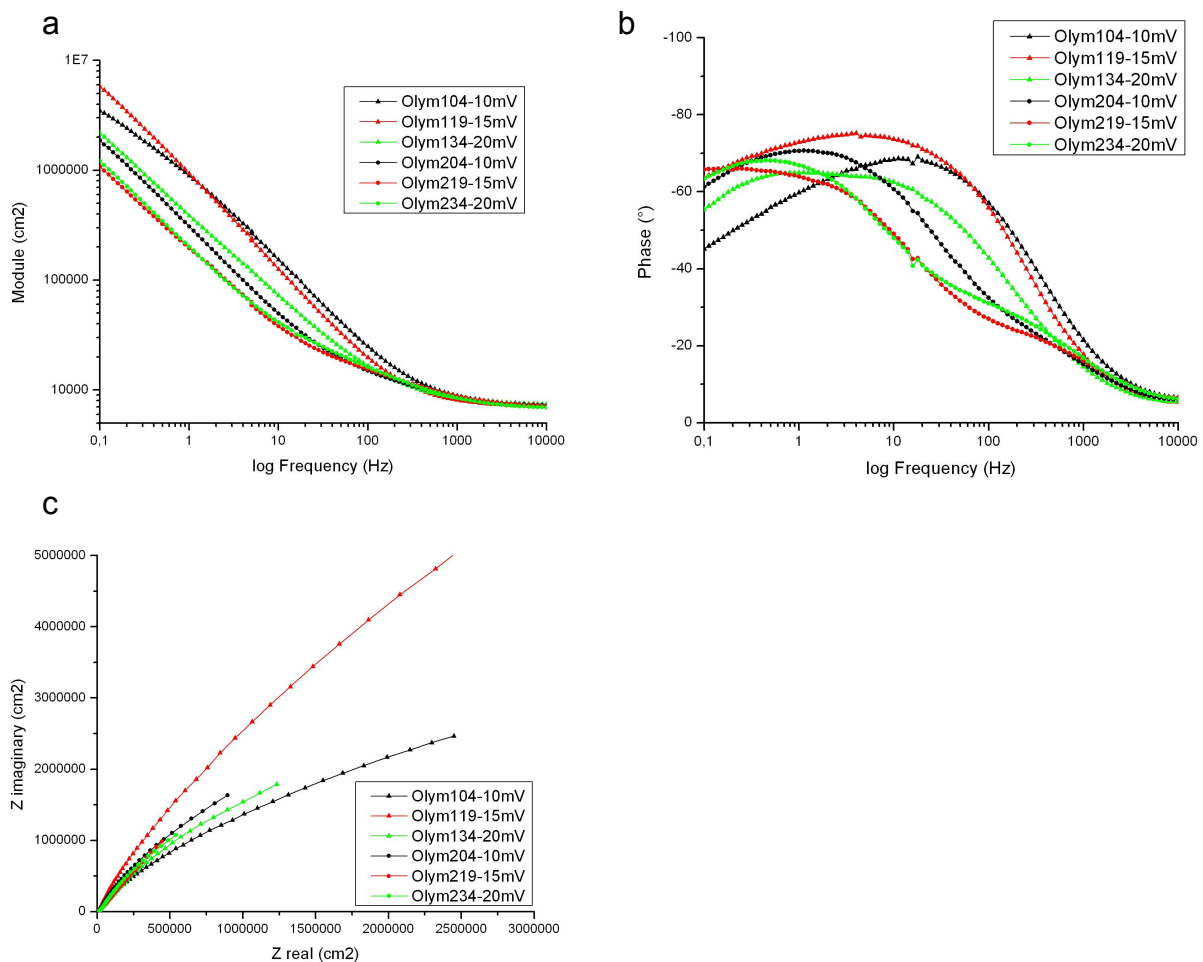


Abbildung 19: Impedanzspektren von Olympia

a) Bodeplot-1

b) Bodeplot-2

c) Nyquist-Plot

Tabelle 8: Ruhepotentiale von Olympia vor Impedanzmessung

Messfleck	bestimmtes Ruhepotential
Olym104	0,22 V
Olym119	0,244 V
Olym134	0,195 V
Olym204	0,224 V
Olym219	0,247 V
Olym234	0,201 V

Tabelle 9: Impedanzdaten von Olympia

Olympia							
MF	Amplitude	Rs (Ω)	CPE1-T	CPE1-P	CPE2-T	CPE2-P	Rp (Ω)
▲ 104	10 mV	57,64	1,00E-04	0,84	3,76E-05	0,82	17374
▲ 119	15 mV	56,55	7,49E-05	0,98	3,98E-05	0,83	44321
▲ 134	20 mV	58,71	1,68E-03	1	8,10E-05	0,75	64805
● 204	10 mV	54,97	3,81E-04	0,57	1,05E-04	1	22092
● 219	15 mV	52,59	4,74E-04	0,52	2,16E-04	1	18825
● 234	20 mV	46,22	5,79E-04	0,47	1,72E-04	1	18874

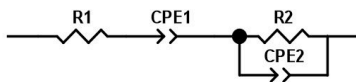


Abbildung 20: Ersatzschaltbild von Olympia

Alle Kurvenverläufe von Olympia können mit einem einheitlichen Schaltbild beschrieben werden. Der daraus berechnete Widerstand des Elektrolyten schwankt zwischen 46,22 und 58,71 Ohm. Die Korrosionswiderstände liegen mit 17374 bis 64805 Ohm im unteren bis mittleren Zehntausenderbereich und damit höher als die aus der zyklischen Voltammetrie ermittelten Widerstände, welche für Olympia durchgängig unter 1000 Ohm betragen.

6.2.4. Kin Palla

Die Ruhepotentiale von Kin Palla sind innerhalb der Proben einheitlich, jedoch unterscheiden sich die Proben zueinander erheblich. Die Werte von Probe 1 sind mit durchschnittlich 0,14 Volt doppelt so hoch wie diejenigen von Probe 2 mit 0,072 Volt. Alle Werte befinden sich im anodischen Polarisationsbereich und damit weit entfernt von den Nullstrompotentialen welche im Rahmen der zyklischen Voltammetrie bestimmt wurden. Im Nyquist-Plot ist deutlich erkennbar das die Graphen von Probe 1 einen steileren Anstieg haben als die Graphen von Probe 2. Bei den Messungen von KinP104, KinP219 und KinP234 flacht der Anstieg schnell ab und es deutet sich eine Halbkreisform im Kurvenverlauf an.

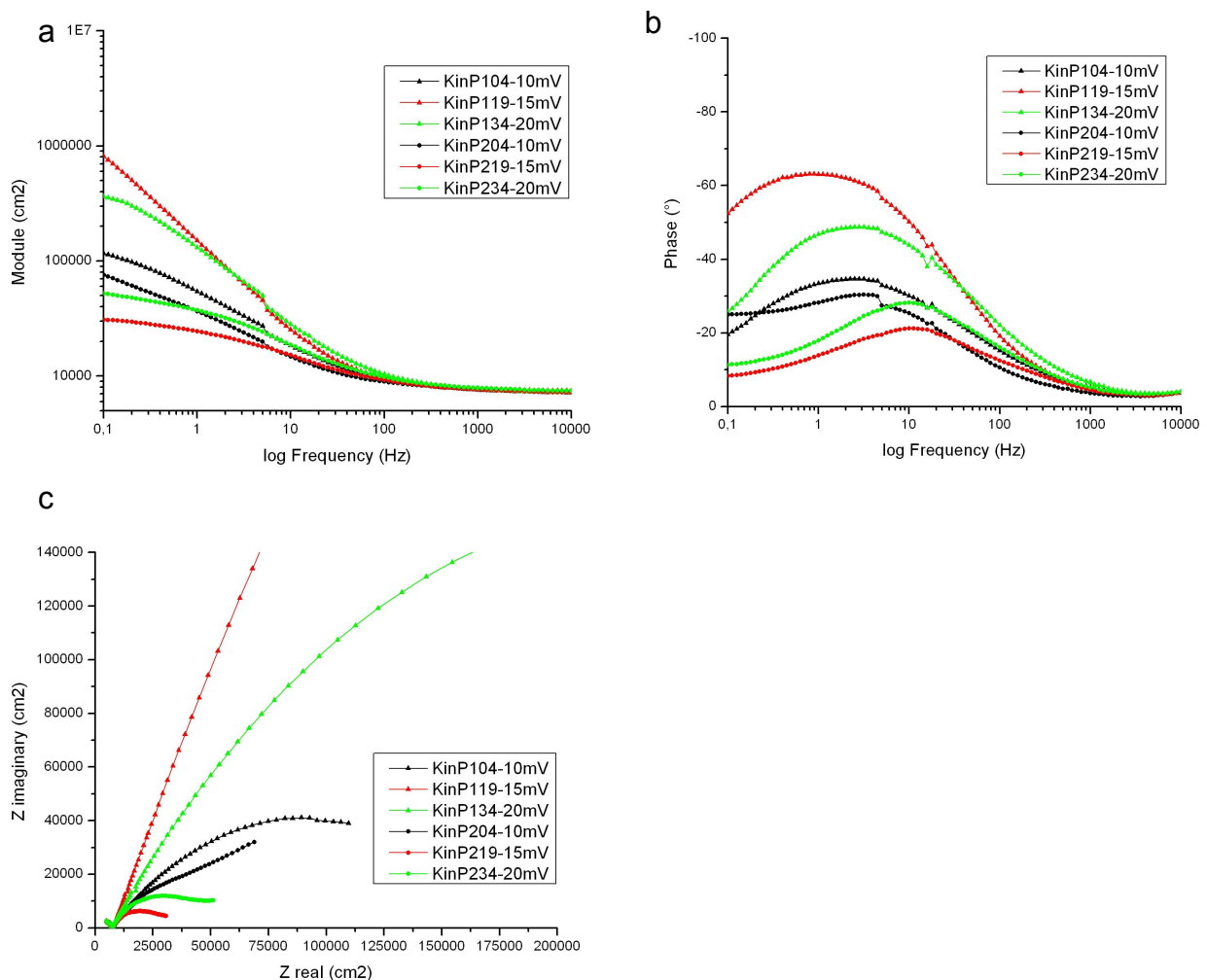


Abbildung 21: Impedanzspektren von Kin Palla

a) Bodeplot-1

b) Bodeplot-2

c) Nyquist-Plot

Tabelle 10: Ruhepotentiale von Kin Palla vor Impedanzmessung

Messfleck	bestimmtes Ruhepotential
KinP104	0,136 V
KinP119	0,144 V
KinP134	0,141 V
KinP204	0,072 V
KinP219	0,075 V
KinP234	0,07 V

Tabelle 11: Impedanzdaten von Kin Palla

KinPalla					
MF	Amplitude	Rs (Ω)	CPE1-T	CPE1-P	Rp (Ω)
▲ 104	10 mV	56,1	6,24E-04	0,62	1185
▲ 119	15 mV	59,65	1,98E-04	0,77	17988
▲ 134	20 mV	56,76	2,23E-04	0,71	3941
● 204	10 mV	58,5	1,03E-03	0,60	702,1
● 219	15 mV	56,48	1,03E-03	0,57	208,7
● 234	20 mV	58,59	6,24E-04	0,62	378,5



Abbildung 22: Ersatzschaltbild von Kin Palla

Trotz der unterschiedlichen Kurvenverläufe ist es möglich alle Kurven mit einem einheitlichen Schaltbild zu beschreiben. Dabei sind die Werte des Elektrolytwiderstands nur geringen Schwankungen unterlegen. Auffällig bei Kin Palla sind die deutlich höheren Polarisationswiderstände von Probe 1 gegenüber Probe 2 mit entsprechend steilerem Anstieg im Nyquist-Plot. Die niedrigsten Widerstände können bei KinP219 und KinP234 gemessen werden (Tab. 11).

6.2.5. Wirobond LFC

Die Ruhepotentiale von Wirobond liegen zwischen $-0,172\text{ V}$ und $0,103\text{ V}$, es ergeben sich deutliche Schwankungen und kein einheitliches Messpotential (Tab. 12). Die Werte liegen weit entfernt von den Nullstrompotentialen der zyklischen Voltammetrie ($-0,4\text{ V}$). Im Nyquist-Plot sind deutlich unterschiedliche Zustände zu erkennen, wobei bei Wirobond die Wahl der Amplitude eine Rolle zu spielen scheint (Abb. 23c). Die Graphen der Messungen bei 10 mV und bei 20 mV liegen jeweils sehr nahe beieinander. Die Messung auf Messfleck 19 der Probe 2 (Wiro219- 15mV) zeigt hingegen ein gänzlich anderes Verhalten, sie ist mit keiner der anderen Messungen vergleichbar. Dies zeigt auch der sehr niedrige Polarisationswiderstand auf diesem Messfleck.

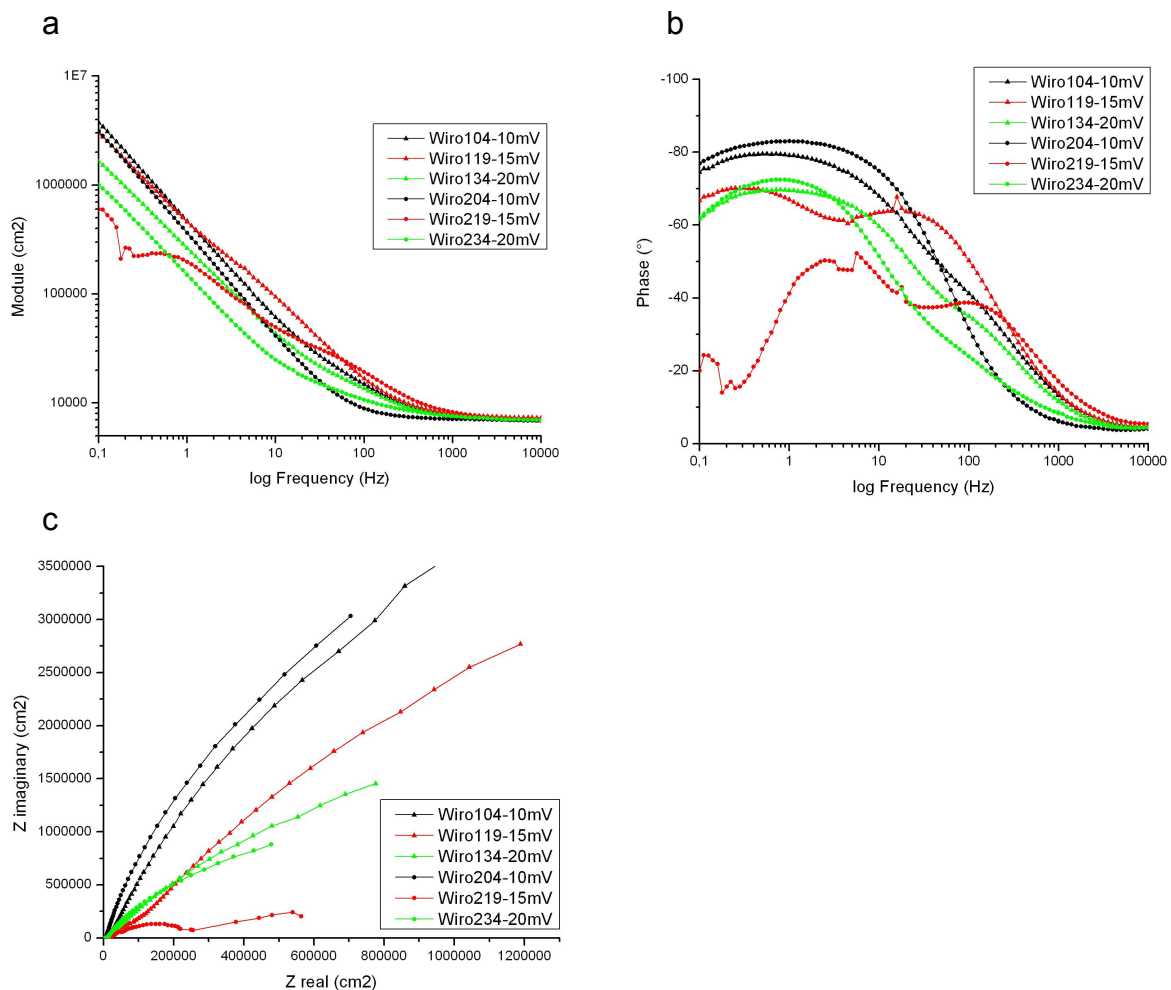


Abbildung 23: Impedanzspektren von Wirobond

a) Bodeplot-1

b) Bodeplot-2

c) Nyquist-Plot

Tabelle 12: Ruhepotentiale von Wirobond vor Impedanzmessung

Messfleck	bestimmtes Ruhepotential
Wiro104	-0,023 V
Wiro119	-0,097 V
Wiro134	-0,172 V
Wiro204	0,103 V
Wiro219	-0,067 V
Wiro234	-0,142 V

Tabelle 13: Impedanzdaten von Wirobond

Wirobond								
MF	Amplitude	Rs (Ω)	CPE1-T	CPE1-P	R2 (Ω)	CPE2-T	CPE2-P	Rp (Ω)
▲ 104	10 mV	55,39	3,90E-05	0,86	426,4	1,20E-05	1	352520
▲ 119	15 mV	54,43	6,21E-05	0,77				1157000
▲ 134	20 mV	56,87	1,40E-05	1	86,22	9,20E-05	0,79	63741
● 204	10 mV	55,21	5,23E-05	0,93	50,28	9,20E-06	1	179030
● 219	15 mV	59,69	1,30E-5	1	207,9	8,04E-05	1	2668
● 234	20 mV	57,86	2,27E-05	1	57,58	1,50E-04	0,85	28110

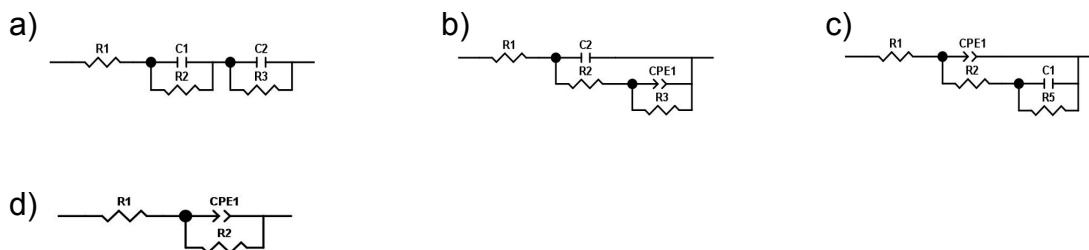


Abbildung 24: Ersatzschaltbilder von Wirobond

a) WB219 b) WB134, WB234 c)WB104, WB204 d) WB119

Die unterschiedlichen Kurvenverläufe und insbesondere die verschiedenen Phasenwinkel im Bodeplot-2 machen die Interpretation mit mehreren Schaltbildern erforderlich. Dabei unterliegen die Elektrolytwiderstände nur geringen Schwankungen zwischen 54,43 und 59,69 Ohm. Die Polarisationswiderstände von Wirobond variieren deutlich stärker zwischen 28110 und 1157000 Ohm. Bei Messfleck 219 beträgt der Polarisationswiderstand nur 2668 Ohm. Dieser Messfleck bildet eine Ausnahme, da hier aus dem Nyquist-Plot erkennbar ist, dass während der Messung ein unerwartetes Verhalten an der Oberfläche aufgetreten ist (Abb. 23c).

6.3. REM und EDX

Bei allen Legierungen ist deutlich zu erkennen, dass sich die Beschaffenheit der Oberfläche durch die elektrochemischen Versuche verändert. Erscheint die Oberfläche vor den Messungen im Bereich des Messfelds noch weitgehend homogen, so sind auf allen Messfeldern im Kontaktbereich mit der Mini-Cell Spitze nach Elektrochemie deutliche Veränderungen in Form von Messflecken zu erkennen. Diese sind auch makroskopisch sichtbar. Im Folgenden werden repräsentative Messflecken vorgestellt. Die Aufnahmen, welche vor den Korrosionsversuchen erstellt wurden, zeigen das gesamte Messfeld bei 50-facher Vergrößerung. Die Aufnahmen nach Elektrochemie zeigen den Messfleck, welcher sich im Zentrum des Messfeldes befindet, bei 135-facher Vergrößerung, sowie einen Ausschnitt des Messflecks bei 600-facher Vergrößerung.

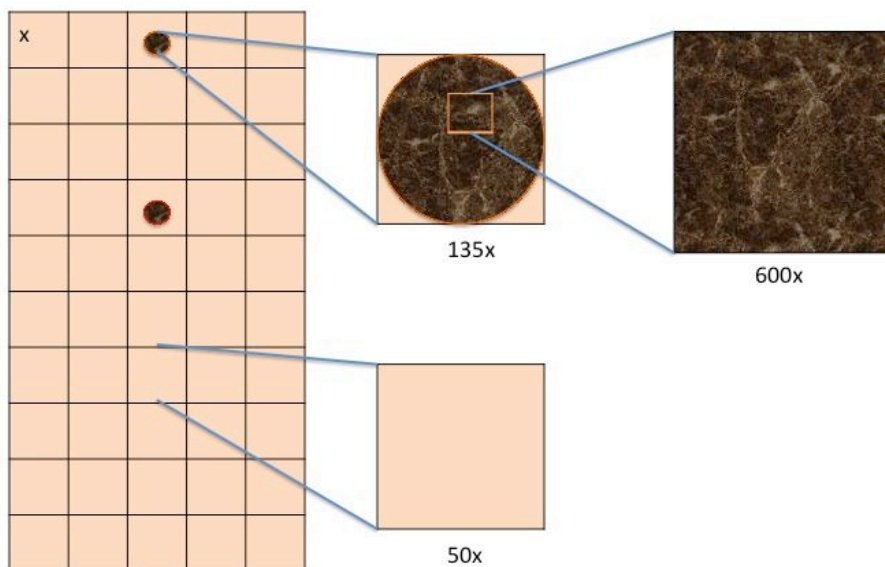


Abbildung 25: Schema zu den REM Aufnahmen der Messflecken vor und nach elektrochemischer Korrosion

6.3.1. Bio Herador N

Der Goldanteil auf den Messflächen von Bio Herador liegt im Mittel 3,4% (Probe 1) und 6,6% (Probe 2) höher als die vom Hersteller angegebenen 86,2%. Der Platinanteil beträgt im Mittel auf den Messflächen von Probe eins 6,9%, auf Probe zwei 6,3%, und liegt damit deutlich unter den vom Hersteller angegebenen 11,45%. Einzig auf Messfleck 3 der Probe 2 können die Herstellerangaben mit 87,61% Gold und 11,34% Platin annähernd erfüllt werden. Bei den Messungen nach Elektrochemie fällt auf, dass der prozentuale Goldanteil auf allen Messflecken gesunken ist. Die REM Aufnahmen lassen Oberflächenveränderungen nach Elektrochemie erkennen (Abb. 26).

a) 50x (poliert)

b) 135x

c) 600x

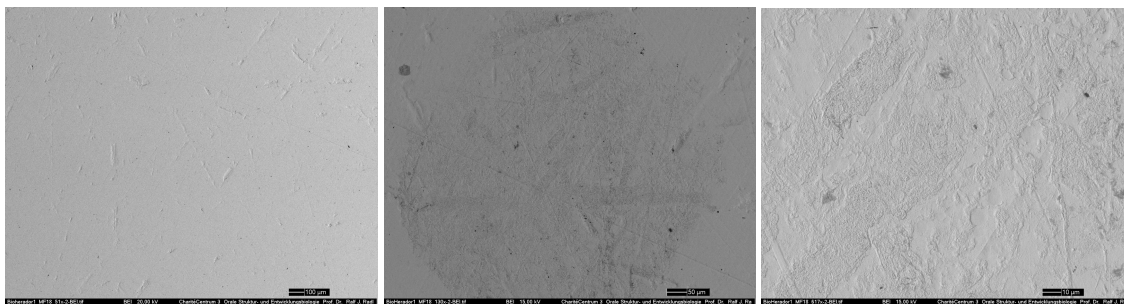


Abbildung 26: REM Aufnahmen von Bio Herador Probe 1 Messfleck 18

a) 50 fache Vergrößerung vor Elektrochemie

b) 135 und c) 600 fache Vergrößerung nach Elektrochemie

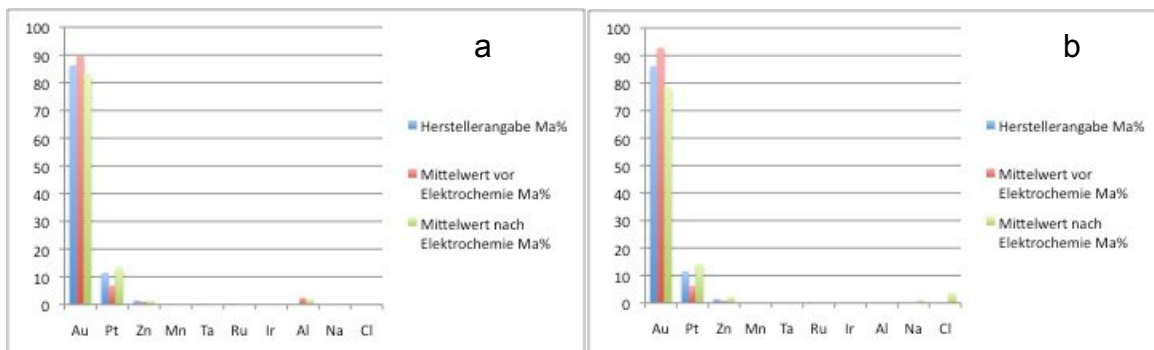


Abbildung 27: Zusammensetzung Bio Herador

Herstellerangabe und Mittelwerte aus EDX-Messung

a) Probe 1 b) Probe 2

6.3.2. Gaudent S

Die Proben enthalten mit 8,2% (Probe 1) und 7,1% (Probe 2) im Mittel weniger Aluminium als vom Hersteller angegeben, die Werte schwanken zudem von 5,47% (Probe 2 MF3) bis 11,59% (Probe 1 MF3). Die Mangan- und Eisenwerte liegen im Toleranzbereich des Herstellers, der Kupfergehalt liegt ca. 2% über den Angaben. Auch die Nickelwerte sind mit 3,94% und 4,28% erhöht. Bei den Messwerten auf den Korrosionsflächen nach Elektrochemie fällt auf, dass der Kupfergehalt stark gesunken ist, Cu also herausgelöst wurde. Probe 1 enthält jetzt 54,75% Cu und Probe 2 60,4% (Mittelwerte). Die Aluminiumwerte verhalten sich auf beiden Proben verschieden, Probe 1 steigt auf 9,5% und Probe 2 sinkt auf 6,8%. Mangan, Eisen und Nickel unterliegen nur geringen Schwankungen. Auf allen Messflecken sind deutliche Chloridablagerungen, welche mit bis zu 35% in der Messung erscheinen, entstanden (Abb. 28 b und c).

a) 50x (poliert)

b) 135x

c) 600x

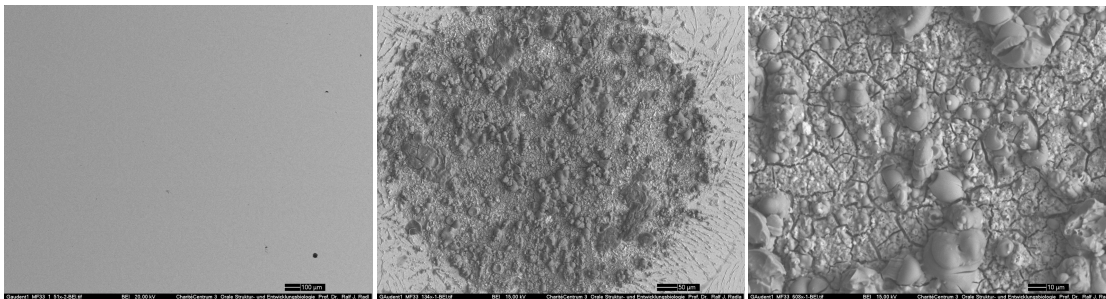


Abbildung 28: REM Aufnahmen von Gaudent Probe 1 Messfleck 33

a) 50 fache Vergrößerung vor Elektrochemie

b) 135 und c) 600 fache Vergrößerung nach Elektrochemie

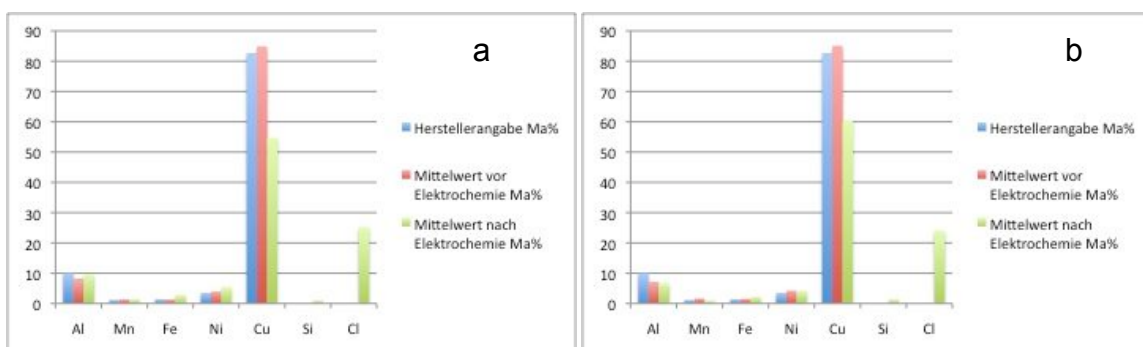


Abbildung 29: Zusammensetzung Gaudent

Herstellerangabe und Mittelwerte aus EDX-Messung

a) Probe 1 b) Probe 2

6.3.3. Olympia

Die Zusammensetzung der zwei Proben von Olympia ist im Mittel identisch, unterscheidet sich jedoch von den Herstellerangaben durch einen um 5% niedrigeren Palladiumanteil, einen 5,8% höheren Goldanteil, sowie 1,6% weniger Indium. Auch Gallium ist in beiden Proben weniger vertreten als angegeben. Die Messung nach den Korrosionsversuchen zeigt bei beiden Proben einen prozentual geringeren Anteil von Gold und Indium, wodurch die anderen Bestandteile im Verhältnis ansteigen. An einigen Stellen haben sich auch Natriumchloridablagerungen gebildet (Abb. 31b). Im Bild von Probe 1 Messfleck 3 kann man gut die Korngrenzen des Metallgefüges erkennen, welche durch die Korrosion sichtbar werden (Abb. 30).

a) 50x (poliert)

b) 135x

c) 600x

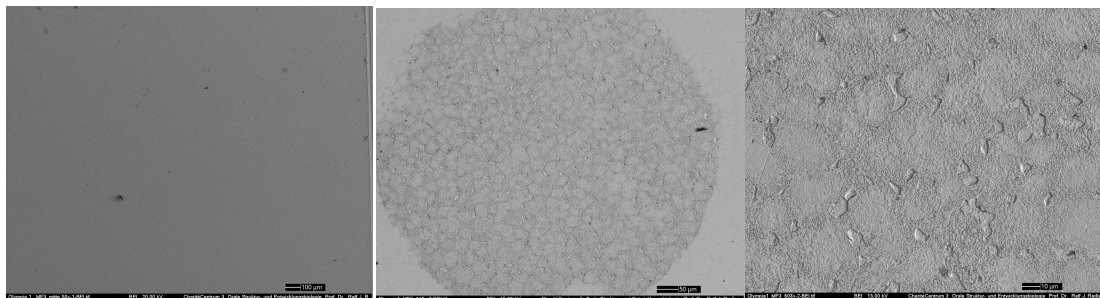


Abbildung 30: REM Aufnahmen von Olympia Probe 1 Messfleck 3

a) 50 fache Vergrößerung vor Elektrochemie

b) 135 und c) 600 fache Vergrößerung nach Elektrochemie

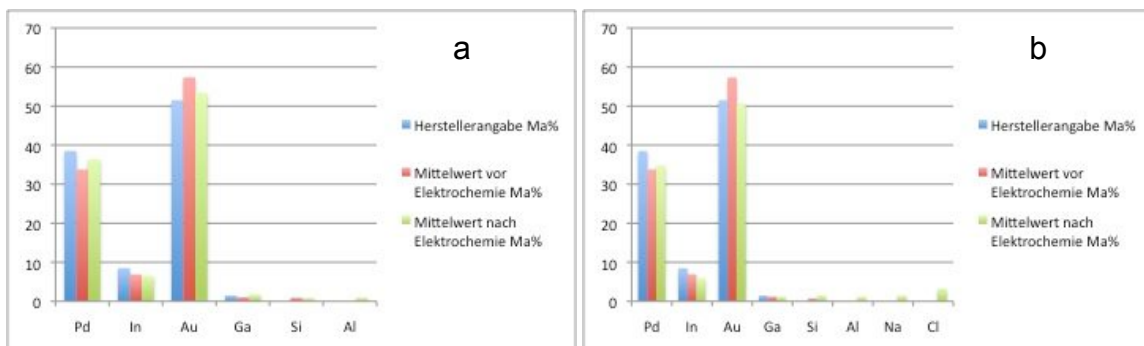


Abbildung 31: Zusammensetzung Olympia

Herstellerangabe und Mittelwerte aus EDX-Messung

a) Probe 1 b) Probe 2

6.3.4. Kin Palla

Die Silberwerte von Kin Palla entsprechen mit 45,68% und 46% den Herstellerangaben (46%). Mit 14,49% und 15,14% enthalten beide Proben mehr Gold (Hersteller: 12%) und mit 22,45% und 22,5% auch mehr Palladium (Hersteller: 20%), jedoch deutlich weniger Kupfer (Probe 1: 15,6%; Probe 2: 14,9%; Hersteller: 20%), sowie weniger Indium als angegeben. Die Analyse nach Elektrochemie offenbart gestiegene Silberanteile (54,6%; 53,5%) und drastisch gesunkene Kupferanteile (2,2%; 2,1%). Auch die Gold- (6,36%; 6,14%) und Palladiumwerte (13,5%; 13,03%) sind auf die Hälfte gesunken. Dagegen sind auf allen Messflecken oberflächliche Chloridablagerungen (14,87% und 23,21%) entstanden, welche im elektronenmikroskopischen Bild nicht deutlich sichtbar werden, jedoch in der EDX-Analyse hervorstechen (Abb. 32 & 33).

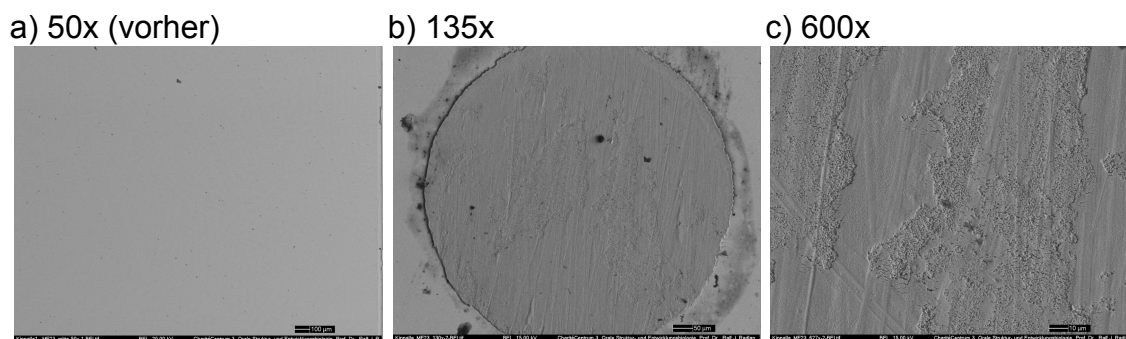


Abbildung 32: REM Aufnahmen von Kin Palla Probe 1 Messfleck 33

a) 50 fache Vergrößerung vor Elektrochemie

b) 135 und c) 600 fache Vergrößerung nach Elektrochemie

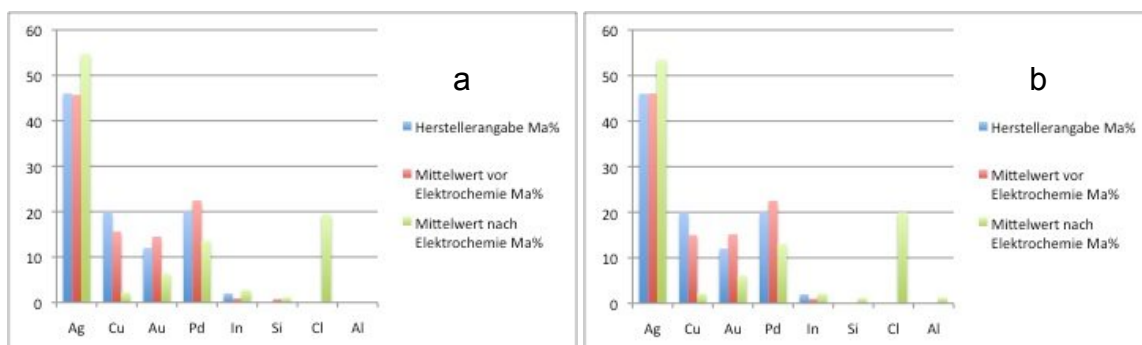


Abbildung 33: Zusammensetzung Kin Palla

Herstellerangaben und Mittelwerte aus EDX-Messung

a) Probe 1 b) Probe 2

6.3.5. Wirobond LFC

Die oberflächliche Zusammensetzung ist sowohl vor, als auch nach Elektrochemie innerhalb der Proben sehr homogen. Der Cobalt-Anteil ist im Vergleich zur Herstellerangabe vor den elektrochemischen Messungen im Mittel um 2% niedriger, Eisen ist um 1,35% niedriger und Molybdän um 2,6 bis 3,15% stärker vertreten als angegeben. Die prozentualen Veränderungen nach Elektrochemie sind bei Probe 1 innerhalb der Messtoleranz kaum feststellbar, bei Probe 2 verändern sich die Verhältnisse jedoch deutlicher. Vor allem Cobalt steigt um 3,5% auf 34,3% an, Molybdän sinkt um 3,2% auf 4,38%. Auf nahezu allen Messflecken sind vor und nach Elektrochemie leichte Spuren von Aluminium und Silizium nachweisbar. Die elektronenmikroskopischen Bilder zeigen nach Elektrochemie deutlich die Korngrenzen auf dem Messfleck (Abb. 34c).

a) 50x (vorher)

b) 135x

c) 600x

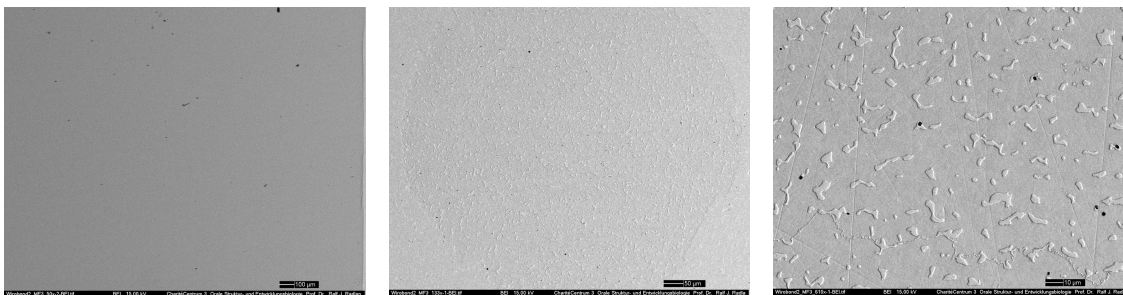


Abbildung 34: REM Aufnahmen von Wirobond Probe 2 Messfleck 3

a) 50 fache Vergrößerung vor Elektrochemie

b) 135 und c) 600 fache Vergrößerung nach Elektrochemie

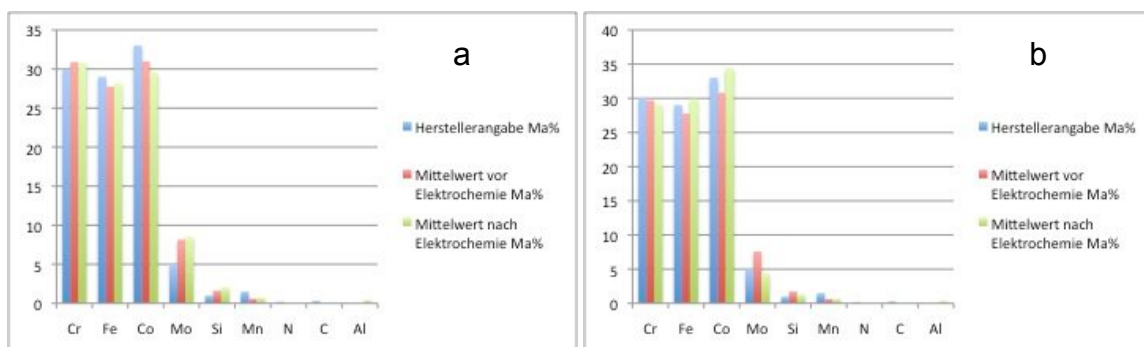


Abbildung 35: Zusammensetzung Wirobond

Herstellerangaben und Mittelwerte aus EDX-Messung

a) Probe 1 b) Probe 2

Tabelle 14: Gegenüberstellung der Daten zur Legierungszusammensetzung:
Werte laut Hersteller und mit EDX ermittelte Daten auf den oben
gezeigten Messflecken vor und nach elektrochemischer Korrosion

Legierung	Herstellerangaben	Zusammensetzung(Ma%)		
		EDX Messungen (Vergrößerung)		
		prä Korrosion (50x)	post Korrosion (135x)	post Korrosion (600x)
Bio Herador 1MF18				
Au	86,2	92,88	85,78	84,95
Pt	11,45	4,19	13,13	13,45
Zn	1,5	1,34	1,09	1,6
Mn	0,1	0,0	0,0	0,0
Ta	0,3	0,0	0,0	0,0
Ru	0,4	0,0	0,0	0,0
Ir	0,05	0,0	0,0	0,0
Gaudent 1MF33				
Al	10	6,15	10,4	18,1
Mn	1,2	1,53	1,76	2,85
Fe	1,4	1,39	2,69	5,14
Ni	3,5	4,24	6,07	8,55
Cu	82,7	86,7	56,66	29,17
Si	0,0	0,0	0,61	1,16
Cl	0,0	0,0	21,82	35,03
Olympia 1MF3				
Pd	38,5	33,64	35,48	36,19
In	8,5	7,29	7,82	7,27
Au	51,5	58,27	53,46	55,09
Ga	1,5	0,8	3,24	1,44
Kin Palla 1MF33				
Ag	46	45,85	54,11	57,66
Cu	20	16,45	4,13	1,24
Au	12	13,6	7,46	5,38
Pd	20	22,47	14,49	10,12
In	2	0,87	2,36	2,35
Si	0,0	0,76	1,23	1,01
Cl	0,0	0,0	16,23	22,22
Wirobond 2MF3				
Cr	30	30,64	28,75	29,23
Fe	29	29,26	30,14	29,88
Co	33	30,26	34,11	34,58
Mo	5	7,44	4,87	3,99
Si	1	1,76	1,15	1,3
Mn	1,5	0,63	0,88	0,94
N	0,2	0,0	0,0	0,0
C	0,3	0,0	0,0	0,0
Al	0,0	0,0	0,11	0,09

6.4. Rauheit

Je Legierung wird ein ausgewählter Messfleck (siehe Abschnitt 5.3.) mit Hilfe des Alicona Mikroskops optisch vermessen. Neben den Rauheitsdaten entstehen auf diese Weise auch dreidimensionale Abbildungen der Oberfläche. Sehr glatte Oberflächenbereiche (Politur) können auf Grund von optischen Reflexionen nur unzureichend oder gar nicht abgebildet und vermessen werden, dies betrifft vor allem die Randbereiche der Messflecken.

Tabelle 15: Ergebnisse der Rauheitsmessung und Standardabweichung (SD)

Legierung / Messfleck	Mittlere Höhe des Profils:			
	Innerhalb des Messflecks	SD	Außerhalb des Messflecks	SD
BioHerador 1 MF18	409,96 nm	4,8003 nm	953,07 nm	35,38 nm
Gaudent 1 MF33	1,433 µm	47,863 nm	346,25 nm	13,398 nm
KinPalla 1 MF33	705,26 nm	1,084 nm	372,29 nm	17,605 nm
Olympia 1 MF3	162,93 nm	1,2714 nm	585,1 nm	15,556 nm
Wirobond 2 MF3	462,9 nm	20,872 nm	0,0	0,0

Bio Herador 1 Messfleck 18

Die Oberfläche innerhalb des Messflecks ist scheinbar geglättet, die Rauheitswerte zeigen eine deutliche Abnahme der Rauheit innerhalb des Messflecks im Vergleich zur Umgebung.

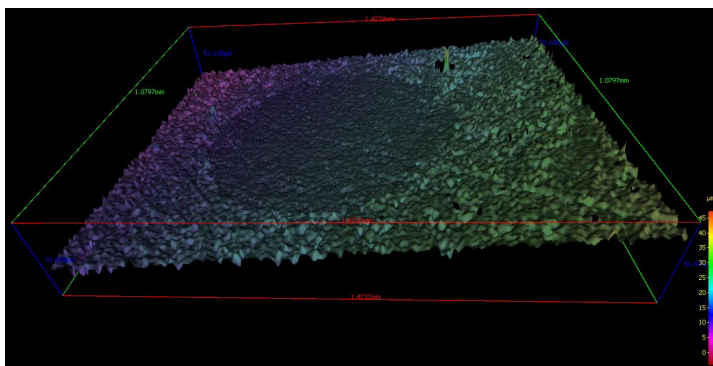


Abbildung 36: 3D Rekonstruktion der Oberfläche von Bio Herador Probe 1 Messfleck 18
Kantenlänge 1,08mm x 1,42mm

Gaudent 1 Messfleck 33

Die Rauheit nimmt innerhalb des Messflecks stark zu, es sind deutliche Ablagerungen auf der korrodierten Oberfläche innerhalb des Messflecks zu erkennen.

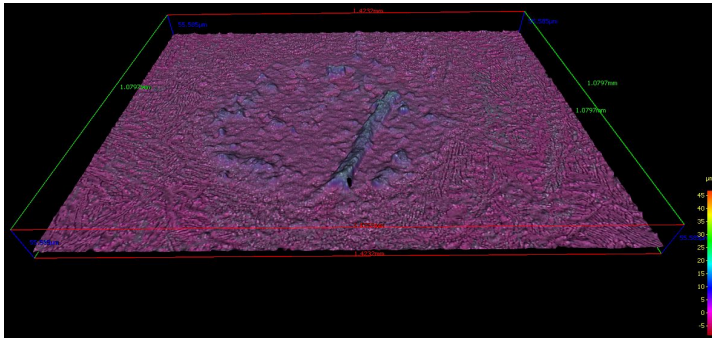


Abbildung 37: 3D Rekonstruktion der Oberfläche von Gaudent Probe 1 Messfleck 33
Kantenlänge 1,08mm x 1,42mm

Olympia 1 Messfleck 3

Eine unzureichende Wiedergabe der polierten Umgebung auf Grund von Reflexionen in der Optik führt zu unbrauchbaren Rauheitsdaten am Randbereich. Die Abbildung zeigt jedoch eine scheinbar geglättete Oberfläche innerhalb des Messflecks.

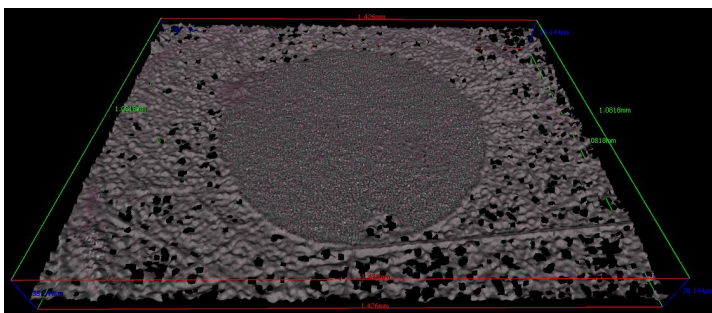


Abbildung 38: 3D Rekonstruktion der Oberfläche von Olympia Probe 1 Messfleck 3
Kantenlänge 1,08mm x 1,42mm

Kin Palla 1 Messfleck 33

Die Messwerte zeigen eine deutliche Zunahme der Rauheit auf dem Messfleck im Vergleich zur polierten Umgebung. Dies wird auf der 3D-Abbildung weniger deutlich.

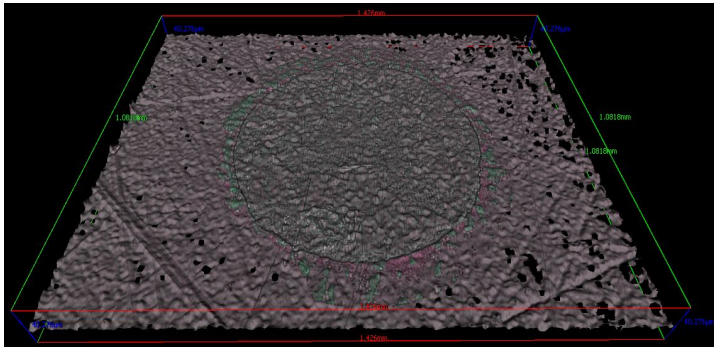


Abbildung 39: 3D Rekonstruktion der Oberfläche von Kin Palla Probe 1 Messfleck 33
Kantenlänge 1,08mm x 1,42mm

Wirobond 2 Messfleck 3

Außerhalb des Messflecks ist mit dieser Technik keine korrekte Messung möglich, da die polierte Oberfläche zu starke Reflexionen in der Optik verursacht. Die Werte sind deshalb mit 0,0 angegeben. Innerhalb des Messflecks nimmt die Oberflächenrauheit zu, sodass hier eine Messung möglich ist.

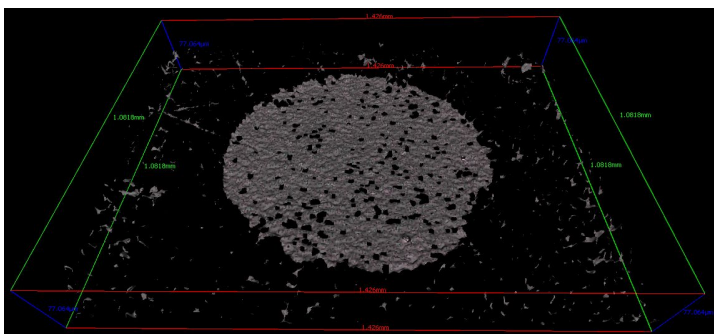


Abbildung 40: 3D Rekonstruktion der Oberfläche von Wirobond Probe 2 Messfleck 3
Kantenlänge 1,08mm x 1,42mm

7. Diskussion

7.1. Diskussion der eigenen Daten

Anliegen dieser Arbeit ist es, Versuche zur elektrochemischen Charakterisierung von fünf Legierungen aus einem Round Robin Test im Hinblick auf ihre Korrosionsstabilität durchzuführen, zu bewerten und auf ihre Reproduzierbarkeit hin zu untersuchen. Dazu müssen zunächst die Proben als solche kritisch betrachtet werden:

Die Zusammensetzungen der Legierungen werden vom Hersteller häufig nur in Gewichtsprozent angegeben. Die Umrechnung in Atomprozent zeigt jedoch die eigentlichen Mengenverhältnisse der Bestandteile zueinander. Edle Bestandteile nehmen auf Grund ihrer hohen Masse prozentual ab, unedle Bestandteile nehmen dagegen oft deutlich zu. Und genau diese sind es, die an der Oberfläche gehäuft auftreten, zu Korrosionsprozessen führen und herausgelöst werden. Die Zusammensetzung in Atomprozent ist demnach äußerst wichtig für das Verständnis der Korrosionsprozesse und die Interpretation der Ergebnisse [22,25]. Die Ergebnisse der Röntgenanalyse EDX der oberflächlichen Zusammensetzung der Proben vor den elektrochemischen Versuchen stimmen gut mit den von den Herstellern angegebenen prozentualen Zusammensetzungen überein (Masse%), auf einigen Proben gibt es aber auch Abweichungen (Tabelle 14). Diese sind unter Anderem auf die Wärmebehandlung im Rahmen des simulierten Keramikbrandes zurückzuführen [4]. Des Weiteren zeigt die EDX-Analyse das die Zusammensetzung, abhängig von Legierung und Probe, an verschiedenen Stellen auf ein und derselben Oberfläche durchaus unterschiedlich sein kann. Also sind möglicherweise auch die Korrosionswerte und Produkte verschieden [50]. Diese Tatsache macht die Notwendigkeit einer differenzierten Betrachtung der Werkstoffoberfläche deutlich. Mit Hilfe des Mini-Cell Systems ist dies möglich, da sehr kleine Messflächen unabhängig voneinander untersucht werden können. „Stellt man in einer Graphik alle Messkurven von der Oberfläche ein und derselben Probe gegenüber, so erhält man Einblick in die Variabilität wie auch Stabilität der untersuchten Legierungsprobe“ [25] (Abb. 7 – 11).

Bei der Vorbereitung haben Herstellung und Vorbehandlung der Proben großen Einfluss auf das Korrosionsverhalten und die Zelltoxizität [4,19,21,38,42]. Die Bearbeitung der Probenoberfläche ist dabei von entscheidender Bedeutung [45]. Durch geeignete Politur, wie im Protokoll der Norm ISO 10271 vorgeschrieben, wird die Oberfläche in einen reinen Zustand gebracht, ähnlich der Politur vor dem Einsatz in der

Mundhöhle. Doch auch der Eintrag von Rückständen des Poliermittels kann sich negativ auf das Korrosionsverhalten auswirken. Darum ist es empfehlenswert die Proben zur weiteren Reduktion eventueller Rückstände nach der Politur im Ultraschallbad zu reinigen [1,4,16]. Kritisch zu betrachten ist auch die Wahl des Formats der Probekörper. In diesem Versuch wurden Probekörper verwendet, welche der ISO-Norm entsprechen. Auf Grund der beträchtlichen Größe der Proben können diese kaum gleichmäßig und homogen poliert werden. Schon beim Gießen der Proben stellt sich das Problem der ungleichmäßigen Abkühlung vom Rand zum Zentrum hin dar. Dadurch wird die Migration einzelner Legierungsbestandteile gefördert. Diese Faktoren können wiederum uneinheitliche Oberflächenzustände begünstigen, es kommt unter Umständen zur Anreicherung von unedlen Legierungsbestandteilen an der Oberfläche und somit zu deren Korrosion [2,7]. Allein von der Größe des Anteils eines Metalls in einer Legierung kann demnach nicht auf die Menge der in Lösung gehenden Ionen dieses Metalls geschlossen werden [36].

Beim Versuchsaufbau ist zu beachten, dass der pH-Wert von 2,3 der Korrosionslösung eine sehr starke Beanspruchung darstellt, welche im Mund nur in engen Spalten bzw. beim Genuss saurer Getränke/Speisen auftritt. Die Menge der freigesetzten Ionen ist bei einem pH-Wert von 2,3 am größten [36]. Auch die aus den I-E-Kurven ermittelten Korrosionsgeschwindigkeiten spiegeln die stärkste mögliche Korrosion wieder, da sie anhand des Kurvenanstiegs am Korrosionspotential berechnet werden.

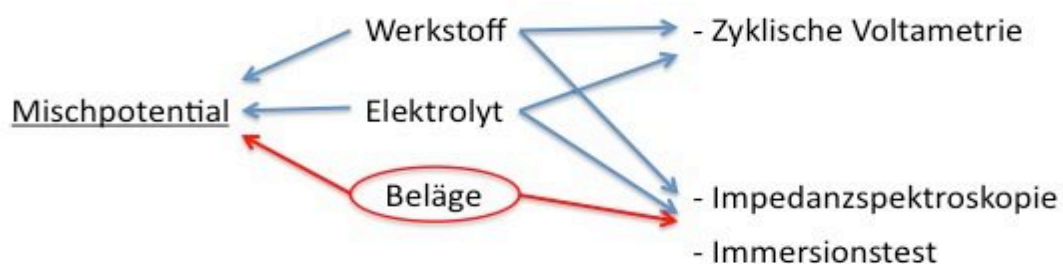


Abbildung 41: Einflussgrößen auf das Mischpotential bzw. die Messergebnisse der Untersuchungsmethoden

Bei der Elektrochemie ist weiterhin zu beachten, dass das gemessene Potential in jedem Fall ein Mischpotential darstellt, welches durch die lokale Zusammensetzung innerhalb der Werkstückoberfläche, durch Ionen im Elektrolyten und durch anhaftende Beläge und Deckschichten beeinflusst wird (Abbildung 41). Das in den vorliegenden Untersuchungen genutzte Protokoll der zyklischen Voltammetrie schließt den Einfluss

von Belägen aus, da diese im Zuge des anfänglichen Reinigungsscans eliminiert werden. Nicht auszuschließen sind hingegen mögliche Veränderung der elektrochemischen Aktivität der Oberfläche durch die Bearbeitung (Politur) und den damit verbundenen Eintrag von Schleifmitteln. Diese Schleifmittel in Form von Silizium und Aluminium in der Oberfläche können mit Hilfe der EDX-Analyse nachgewiesen werden (Abb. 29, 31, 33). Des Weiteren bilden sich an einigen Stellen Deckschichten, welche durch Reaktionen von Legierungsbestandteilen mit Ionen des Elektrolyten entstehen. Diese Deckschichten in Form von Oxiden und/oder Chloriden, wie z.B. Aluminiumoxid, Kupferoxid, Kupferchlorid oder Silberchlorid, lagern sich auf der Oberfläche ab (Abb. 28b & c) und haben so wesentlichen Einfluss auf die Messwerte.

7.2. Zyklische Voltammetrie

Die zyklische Voltammetrie liefert dennoch auf den verschiedenen Messfeldern in kurzer Zeit reproduzierbare Ergebnisse. Anhand der Graphen sind Korrosions- und Passivierungsvorgänge identifizierbar. Jedoch auch die Unterschiede im Reaktionsverhalten benachbarter Bereiche der Oberfläche sind an den zusammengestellten Graphen der Legierungen gut erkennbar (Abb. 7 - 11). Die Graphen und Mittelwertkurven lassen detaillierte Rückschlüsse auf die Korrosionsprozesse zu (Abb. 42). Legierungen wie Gaudent und Kin Palla, neigen bedingt durch ihre starke Kupferoxidation zu Korrosion. In Folge dessen ändert sich ihre Oberfläche. Diese wird einerseits durch Herauslösen von Bestandteilen aufgeraut (Abb. 32c & 37), sodass es zu einer Oberflächenvergrößerung kommt, welche korrosive Prozesse begünstigt. Andererseits wird die Zusammensetzung der Oberfläche durch selektives Herauslösen von Elementen sowie durch das Abscheiden von schwerlöslichen Reaktionsprodukten verändert (Abb. 29 & 33). Eine dermaßen angegriffene Oberfläche ist in besonderem Maße korrosionsanfällig und führt im zweiten Zyklus der Voltammetrie zu entsprechend höheren Stromstärken und Korrosionswerten (Abb. 42b/d, Abb. 46). Beide Legierungen erreichen früh ihr Durchbruchpotential. Bei Kin Palla kann aus dem graphischen Verlauf auch auf die korrodierenden Elemente geschlossen werden. Der erste Peak, welcher bei 0,0 V zu erkennen ist, steht für die Silberoxidation. Der zweite Peak bei 0,5 V stellt die Palladiumoxidation dar. Die im EDX Ergebnis sichtbare deutliche Abnahme des Cu-

Anteils im analysierten Messfleck weist darauf hin das Cu herausgelöst wird. Da unter Anderem Kupfer-Ionen bekanntermaßen zelltoxisch wirken sollten diese Legierungen heutzutage keine Verwendung für Zahnersatz finden [47]. Im Falle von Kin Palla gibt die Ag-Anreicherung Hinweis auf die Bildung von schwerlöslichem AgCl. Letzteres wandelt sich mit der Zeit in Ag₂O um und erscheint dann als schwarzer Belag.

Im Falle von passivierenden Legierungen wie Wirobond LFC, einer Co-Cr-Fe-Mo Legierung, ist die am Nullstrompotential, das dem Korrosionspotential entspricht, aus der Austauschstromdichte berechnete Korrosionsgeschwindigkeit der Geschwindigkeit der Passivschichtbildung gleichzusetzen. In diesem Fall wird die Legierung durch die Schicht vor weiterer Korrosion geschützt. Da diese Schicht elektrochemisch nicht reduziert wird, bildet sich so die eigentlich elektrochemisch aktive Oberfläche aus, erkennbar an einem gestiegenen Polarisationswiderstand, respektive verringerter Korrosionsrate (Abb. 12, 13 und 42e). Das Korrosionspotential weist darauf hin, dass die Oberfläche mit einer Fe-Oxid-Cr-Oxid Schicht bedeckt ist. Trotzdem sind im REM Bild die Korrosionseinflüsse sichtbar, die Korngrenzen sind oberflächlich freigelegt (Abb. 34). Ähnliches wurde auch von Viennot et al. beschrieben [41]. Die oberflächliche Zusammensetzung verändert sich dadurch aber kaum. Eine anodische Polarisation bis hin zum Durchbruchpotential E_d und darüber hinaus führt zu einer verstärkten Reaktion mit der Folge der Bildung von Me₁Ox/Me₂Ox/Me₃Ox – Schichten. Im Falle von Wirobond LFC scheint dies zur Bildung von Mischoxydschichten aus Fe-Cr und Co zu führen. Allerdings ist dies mit Hilfe der hier eingesetzten Analysemethoden (MCS und EDX) nicht eindeutig zu klären. Im zweiten Durchlauf der zyklischen Voltammetrie fallen die Kurven von Messfleck WB1MF3 und WB2MF3 auf (Abb. 11b). Beide Messflecken befinden sich am Rand der Probe. Hier liegt das Nullstrompotential deutlich verschoben bei -0,16 V bzw. 0,04 V. Dieses Verhalten ist schon im ersten Durchlauf angedeutet, da auch hier die Kurven genau dieser beiden Messflecken leicht in den anodischen Bereich verschoben sind. Es scheint sich die schützende Passivschicht gar nicht bzw. nur teilweise gebildet zu haben, sodass es dennoch zu höheren Stromstärken und zu Korrosion kommt. Möglicherweise ist dies durch Verunreinigungen innerhalb der Oberfläche entstanden, welche sich im ersten Zyklus an der Oberfläche anreichern und im zweiten Zyklus das Messergebnis dann entsprechend stark beeinflussen. Der Peak bei 0,15 V im ersten Durchlauf und die Lage von E_0 im zweiten Durchlauf lassen auf eine Beteiligung von Kupfer schließen. Diese Informationen der einzelnen Messflecken gehen in der Mittelwertkurve unter. Dies zeigt

wie wichtig eine differenzierte Betrachtung der Kurven der jeweiligen Messflecken ist. Das erkennbare Rauschen im zweiten Durchlauf aller anderen Messkurven deutet darauf hin, dass hier sehr wenig Strom fließt, da die intakte Passivschicht höhere Stromstärken verhindert.

Bei den goldhaltigen Legierungen Bio Herador und Olympia erwartet man auf Grund der Zusammensetzung keine Korrosion. Bleibt die Frage, welche Prozesse an diesen Legierungsoberflächen im Verlauf der elektrochemischen Belastung auftreten. Bekannt ist, dass die H₂ Entwicklung an edlen Elementen mit signifikant geringerer Überspannung als an nicht edlen Elementen abläuft. Daher wird in kathodischer Polarisationsrichtung, sofern kein unedles Element Bestandteil der Legierung ist, Wasserstoff gebildet. Dies ist insofern bemerkenswert, da diese Tatsache bei der Bildung von galvanischen Elementen durch Kontakt mit anders zusammengesetzten Legierungen von sehr entscheidender Bedeutung ist.

Bei den Austauschstromdichten liegen die Edelmetall-Legierungen mit den NEM-Legierungen auf Augenhöhe. Die konstanten Werte vom ersten zum zweiten Zyklus der Voltammetrie zeigen aber, dass sich die Oberflächenaktivität bei Bio Herador und Olympia nicht verändert, also keine Korrosion stattfindet (Abb. 12, 13, 42a/c, 46). Die Messung auf Messfleck 3 Probe 1 von Bio Herador zeigt im zweiten Durchlauf dennoch höhere Stromstärken. Hier scheinen einzelne Bestandteile der Legierung angegriffen zu werden. Weiterhin ist auffällig, dass die goldhaltigen Legierungen die größte Variabilität bezüglich der Lage von E_0 aufweisen. Bei beiden Legierungen ist nach zyklischer Voltammetrie der Oberflächenanteil von Gold leicht gesunken, der Anteil von Platin bzw. Palladium hingegen leicht gestiegen. Olympia zeigt bei 0,8 V einen Peak, dieser deutet auf eine Palladiumoxidation hin (Abb. 9). Die elektrochemische Beanspruchung hat also auch auf den goldhaltigen Legierungen Spuren hinterlassen.

Im REM-Bild (Abb. 30) sind vor allem bei Olympia nach zyklischer Voltammetrie deutlich die Gefügegenzen und Defekte erkennbar [40]. Es wurde erwartet, dass im Falle von Olympia Gallium und Indium als Legierungsbestandteile im Kurvenverlauf der zyklischen Voltammetrie zu erkennen sind, da diese in saurem pH oxidieren und Oxidschichten bilden können. Dies ist aber nicht der Fall, wahrscheinlich auf Grund der geringen Konzentration. Die EDX Analysen zeigen signifikant geringere Mengen an Gallium im Vergleich zu den Herstellerangaben (0,8 ma%). Nach elektrochemischer Beanspruchung ist der prozentuale Anteil von Gallium aber auf 3,8 ma% gestiegen.

Gallium reichert sich also an der Oberfläche an und beeinflusst somit die Aktivität. Der Anteil von Indium blieb hingegen konstant.

Auch die Oberfläche von Bio Herador hat sich verändert (Abb. 26). Bei den Rauheitsmessungen ist die Fläche innerhalb des Messflecks nach Elektrochemie allerdings weniger rau als die Fläche außerhalb des Messflecks (Tab. 15; Abb. 36 & 38). Dies trifft auch auf Olympia zu und deutet eher auf eine elektrochemische Reinigung der Oberfläche als auf eine Beschädigung hin.

In Abbildung 42 sind die Mittelwertkurven der Durchläufe 1 und 2 aller Legierungen dargestellt. Es zeigen sich charakteristische Kurvenverläufe für jede Legierung. Die Änderungen von Durchlauf 1 zu Durchlauf 2 bei Gaudent, Kin Palla und Wirobond zeigen deutlich, dass nur ein einzelner Durchlauf zur Bestimmung des Korrosionsverhaltens nicht ausreicht. Erst der Vergleich mehrerer Durchläufe offenbart die elektrochemische Aktivität der Probe.

Bei Bio Herador und Olympia verändert sich der Kurvenverlauf kaum. Diese Edelmetalllegierungen sind an ihrer Oberfläche nicht oder wenig aktiv. Bei Gaudent und Kin Palla hingegen steigt die Stromstärke vom ersten zum zweiten Durchlauf deutlich an. Hier passiert etwas an der Oberfläche des Messflecks. Es findet Korrosion statt. Bei Wirobond sinkt die Stromstärke der Kurven vom ersten zum zweiten Durchlauf. Es findet eine Passivierung statt, das Korrosionspotential sinkt. Diese Informationen lassen sich auf den ersten Blick aus den beiden Kurven ablesen. Ein Vergleich der Kurven der Einzelnen Messflecken (Abb. 7-11) zeigt aber auch, dass die elektrochemische Aktivität innerhalb der Proben nicht gleichmäßig ist sondern zwischen den Messflecken schwankt. Erstaunlicherweise ist dies insbesondere bei Bio Herador und Olympia, also den Edelmetalllegierungen, der Fall.

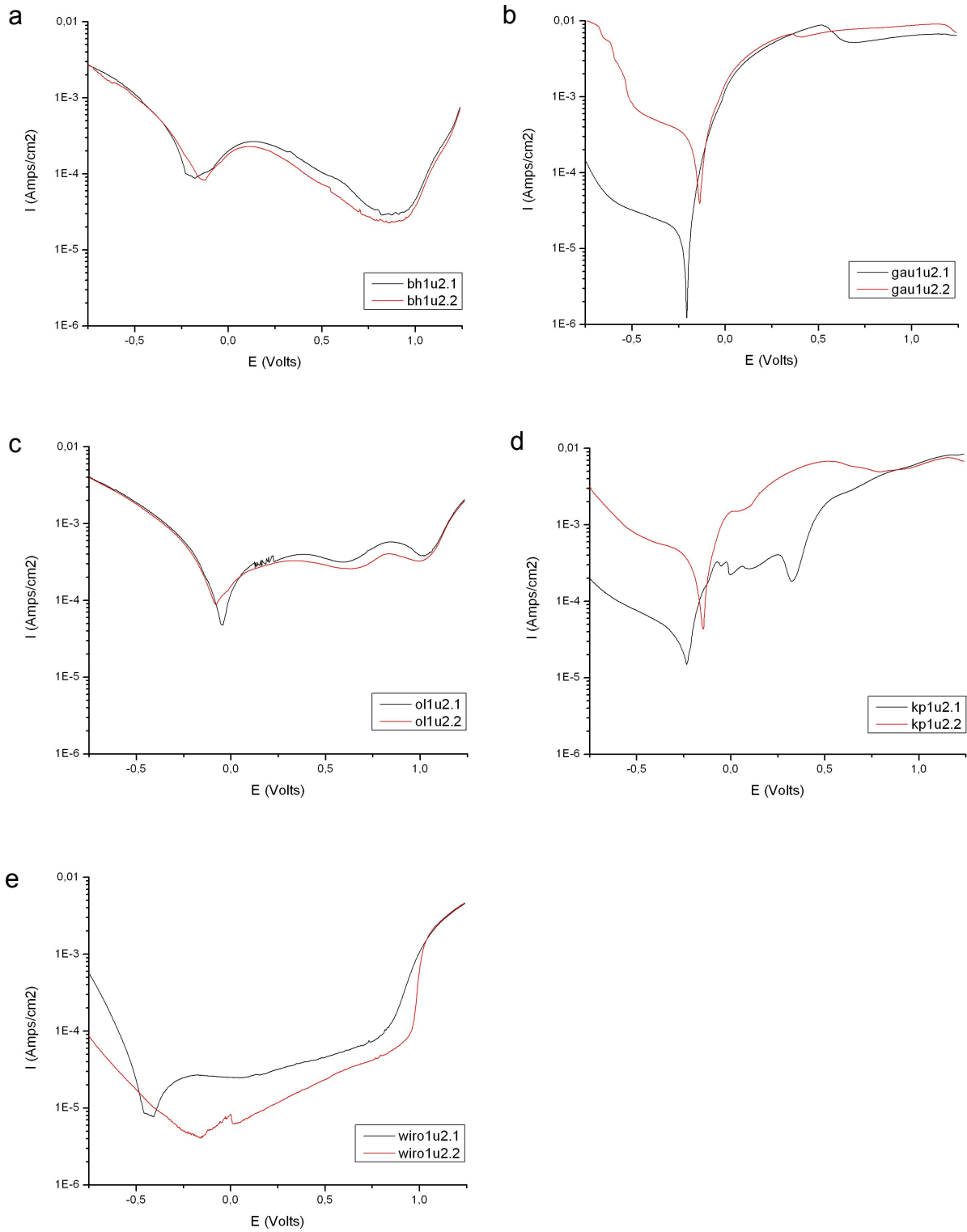


Abbildung 42: Mittelwertkurven der zyklischen Voltammetrie Durchlauf 1 und 2
(schwarz: Durchlauf 1, rot: Durchlauf 2)

a) Bio Herador b) Gaudent c) Olympia d) Kin Palla e) Wirobond

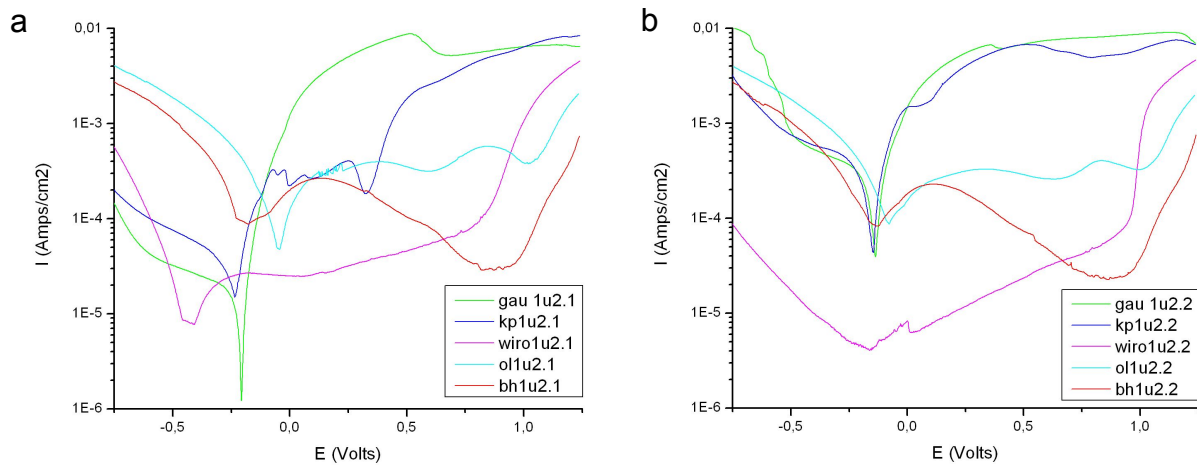


Abbildung 43: Mittelwertkurven aller Legierungen nebeneinander

a) Durchlauf 1 b) Durchlauf 2

Die Betrachtung der Mittelwertkurven aller Legierungen je Durchlauf (Abb. 43) zeigt, dass die Lage des Nullstrompotentials im ersten Durchlauf sehr verschieden ist. Im zweiten Durchlauf hingegen liegt E_0 für alle Legierungen im Mittel bei -0,125 Volt. Die Kurven von Gaudent und Kin Palla unterscheiden sich im ersten Durchlauf deutlich voneinander. Im zweiten Durchlauf verlaufen sie fast parallel. Hier zeigt sich ein charakteristischer Verlauf mit aktivem Korrosionsverhalten ab E_0 ohne passives Plateau. Die Aktivität der beiden Legierungen liegt hier auf gleichem Niveau. Die Kurvenverläufe der beiden Edelmetalllegierungen gleichen sich in beiden Durchläufen im negativen Polarisationsbereich. Ab 0,2 Volt gehen die Kurven dann deutlich auseinander. Hier macht sich der Einfluss des höheren Edelmetallanteils von Bio Herador mit entsprechend passivem Verhalten bemerkbar.

7.3. Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie ist in der Lage sehr detaillierte Einblicke in Korrosionsprozesse und Passivierungsvorgänge zu liefern [37]. Die genaue Interpretation der Impedanzspektren erfordert auf Grund deren Komplexität und Vielfalt jedoch weitere Untersuchungen und würde den Rahmen der vorliegenden Arbeit überschreiten. Dennoch sollen anhand der Graphen und der mit Hilfe der Software Zview® (Scribner Associates USA) ermittelten Ersatzschaltbilder einige Zusammenhänge verdeutlicht werden. Die Ersatzschaltbilder und die mit deren Hilfe berechneten Widerstände und Kapazitäten wurden bereits im Ergebnisteil (6.2.) dargestellt.

Alle Prozesse welche untersucht werden beziehen sich auf die Grenzfläche zwischen Werkstück und Elektrolyt. Hier findet ein Austausch von Elektronen statt, welcher gemessen wird. Die hier ablaufenden Prozesse hängen ab von der Oberflächenbeschaffenheit. Da diese nicht auf allen Messflecken identisch ist, treten auch unterschiedliche Prozesse an der Oberfläche zu Tage, welche sich im Verlauf der Impedanzspektren und in Folge dessen in den Ersatzschaltbildern widerspiegeln. Ob die Oberfläche intakt ist, mit Poren versehen ist, bzw. eine Deckschicht besitzt kann man anhand der Ersatzschaltbilder erkennen (Abb. 44).

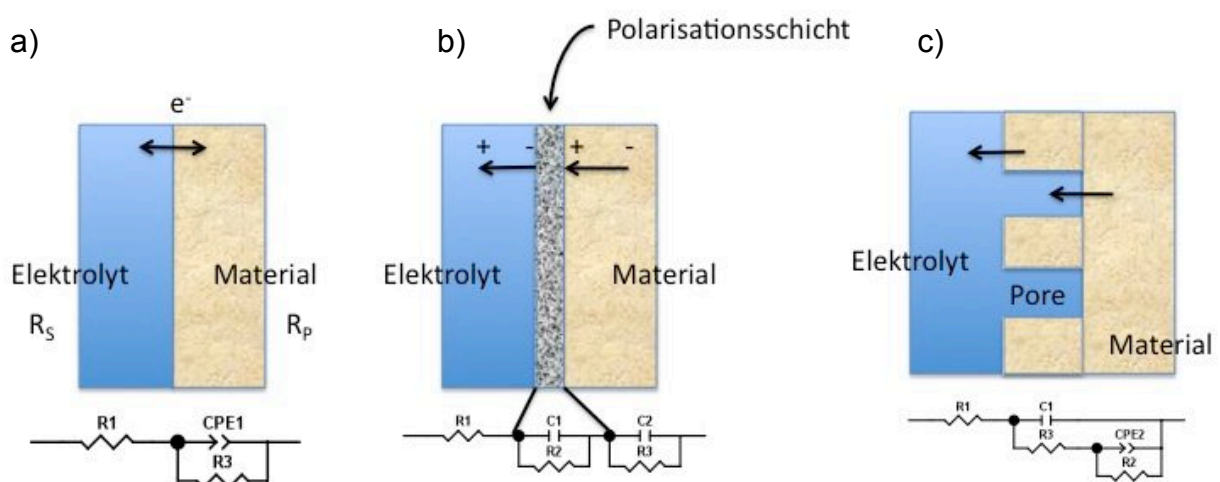


Abbildung 44: Oberfläche und Schaltbildmuster der Impedanzspektroskopie

- a) normale Grenzfläche
- b) Deckschicht
- c) poröse Oberfläche

Galo et al. haben in ihren jüngsten Untersuchungen lediglich ein einfaches Schaltbild zur Erklärung der Prozesse während der Impedanzspektroskopie verwendet [12]. Es kann jedoch gezeigt werden, dass im Falle der hier untersuchten Legierungen unterschiedliche Schaltbilder zur Anwendung kommen müssen um die komplexen Vorgänge an der Oberfläche erklären zu können.

Bei den goldhaltigen EM-Legierungen sind diese Prozesse relativ konstant, sodass hier einheitliche Schaltbilder zur Anwendung kommen können (Abb. 45). Der Widerstand R_1 (R_s) bezeichnet den Lösungswiderstand, der Widerstand R_2 und der parallel geschaltete Kondensator (C_1/CPE_1) bezeichnen den Widerstand bzw. die Kapazität an der intakten Grenzfläche zwischen Werkstoff und Elektrolyt. Im Falle von Olympia tritt noch eine Kapazität zwischen Elektrolyt und Werkstück auf, welche durch eine nicht genauer definierbare Deckschicht verursacht werden könnte. Diese besteht möglicherweise aus Natriumchloridablagerungen (vergl. 6.3.3.), oder Oxidschichten verursacht durch Oxidation von Gallium und Indium.

Im Falle der NEM Legierungen kann man erkennen das bei einigen Ersatzschaltbildern der Grenzschicht ein weiterer Kreis mit Widerstand (R_3) und Kondensator (C bzw. CPE) aufgelagert ist (Abb. 45). Dieser Kreis steht für eine Pore, also einen Defekt innerhalb der Oberfläche, in welchem Korrosionsprozesse verstärkt ablaufen. Der Widerstand beschreibt in diesem Falle den Lösungswiderstand des Elektrolyten in der Pore. Bei anderen Schaltbildern ist dem Prozess an der Grenzfläche ein zweiter Schaltkreis nachgeschaltet. Dieser deutet auf eine Deckschicht zwischen Werkstoffoberfläche und Elektrolyt hin, welche elektrochemisch aktiv ist. Dies kann wie im Falle von Wirobond LFC die Polarisationschicht sein.

Die Impedanzspektren zeigen auf den Oberflächen der Proben von Gaudent und Kin Palla angedeutete Halbkreisformen (Abb. 17c, 21c). Dies ist in der Impedanz ein Zeichen für Korrosion beziehungsweise Oxidation, welche auf den hohen Kupfer- und Silbergehalt der Proben zurückzuführen ist (Tab. 3). Diese Ergebnisse bestätigen die Erkenntnisse aus der zyklischen Voltammetrie. Die anderen drei Legierungen zeigen diese Zeichen nicht. Im Falle von Kin Palla fällt auf, dass die Impedanzmessungen von Probe 1 trotz einheitlichen Schaltbildes andere Daten liefern als die Messungen von Probe 2. Schon die Ruhepotentiale sind auf den Messflecken von Probe 1 doppelt so hoch wie bei Probe 2 (Tabelle 10). Dies ist auch anhand der Kurvenverläufe ersichtlich. Vor allem die Polarisationswiderstände sind bei Probe 1 deutlich größer als bei Probe 2. Dies konnte auch mit der zyklischen Voltammetrie nachgewiesen werden. Hier weisen

die Kurven von Kin Palla Probe 1 im ersten Durchlauf im Bereich des passiven Plateaus wesentlich niedrigere Stromstärken und somit höhere Korrosionswiderstände auf als die Kurven von Probe 2 (Abb. 10a). Da dieses Phänomen innerhalb der Proben konstant ist muss eine unterschiedliche Beschaffenheit der Oberflächen von Probe 1 und 2 vorliegen, welche zu diesen Ergebnissen führt. Die Proben ein und derselben Legierung sind also nicht einheitlich und zeigen dementsprechend unterschiedliches Korrosionsverhalten.

Aus den Ersatzschaltbildern geht hervor, dass verschiedene Reaktionswiderstände auftreten, welche als Elektrolytwiderstand und Widerstand der Oberfläche bzw. Deckschicht interpretiert werden können. Aus den Impedanz-Grafiken ist ersichtlich, dass die Ausprägung dieser Deckschichtbildung auf ein und derselben Oberfläche an verschiedenen Stellen sehr unterschiedlich ist, die Oberflächenzustände und Reaktivitäten also nicht homogen sind. Dies beeinflusst die Ergebnisse erheblich und überlagert auch die Variation der Amplitude (10mV/15mV/20mV), welche hier keinen signifikanten Einfluss auf das Versuchsergebnis hat. Einzig die Proben von Wirobond zeigen einen Amplitudenabhängigen Verlauf (Abb. 23). Dies kann auf Oxidationsvorgänge und das damit verbundene Wachstum der Passivschicht zurückgeführt werden, welches mit steigender Amplitude angeregt wird. Die Ausnahme bildet die Messung Wirobond 219 (Probe 2 Messfleck 19). Hier nimmt die Kurve in allen Impedanzgraphen einen völlig eigenständigen Verlauf. Der im Verhältnis zu den anderen Messungen deutlich niedrigere Polarisationswiderstand lässt auf Korrosion schließen, ebenso die im Nyquist-Plot (Abb. 23c) erkennbare Halbkreisform im Kurvenverlauf. Die Passivschicht scheint hier nicht intakt zu sein. Ähnliche Phänomene sind bei Wirobond auch mit der zyklischen Voltammetrie aufgetreten. Verarbeitungsfehler können eine mögliche Ursache sein.

Die Unterschiede innerhalb ein und derselben Probe sowie die Varianz der oberflächlichen Zusammensetzung machen eine geeignete Interpretation jedoch schwierig. Im Falle der Impedanzspektroskopie ist weiterhin die Wahl des Ausgangspotentials von großer Bedeutung für die Messung. In den vorliegenden Versuchen wurde das Ruhepotential durch eine Messung vor jeder Impedanzmessung neu bestimmt und als Ausgangspotential verwendet (Tab. 4-12). Durch unterschiedliche Oberflächenzustände auf den Messflächen haben sich jedoch auch unterschiedliche Ruhepotentiale ergeben, wodurch die der Impedanzmessung zu Grunde liegenden Ausgangswerte nicht einheitlich sind. Für nachfolgende Versuchsreihen ist es deshalb

dringend ratsam das Nullstrompotential (Korrosionspotential) aus der zyklischen Voltammetrie, welches relativ konstant ist, als Basis für die Impedanzmessung heranzuziehen. Somit wäre auch die Vergleichbarkeit der Werte von Impedanz und zyklischer Voltammetrie gegeben.

Probe	Normale OF	Schicht	Polarisationsschicht	Pore
Bio Herador				
Olympia				
Gaudent				
Kin Palla				
Wirobond				

Abbildung 45: Zuordnung der Schaltbilder aus der Impedanzspektroskopie

7.4. Vergleich der eigenen Ergebnisse und mit der Literatur

Bei Betrachtung der Boxplots der Mini-Cell Untersuchung fällt auf, dass die beiden Goldlegierungen die höchsten I_0 Werte aufweisen, gefolgt von Kin Palla (Abb. 46a). Im zweiten Durchlauf ändert sich das. Bio Herador und Olympia weisen nun niedrigere Werte auf als Gaudent und Kin Palla. Die mit Abstand geringste Werte zeigt Wirobond (Abb. 46b). Hier ergibt sich die wahre Reihenfolge eher aus dem Vergleich der beiden Versuchsdurchläufe. Bei Gaudent und Kin Palla steigen die Messwerte vom ersten zum zweiten Durchlauf deutlich an. Die Oberfläche wird hier angegriffen und korrodiert, sodass im zweiten Durchlauf höhere Stromstärken gemessen werden. Bio Herador und Olympia verändern ihre Werte in beiden Durchläufen kaum. Die Oberfläche wird nicht

angegriffen. Die Höhe der Messwerte ergibt sich hier aus der Wasserstoffentwicklung und nicht durch Korrosion. Auf der Oberfläche von Wirobond bildet sich eine Passivschicht, welche die Legierung im weiteren Verlauf vor Korrosion schützt. Darum sinken die Austauschstromdichten im zweiten Durchlauf deutlich ab. Dem entsprechend verhalten sich die mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie ermittelten Polarisationswiderstände in entgegengesetzter Weise (Abb.13).

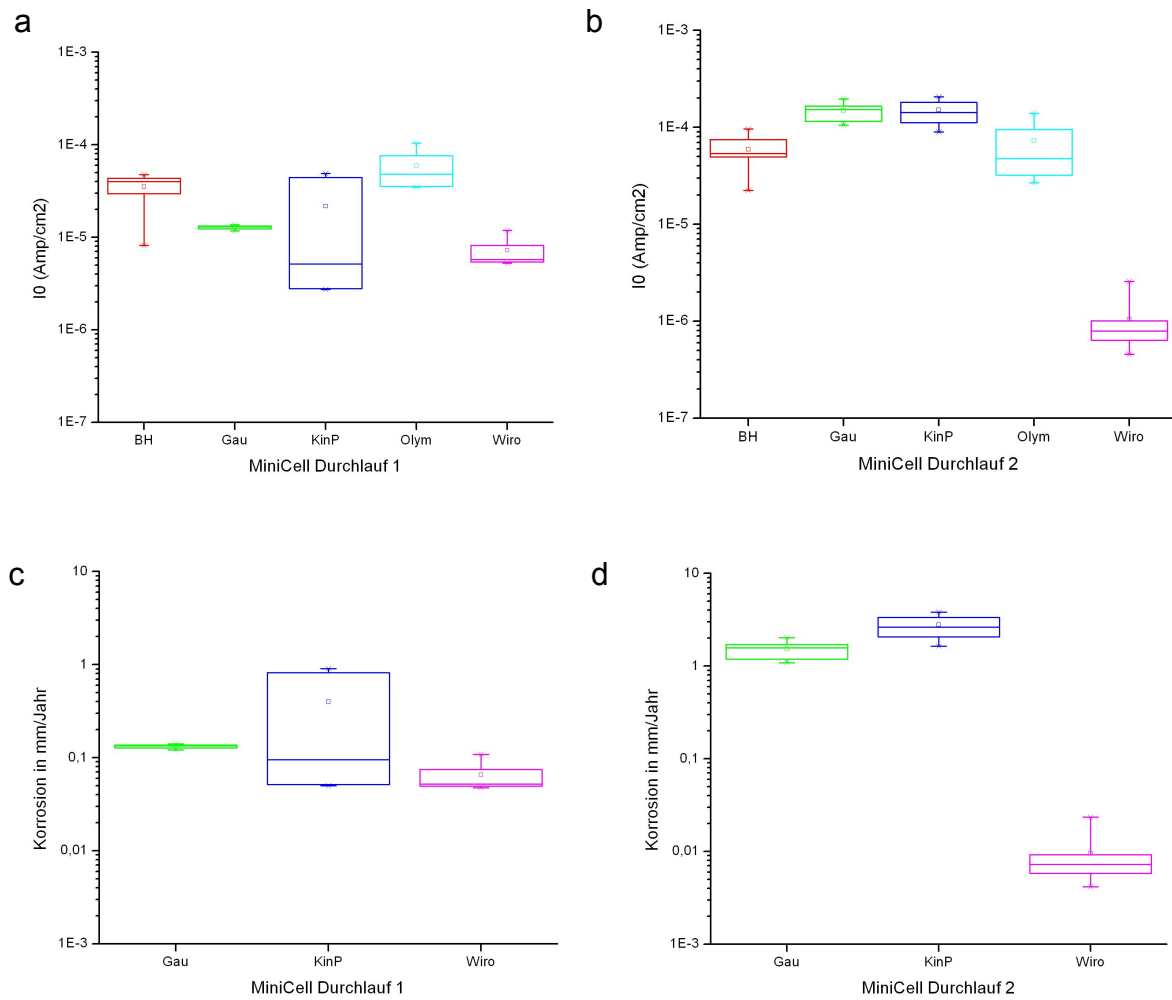


Abbildung 46: Boxplots zur Austauschstromdichte und Korrosionsrate

- a) Austauschstromdichte Durchlauf 1 b) Durchlauf 2
- c) Korrosionsrate Durchlauf 1 d) Durchlauf 2

Natürlich kann man auch anhand der Korrosionswiderstände aus der Impedanzspektroskopie die Aktivität der Legierungen erkennen. Hier weist Wirobond die höchsten Widerstände auf, gefolgt von den EM-Legierungen Bio Herador und Olympia. Am Korrosionsanfälligesten sind erwartungsgemäß Gaudent und Kin Palla

(Tab. 5,7,9,11,13). Interessanter Weise sind die mit Hilfe der Impedanzspektroskopie gewonnenen Korrosionswiderstände im Falle von Wirobond und der EM-Legierungen um ca. eine Zehnerpotenz größer als die mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie berechneten Widerstände. Für Gaudent und Kin Palla liegen die Werte aus der Impedanz eher etwas unter denen aus der Voltammetrie. Dies könnte möglicherweise durch die Ruhepotentiale bei der Impedanzmessung verursacht sein, welche nicht mit den Nullstrompotentialen aus der zyklischen Voltammetrie übereinstimmen (Abschnitt 7.3.). Wataha hat vielfältige Untersuchungen mit Hilfe des Immersionstests angestellt. Dabei konnte ebenfalls gezeigt werden, dass die Ionenfreisetzung und damit die Korrosionsrate bei EM-Legierungen geringer ausfällt als bei NEM-Legierungen, wobei sich für letztere in saurem pH die Freisetzung noch einmal verstärkte und diese auch nach Normalisierung des pH-Wertes erhöht blieb [48]. Völlig inaktiv sind auch die Edelmetalllegierungen nicht, das zeigen die Ergebnisse aller Versuchsreihen deutlich. Es sind einzelne Bestandteile der EM-Legierungen, welche auch hier Ionen ins umliegende Milieu abgeben (Abb. 27, 31). Interessanterweise streuen die Ergebnisse der goldhaltigen Legierungen aus der zyklischen Voltammetrie teils deutlich (Abb. 46). Da man bei den EM-Legierungen nicht die Korrosion, sondern die Wasserstoffentwicklung nachweist, wird aus diesen Daten keine Korrosionsgeschwindigkeit berechnet. In den Boxplots zur Korrosionsrate finden sich daher nur die NEM Legierungen. Von Gaudent und Kin Palla werden beachtliche Korrosionsgeschwindigkeiten von über 1mm/Jahr erreicht (Abb. 46c+d). Hierbei muss berücksichtigt werden, dass die Messungen in saurem Milieu (pH 2,3) stattgefunden haben und die Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit anhand des Kurvenanstiegs am Korrosionspotential erfolgt ist. Man sollte die Ergebnisse also in Relation zu den sehr aggressiven Bedingungen bewerten. Tatsache ist aber, dass diese Legierungen 100mal höhere Korrosionsgeschwindigkeiten erreichen als Wirobond LFC. Dies ist keinesfalls auf allen Messflecken gleich. Bei Kin Palla zeigen sich im ersten Durchlauf für I_0 und somit auch für die Korrosionsgeschwindigkeit Schwankungen im Bereich von mehr als einer Zehnerpotenz. Auch die anderen in dieser Arbeit genutzten Methoden konnten zeigen, dass die Oberflächen aller Legierungen an unterschiedlichen Stellen verschiedene Zustände aufweisen, welche die Messungen mehr oder weniger stark beeinflussen. In einer weiteren Untersuchung von Wataha wurde schon 1996 auf die Bedeutung der Oberflächenzusammensetzung für das Korrosionsverhalten hingewiesen [50]. Mit Hilfe der Röntgenanalyse wurde gezeigt wie geringe

Veränderungen in der oberflächlichen Zusammensetzung das Korrosionsverhalten der Legierungen beeinflussen. Auch wurde gezeigt, dass die Zusammensetzung in verschiedenen Tiefen der Oberfläche nicht gleich ist. Dass diese Veränderungen vor allem im Zusammenhang mit Inhomogenitäten bzw. in Poren auf ein und derselben Oberfläche auftreten wird mit Hilfe des Mini-Cell Systems bzw. der EDX in der vorliegenden Arbeit bewiesen. Im Falle von Untersuchungen mit dem Immersionstest, welcher von Wataha vielfältig genutzt wurde, fallen diese Inhomogenitäten jedoch nicht auf, da die Oberfläche als ganzes betrachtet wird [49,52].

7.5. Kritische Wertung im Hinblick auf ISO 10271

Für die klinische Betrachtung ist die Art und Menge der Metallionen, die in das umliegende Gewebe und den Körper eindringen können interessant [36,51,52]. Dies macht sich häufig nur in Form von Langzeitfolgen durch Entzündungen, Allergien, Hautreizungen, Geschmacksirritationen und Zerstörung des Zahnersatzes bemerkbar. Dass eine hohe Freisetzung von Ionen nicht zwangsläufig zu einer Verstärkung zytotoxischer Effekte führt konnten Reclaru et al. zeigen [33]. Dennoch ist die Ionenfreisetzung bzw. Korrosionsrate ein Maß für die chemische Belastung des Organismus. Die kritischen Stellen, welche korrodieren, sind dabei meist nicht sichtbar [44]. An Spalten und Federrändern findet Korrosion im Verborgenen statt. Die im Rahmen klassischer Untersuchungen wie dem Immersionstest mit Hilfe der AAS ermittelten Korrosionswerte stützen sich allein auf die tatsächlich in Lösung gegangenen Ionen. Laut Schwickerath kann die hohe initiale Löslichkeit für das Auftreten von Metallgeschmack im Mund verantwortlich sein. Dieser soll durch Passivierung bei NEM-Legierungen oder Veredelung der Oberfläche bei Edelmetalllegierungen verschwinden [36]. Dass dies nicht immer der Fall ist konnten schon Wataha et al. nachweisen [49]. In der Studie wurde festgestellt, dass die Zelltoxizität einiger Legierungen nicht mit der Ionenlöslichkeit korreliert und die Löslichkeit einzelner Elemente vor allem bei mehrphasigen Legierungen auch nach mehreren Wochen noch hoch sein kann. Mit Hilfe der EDX kann nachgewiesen werden, dass ein erheblicher Anteil der Korrosionsprodukte sich an der Oberfläche des Werkstoffes niederschlägt und dort fest anhaftet. Diese Korrosionsprodukte werden im Immersionstest nach ISO 10271 nicht erfasst. Es finden sich in der Beschreibung der

ISO-Norm auch keine Hinweise auf eine Untersuchung der Werkstoffoberfläche zur eventuellen Bestimmung dieser Produkte. Ein Teil der Korrosionsprodukte wird also nicht berücksichtigt [39]. So ist es zu erklären, dass mit Hilfe des Mini-Cell Systems höhere Korrosionswerte erzielt werden, da das gemessene Potential sowohl durch die in Lösung gegangenen Ionen, als auch durch die Veränderungen der oberflächlichen Zusammensetzung beeinflusst wird. Die an der Oberfläche haftenden Beläge und Korrosionsprodukte sind in der Praxis von großer Bedeutung, da sie durch Reibung (z.B. während der Mastikation) von der Oberfläche entfernt werden und somit ebenfalls im Speichel in Lösung gehen können [1,46]. Eine derart bearbeitete Oberfläche wird dann erneut zu Korrosion neigen. Die Löslichkeit wird somit auch zu späteren Zeitpunkten kurzzeitig auf ihr initiales Niveau angehoben. Außerdem ist die Menge der Ionen, welche auf den Körper und das umliegende Gewebe wirken, durch diesen Umstand deutlich größer als die alleinige Menge der gelösten Ionen in einer Immersionslösung. Dies kann mit Hilfe des Mini-Cell Systems in zwei Durchläufen verdeutlicht werden (Abbildung 46 a und b), da die Messung im zweiten Durchlauf auf der durch Elektrochemie angegriffenen Oberfläche stattfindet und somit eine Belastung in der Mundhöhle simuliert wird. Viele aktuelle Untersuchungen beanspruchen die Proben bei der zyklischen Voltammetrie nur mit einem Durchlauf [11,12,34,35]. Die vorliegende Arbeit beweist aber, dass mindestens zwei Durchläufe erforderlich sind um die Dynamik im Korrosionsverhalten der Legierungen zu erfassen.

Bei Gaudent und Kin Palla steigt die Korrosionsrate im zweiten Zyklus an da die Oberfläche im ersten Zyklus stark angegriffen wurde. Bei Wirobond hingegen sinkt die Korrosionsrate, da sich im ersten Zyklus eine schützende Passivschicht gebildet hat. Wird diese Schicht aber mechanisch entfernt, kann es auch hier zu einem erneuten Anstieg der Oberflächenaktivität kommen. Die goldhaltigen Legierungen verändern ihre Oberflächenaktivität kaum, jedoch zeigt die Streuung der Korrosionswerte, dass auch die Oberflächen dieser Legierungen nicht homogen sind. In Abbildung 46 ist zu sehen, dass auch bei Bio Herador die Austauschstromdichte leicht ansteigt. Es gehen also ebenfalls bei Edelmetalllegierungen unter Umständen Ionen in Lösung, wie auch Wataha zeigen konnte [48].

Weiterhin ist zu bemerken, dass im Falle von Wirobond die Passivschicht auf einigen Messflecken nicht wirkungsvoll vor Korrosion schützen konnte bzw. nicht vollständig ausgebildet zu sein scheint. Die Impedanzspektroskopie deutet auch auf eine inhomogene Beschaffenheit der Oberfläche von Wirobond hin. Bei Kin Palla wiederum

gibt es Unterschiede im Reaktionsverhalten der beiden Proben. Diese Phänomene können möglicherweise durch Fehler im Verarbeitungsprozess oder Verunreinigungen der Oberfläche durch Schleifmitteleinträge während der Politur verursacht werden. Auch die entstehende Hitze beim polieren kann lokal die oberflächliche Zusammensetzung verändern. Diese Veränderungen sind nicht immer charakterisierbar, führen aber zu einem geänderten Korrosionsverhalten. Wenn dies in der vorliegenden Arbeit bei sachgemäßer Bearbeitung der Proben auftritt, so ist es auch nicht auszuschließen, dass solche Phänomene im Dentallabor bzw. im Patientenmund auftreten. Die Legierungen sind dann korrosionsanfälliger als erwartet. In einer Zeit, in der das Allergisierungspotential immer mehr zunimmt, ist diesem Sachverhalt mehr Bedeutung zu zumessen.

Die zyklische Voltammetrie mit der Mini-Cell zur Gewinnung dieser Daten mit zwei Durchläufen (zwei Messzyklen) dauert pro Messfleck jeweils ca. 25 Minuten. Nimmt man die Neulagerung der Probe je Messfleck und den Austausch des Elektrolyten inklusive Reinigung der Messspitze hinzu, so dauert eine Messung ca. 30 Minuten. Innerhalb einer Stunde kann auf einer Probe also zweimal mit jeweils zwei Zyklen gemessen werden. Somit sind innerhalb weniger Stunden vielfältige Messungen auf einer Werkstoffoberfläche möglich, es müssen dafür keine gesonderten Prüfkörper angefertigt werden. Im Vergleich zum Immersionstest nach ISO 10271, welcher mehrere Tage bis Wochen dauert und genormte Prüfkörper voraussetzt [8,24,49,52], können mit diesem Verfahren in kürzester Zeit vielfältige Daten über das Korrosionsverhalten und die Beschaffenheit von Oberflächen gewonnen und Schwachstellen gezielt identifiziert werden. Eine hohe Reproduzierbarkeit ist hierbei gegeben. Der apparative Aufwand des Mini-Cell Systems ist scheinbar größer als derjenige des Immersionsversuchs. Da dieser ohne anschließende AAS jedoch kaum verwertbare Daten liefert, liegen hier beide Methoden auf ähnlichem Niveau. Die Schwierigkeit der Versuchsdurchführung ist in beiden Fällen auf einen sorgsamen Umgang mit den Materialien und einen genau protokollierten Ablauf und dessen Einhaltung beschränkt. Für die zyklische Voltammetrie und die Impedanzspektroskopie kommt die nicht ganz unproblematische Auswertung hinzu. Vor allem die Wasserstoffüberspannung, welche im Falle von EM-Legierungen die Messwerte beeinflusst, muss bei der Interpretation berücksichtigt werden. Solche Korrosionswerte sind dadurch nicht direkt bewertbar (Nullstrompotential). Allerdings lässt sich daraus auf die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung an der Oberfläche schließen. Diese

Information kann für die Bewertung von galvanischen Kopplungen von Bedeutung sein. Beim Mini-Cell System wie bei anderen elektrochemischen Untersuchungen misst man direkt den Korrosionsstrom und keine Korrosionsprodukte. Die Korrosionsprodukte lassen sich nur durch anschließende Untersuchung der Oberfläche mittels EDX erfassen. Eine Untersuchung der Lösungsprodukte im Elektrolyten mittels AAS in Anlehnung an den Immersionstest ist denkbar. Aber auch allein aus dem Korrosionsstrom lässt sich eine Vielzahl von Daten zum ablaufenden Korrosionsprozess zuverlässig ableiten.

7.6. Schlussfolgerung

Mit Hilfe des Mini-Cell Systems sind vielfältige Messungen auf Probenoberflächen und an schwer zugänglichen Stellen möglich. So können gezielt korrosionsgefährdete Schwachstellen ausfindig gemacht und untersucht werden. Außerdem besteht die Möglichkeit auf ein und derselben Oberfläche viele Einzelmessungen durchzuführen und somit verlässliche Daten, aber auch Einblick in verschiedene Bereiche und Zusammensetzungen der Messfläche zu erhalten [26,29-32]. Über eine Wiederholung der Messzyklen ist ebenfalls eine Beurteilung des zeitabhängigen Korrosionsverhaltens möglich. Die Impedanzspektroskopie liefert darüber hinaus vertiefende Einblicke in die Korrosionsprozesse. Es ist nicht mehr nötig spezielle Probekörper für die Untersuchung herzustellen, sondern es kann direkt auf den Oberflächen der Dental- beziehungsweise Medizinprodukte gemessen und mit Hilfe verschiedener Elektrolyte unterschiedliche Zustände im Mund simuliert werden.

„Vorteile des Mini-Cell Systems sind weiterhin die kurze Messzeit von fünfzehn Minuten. Die ca. 100 fach verkleinerte Kontaktfläche ($0,008 \text{ cm}^2$ anstelle von 1 cm^2) ermöglicht dabei eine um das 20 Fache erhöhte Messgeschwindigkeit“ [25]. Für das hier genutzte Messprotokoll der zyklischen Voltammetrie kommt hinzu, dass durch die vorangehende elektrochemische Reinigung Einflüsse durch aufliegende Beläge weitestgehend eliminiert werden können und somit eine reine Oberfläche betrachtet wird. Damit sind vergleichbare, gut reproduzierbare Ergebnisse möglich. Gerade im zweiten Durchlauf der zyklischen Voltammetrie ist die Mini-Cell Messung sehr gut reproduzierbar (Abb. 46). So ist es wünschenswert, dass in zukünftigen Studien, losgelöst von der ISO-Norm, mit Hilfe des Mini-Cell Systems Gussstücke in Form von

Kronen, Brücken und ZE-Gerüsten untersucht werden, um der realen Situation laborgefertigter Konstruktionen Rechnung zu tragen. Auch Oberflächen nicht zahntechnischer Produkte können einer genaueren Biokompatibilitätsprüfung unterzogen werden.

Vorteil eines klassischen Immersionstests ist vor allem die etablierte Langzeitprüfung über 42 Tage, um Aussagen über das zeitabhängige Korrosionsverhalten bei einer Verweildauer von mehreren Jahren im Patientenmund zu treffen [36]. Man erhält eine zuverlässige Übersicht über das Korrosionsverhalten der Legierung. Die sehr lange Versuchsdauer ist aber auch als Nachteil zu werten. Weiterhin werden die an der Oberfläche haftenden Korrosionsprodukte bei diesem Test unterschätzt. Laut Tibballs stellt sich hier die Frage über die Sinnhaftigkeit des Immersionstests zur Einschätzung der biologischen Belastung durch Metallionen [39]. Keine Berücksichtigung findet auch die mechanische Beanspruchung der Versorgung im Mund. So kann durch mastikatorische Kräfte die oberflächliche Passivschicht zerstört und damit die Löslichkeit erneut heraufgesetzt werden. Dadurch beginnt der Korrosionsprozess im Mund von Neuem. Weiterhin ist der Immersionsversuch nicht in der Lage, Unterschiede und Inhomogenitäten beziehungsweise Schwachstellen auf der Probenoberfläche zu identifizieren, da einzelne Probenareale nicht getrennt untersucht werden können. Dies ist auch mit klassischen elektrochemischen Messzellen nicht möglich, da die Probe hierbei ebenfalls als Ganzes betrachtet wird [16]. Fehler (Lunker) in der Oberfläche können dabei das Messergebnis stark beeinflussen [24].

Das Mini-Cell System ist hingegen in der Lage auf einzelnen Oberflächenbereichen schnell und gesondert zu messen. Damit liegt in kürzester Zeit eine Fülle von Daten vor, mit deren Hilfe eine wesentlich genauere Einschätzung der Werkstoffoberfläche möglich ist. Die Korrosionsprodukte werden auch beim Mini-Cell System nicht direkt bestimmt. Dazu ist sowohl beim Immersionstest als auch bei der Elektrochemie generell eine Kombination aus AAS und EDX empfehlenswert, da die AAS die in Lösung gegangenen Ionen und die EDX die oberflächlich anhaftenden Ionen und Verbindungen nachweisen kann. In Anlehnung an Geis-Gerstorfer [13] und Müller [25] sind weitere Untersuchungen zur Bewertung der Korrosionsstabilität dentaler Legierungen auf Grundlage der vorliegenden Ergebnisse erforderlich, um die Datenlage zu stützen und neue Methoden zu etablieren. Vor allem ist zu klären, ob die Mini-Cell Methode auch vergleichbare Daten liefert, wenn sie an verschiedenen Instituten durchgeführt wird.

8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Daten elektrochemischer Korrosionsmessungen mit Hilfe des Mini-Cell Systems an fünf verschiedenen EM- und NEM-Legierungen verglichen und die Vor- und Nachteile der Methoden herausgearbeitet. Vor allem die zyklische Voltammetrie liefert verlässliche Ergebnisse zur Korrosionsrate und Polarisationswiderstand, welche mit den Ergebnissen aus etablierten Immersionstests vergleichbar sind. Über die Impedanzspektroskopie sind vertiefende Einblicke in Korrosionsprozesse möglich. Zur Bestimmung der Korrosionsprodukte werden ergänzende Analysetechniken benötigt (AAS, EDX). Die Mini-Cell Messungen liefern gut reproduzierbare Ergebnisse bei einer sehr kurzen Messdauer (ca. 15min. je Zyklus). Über eine Wiederholung der Zyklen bekommt man einen Eindruck vom zeitlichen Korrosionsverhalten der Legierung sowie über den Kurvenverlauf einen detaillierten Einblick in die ablaufenden Korrosionsprozesse. Hierfür ist keine Anfertigung genormter Probekörper nötig, es kann direkt auf der Oberfläche von z.B. Zahnersatz gemessen werden. Die kleine Arbeitsfläche ermöglicht vielfache Messungen auch an unterschiedlichen Stellen sehr kleiner Oberflächen. Dies ist von großer Bedeutung, da die lokale Zusammensetzung an Werkstoffoberflächen nicht immer homogen ist und einer differenzierten Betrachtung bedarf. Somit ist mit Hilfe des Mini-Cell Systems eine genaue und detaillierte Beurteilung des Korrosionsverhaltens von Werkstücken gegeben.

9. Literaturverzeichnis

1. Al-Hity RR, Kappert HF, Viennot S, Dalard F, Grosogeat B. Corrosion resistance measurements of dental alloys, are they correlated? *Dent Mater* 2007;23:679-687.
2. Al-Hiyasat AS, Darmani H. The effects of recasting on the cytotoxicity of base metal alloys. *J Prosthet Dent* 2005;93:158-163.
3. Bard A, Faulkner L. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. New York: Wiley 2006.
4. Berzins DW, Kawashima I, Graves R, Sarkar NK. Heat treatment effects on electrochemical corrosion parameters of high-Pd alloys. *J Mater Sci Mater Med* 2008;19:335-341.
5. Brauner H, Haussner T. Corrosion behavior of palladium-based alloys. *Dtsch Zahnärztl Z* 1989;44:119-121.
6. Breustedt A, Lenz E. *Stomatologische Werkstoffkunde*. Leipzig: Johann Ambrosius Barth; 1978.
7. Cohen SM KA, Vaidyanathan TK, Viswanadhan T. Castability optimization of palladium based alloys. *J Prosthet Dent* 1996;76:125-131.
8. DIN. ISO 10271: Dentale metallische Werkstoffe - Korrosionsprüfverfahren. Berlin: Beuth Verlag GmbH; 2002.
9. Eichner K, Kappert HF. *Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung*. Band 1 Grundlagen und ihre Verarbeitung. Stuttgart: Georg Thieme Verlag; 2000.
10. Fisher AA. *Contact Dermatitis*. Philadelphia: Lea & Febinger; 1986.
11. Fujita T, Shiraishi T, Takuma Y, Hisatsune K. Corrosion resistance evaluation of Pd-free Ag-Au-Pt-Cu dental alloys. *Dent Mater J* 2011;30:136-142.
12. Galo R, Ribeiro RF, Rodrigues RC, Rocha LA, de Mattos Mda G. Effects of chemical composition on the corrosion of dental alloys. *Braz Dent J* 2012;23:141-148.
13. Geis-Gerstorfer J. In vitro corrosion measurements of dental alloys. *J Dent* 1994;22:247-251.
14. Geis-Gerstorfer J, Greener E. The influence of chloride ions and pH value on the cation release from Ni-20Cr-Mo alloys. *Clin Mater* 1989;4:225-240.
15. Geis-Gerstorfer J, Rupp F, Scheideler L. Korrosionsprüfung - eine wichtige Basis für die Materialauswahl. *Quintessenz Zahntech* 2005;31:1343-1348.

16. Geis-Gerstorfer J, Weber H. In vitro corrosion behavior of four Ni-Cr dental alloys in lactic acid and sodium chloride solutions. *Dent Mater* 1987;3:289-295.
17. Holland RI. Use of potentiodynamic polarization technique for corrosion testing of dental alloys. *Scand J Dent Res* 1991;99:75-85.
18. Holland RI. Corrosion testing by potentiodynamic polarization in various electrolytes. *Dent Mater* 1992;8:241-245.
19. Horasawa N, Marek M. The effect of recasting on corrosion of a silver-palladium alloy. *Dent Mater* 2004;20:352-357.
20. Jones D. Principles and prevention of corrosion. New York: Macmillan; 1992.
21. Kaneko T, Hattori M, Hasegawa K, Yoshinari M, Kawada E, Oda Y. Influence of finishing on the electrochemical properties of dental alloys. *Bull Tokyo Dent Coll* 2000;41:49-57.
22. Kratzenstein B, Geis-Gerstorfer J, Weber H. Effect of recasting non-precious alloys on their corrosion resistance. *Dtsch Zahnarztl Z* 1987;42:949-952.
23. Luft S, Keilig L, Jager A, Bourauel C. In-vitro evaluation of the corrosion behavior of orthodontic brackets. *Orthod Craniofac Res* 2009;12:43-51.
24. Manaranche C, Hornberger H. A proposal for the classification of dental alloys according to their resistance to corrosion. *Dent Mater* 2007;23:1428-1437.
25. Mueller WD. Elektrochemische Charakterisierung metallischer Biomaterialien mit Hilfe des Mini-Cell-Systems. Habilitaionsschrift; 2008.
26. Mueller WD, de Mele MF, Nascimento ML, Zeddies M. Degradation of magnesium and its alloys: dependence on the composition of the synthetic biological media. *J Biomed Mater Res A* 2009;90:487-495.
27. Mueller WD, Dorow S, Finke CH, Petzold D, Lange K-P. Elektrochemische Charakterisierung unterschiedlicher Verbindungen zwischen Edelstahlkrone und Klammerdraht. *Dtsch Zahnarztl Z* 2004;59:535-539.
28. Mueller WD, Nascimento ML, de Mele MF. Critical discussion of the results from different corrosion studies of Mg and Mg alloys for biomaterial applications. *Acta Biomater* 2010;6:1749-1755.
29. Mueller WD, Nascimento ML, Zeddies M, Corsico M. Magnesium and its Alloys as Degradable Biomaterials. Corrosion Studies Using Potentiodynamic and EIS Electrochemical techniques. *Materials Research* 2007;10:5-10.

30. Mueller WD, Schoepf C, Nascimento ML, Carvalho AC, Moisel M, Schenk A et al. Electrochemical characterisation of dental alloys: its possibilities and limitations. *Anal Bioanal Chem* 2005;381:1520-1525.
31. Nascimento ML, Mueller WD. Electrochemical characterization of titanium biomaterials using the Mini-cell System. *J Mater Sci* 2006;41:3323-3327.
32. Nascimento ML, Mueller WD, Carvalho AC, Tomas H. Electrochemical characterization of cobalt-based alloys using the mini-cell system. *Dent Mater* 2007;23:369-373.
33. Reclaru L, Unger RE, Kirkpatrick CJ, Susz C, Eschler P-Y, Zuercher M-H et al. Ni-Cr based dental alloys; Ni release, corrosion and biological evaluation. *Materials Science and Engineering: C* 2012;32:1452-1460.
34. Rosalbino F, Zanicchi G, Carlini R, Angelini E, Marazza R. Electrochemical corrosion behaviour of Sn-Ag-Cu (SAC) eutectic alloy in a chloride containing environment. *Materials and Corrosion* 2012;63:492-496.
35. Sarantopoulos DM, Beck KA, Holsen R, Berzins DW. Corrosion of CoCr and NiCr dental alloys alloyed with palladium. *J Prosthet Dent* 2010;105:35-43.
36. Schwickerath H. Verträglichkeit von Dentallegierungen unter besonderer Berücksichtigung "alternativer" Verfahren zur Diagnostik, Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben. Köln: Deutscher Ärzte-Verlag GmbH; 1998.
37. Sharma M, Kumar AV, Singh N. Electrochemical corrosion behaviour of dental/implant alloys in saline medium. *J Mater Sci Mater Med* 2008;19:2647-2653.
38. Sjögren G, Sletten G, Dahl JE. Cytotoxicity of dental alloys, metals, and ceramics assessed by millipore filter, agar overlay, and MTT tests. *J Prosthet Dent* 2000;84:229-236.
39. Tibballs JE, Erimescu R. Corrosion of dental aluminium bronze in neutral saline and saline lactic acid. *Dent Mater* 2006;22:793-798.
40. Vaidyanathan TK, Prasad A. In vitro corrosion and tarnish characterization of typical dental gold compositions. *J Biomed Mater Res* 1981;15:191-201.
41. Viennot S, Dalard F, Lissac M, Grosogeat B. Corrosion resistance of cobalt-chromium and palladium-silver alloys used in fixed prosthetic restorations. *Eur J Oral Sci* 2005;113:90-95.
42. Viennot S, Lissac M, Malquarti G, Dalard F, Grosogeat B. Influence of casting procedures on the corrosion resistance of clinical dental alloys containing palladium. *Acta Biomater* 2006;2:321-330.

43. Wataha JC. Biocompatibility of dental casting alloys: a review. *J Prosthet Dent* 2000;83:223-234.
44. Wataha JC. Alloys for prosthodontic restorations. *J Prosthet Dent* 2002;87:351-363.
45. Wataha JC, Craig RG, Hanks CT. Precision of and new methods for testing in vitro alloy cytotoxicity. *Dent Mater* 1992;8:65-70.
46. 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;71:1417-1422.
47. Wataha JC, Craig RG, Hanks CT. Element release and cytotoxicity of Pd-Cu binary alloys. *Int J Prosthodont* 1995;8:228-232.
48. Wataha JC, Lockwood PE, Khajotia SS, Turner R. Effect of pH on element release from dental casting alloys. *J Prosthet Dent* 1998;80:691-698.
49. Wataha JC, Lockwood PE, Nelson SK. Initial versus subsequent release of elements from dental casting alloys. *J Oral Rehabil* 1999;26:798-803.
50. Wataha JC, Malcolm CT. Effect of alloy surface composition on release of elements from dental casting alloys. *J Oral Rehabil* 1996;23:583-589.
51. Wataha JC, Malcolm CT, Hanks CT. Correlation between cytotoxicity and the elements released by dental casting alloys. *Int J Prosthodont* 1995;8:9-14.
52. Wataha JC, Nelson SK, Lockwood PE. Elemental release from dental casting alloys into biological media with and without protein. *Dent Mater* 2001;17:409-414.
53. Wataha JC, O'Dell NL, Singh BB, Ghazi M, Whitford GM, Lockwood PE. Relating nickel-induced tissue inflammation to nickel release in vivo. *J Biomed Mater Res* 2001;58:537-544.
54. Wirz J, Steinemann S. The corrosion process in the mouth. *Phillip J Restaur Zahnmed* 1987;4:81-85.

10. Anhang

Tabelle 16: Messdaten Zyklische Voltammetrie Bio Herador
(0,1% NaCl / 0,1% Milchsäure)

Probe	Datei	Auswertung 1.Durchlauf	Auswertung 2.Durchlauf
Bio Herador 1	cbh1mf3	Rp (Ohms/cm ²)= 3191 Io (Amp/cm ²)= 8.1752E-6 Eo (Volts)= -0.18705	Rp (Ohms/cm ²)= 441.09 Io (Amp/cm ²)= 5.9141E-5 Eo (Volts)= -0.23941
	cbh1mf18	Rp (Ohms/cm ²)= 883.45 Io (Amp/cm ²)= 2.9529E-5 Eo (Volts)= -0.15405	Rp (Ohms/cm ²)= 349.87 Io (Amp/cm ²)= 7.4562E-5 Eo (Volts)= -0.22799
	cbh1mf33	Rp (Ohms/cm ²)= 629.04 Io (Amp/cm ²)= 4.1471E-5 Eo (Volts)= -0.03654	Rp (Ohms/cm ²)= 1165.5 Io (Amp/cm ²)= 2.2383E-5 Eo (Volts)= -0.10728
Bio Herador 2	cbh2mf3	Rp (Ohms/cm ²)= 548.33 Io (Amp/cm ²)= 4.7575E-5 Eo (Volts)= -0.081333	Rp (Ohms/cm ²)= 525.41 Io (Amp/cm ²)= 4.9651E-5 Eo (Volts)= -0.12001
	cbh2mf18	Rp (Ohms/cm ²)= 601.34 Io (Amp/cm ²)= 4.3382E-5 Eo (Volts)= -0.20188	Rp (Ohms/cm ²)= 269.95 Io (Amp/cm ²)= 9.6638E-5 Eo (Volts)= -0.25383
	cbh2mf33	Rp (Ohms/cm ²)= 652.32 Io (Amp/cm ²)= 3.9991E-5 Eo (Volts)= -0.12764	Rp (Ohms/cm ²)= 483.74 Io (Amp/cm ²)= 5.3928E-5 Eo (Volts)= -0.17699

Tabelle 17: Messdaten Zyklische Voltammetrie Olympia
(0,1% NaCl / 0,1% Milchsäure)

Probe	Datei	Auswertung 1.Durchlauf	Auswertung 2.Durchlauf
Olympia 1	col1mf3	Rp (Ohms/cm ²)= 250.3 Io (Amp/cm ²)= 0.0001042 Eo (Volts)= -0.054491	Rp (Ohms/cm ²)= 186.34 Io (Amp/cm ²)= 0.00014 Eo (Volts)= -0.078072
	col1mf18	Rp (Ohms/cm ²)= 342.07 Io (Amp/cm ²)= 7.6262E-5 Eo (Volts)= -0.089764	Rp (Ohms/cm ²)= 280.67 Io (Amp/cm ²)= 9.2945E-5 Eo (Volts)= -0.14326
	col1mf33	Rp (Ohms/cm ²)= 542.48 Io (Amp/cm ²)= 4.8088E-5 Eo (Volts)= -0.11824	Rp (Ohms/cm ²)= 546.32 Io (Amp/cm ²)= 4.775E-5 Eo (Volts)= -0.031449
Olympia 2	col2mf3	Rp (Ohms/cm ²)= 749.48 Io (Amp/cm ²)= 3.4807E-5 Eo (Volts)= -0.037065	Rp (Ohms/cm ²)= 809.6 Io (Amp/cm ²)= 3.2222E-5 Eo (Volts)= 0.046748
	col2mf18	Rp (Ohms/cm ²)= 448.05 Io (Amp/cm ²)= 5.8223E-5 Eo (Volts)= -0.014549	Rp (Ohms/cm ²)= 274.54 Io (Amp/cm ²)= 9.502E-5 Eo (Volts)= -0.043444
	col2mf33	Rp (Ohms/cm ²)= 737.8 Io (Amp/cm ²)= 3.5358E-5 Eo (Volts)= -0.16223	Rp (Ohms/cm ²)= 975.21 Io (Amp/cm ²)= 2.675E-5 Eo (Volts)= -0.08719

Tabelle 18: Messdaten Zyklische Voltammetrie Gaudent
(0,1% NaCl / 0,1% Milchsäure)

Probe	Datei	Auswertung 1.Durchlauf	Auswertung 2.Durchlauf
Gaudent 1	cga1mf3	Corrosion Rate (mmPY)= 0.140 Rp (Ohms/cm ²)= 1915.7 Io (Amp/cm ²)= 1.3617E-5 Eo (Volts)= -0.20737	Corrosion Rate (mmPY)= 1.088 Rp (Ohms/cm ²)= 246.87 Io (Amp/cm ²)= 0.0001056 Eo (Volts)= -0.15532
	cga1mf18	Corrosion Rate (mmPY)= 0.120 Rp (Ohms/cm ²)= 2224.3 Io (Amp/cm ²)= 1.1728E-5 Eo (Volts)= -0.21142	Corrosion Rate (mmPY)= 1.694 Rp (Ohms/cm ²)= 158.57 Io (Amp/cm ²)= 0.0001645 Eo (Volts)= -0.13817
	cga1mf33	Corrosion Rate (mmPY)= 0.127 Rp (Ohms/cm ²)= 2113.5 Io (Amp/cm ²)= 1.2343E-5 Eo (Volts)= -0.2105	Corrosion Rate (mmPY)= 2.024 Rp (Ohms/cm ²)= 132.74 Io (Amp/cm ²)= 0.0001965 Eo (Volts)= -0.12764
Gaudent 2	cga2mf3	Corrosion Rate (mmPY)= 0.134 Rp (Ohms/cm ²)= 2003.5 Io (Amp/cm ²)= 1.3021E-5 Eo (Volts)= -0.2061	Corrosion Rate (mmPY)= 1.191 Rp (Ohms/cm ²)= 225.58 Io (Amp/cm ²)= 0.0001156 Eo (Volts)= -0.14762
	cga2mf18	Corrosion Rate (mmPY)= 0.135 Rp (Ohms/cm ²)= 1985.7 Io (Amp/cm ²)= 1.3137E-5 Eo (Volts)= -0.21236	Corrosion Rate (mmPY)= 1.703 Rp (Ohms/cm ²)= 157.71 Io (Amp/cm ²)= 0.0001654 Eo (Volts)= -0.13856
	cga2mf33	Corrosion Rate (mmPY)= 0.136 Rp (Ohms/cm ²)= 1961.8 Io (Amp/cm ²)= 1.3297E-5 Eo (Volts)= -0.21108	Corrosion Rate (mmPY)= 1.573 Rp (Ohms/cm ²)= 170.74 Io (Amp/cm ²)= 0.0001528 Eo (Volts)= -0.14158

Tabelle 19: Messdaten Zyklische Voltammetrie Kin Palla
(0,1% NaCl / 0,1% Milchsäure)

Probe	Datei	Auswertung 1.Durchlauf	Auswertung 2.Durchlauf
KinPalla 1	ckp1mf3	Corrosion Rate (mmPY)= 0.095 Rp (Ohms/cm ²)= 5055.4 Io (Amp/cm ²)= 5.1602E-6 Eo (Volts)= -0.26643	Corrosion Rate (mmPY)= 2.639 Rp (Ohms/cm ²)= 182.42 Io (Amp/cm ²)= 0.0001430 Eo (Volts)= -0.14725
	ckp1mf13	Corrosion Rate (mmPY)= 0.051 Rp (Ohms/cm ²)= 9338.7 Io (Amp/cm ²)= 2.7934E-6 Eo (Volts)= -0.30519	Corrosion Rate (mmPY)= 2.066 Rp (Ohms/cm ²)= 232.93 Io (Amp/cm ²)= 0.000112 Eo (Volts)= -0.16564
	ckp1mf23	Corrosion Rate (mmPY)= 0.050 Rp (Ohms/cm ²)= 9602.4 Io (Amp/cm ²)= 2.7167E-6 Eo (Volts)= -0.31346	Corrosion Rate (mmPY)= 1.646 Rp (Ohms/cm ²)= 292.34 Io (Amp/cm ²)= 8.9237E-5 Eo (Volts)= -0.17493
KinPalla 2	ckp2mf3	Corrosion Rate (mmPY)= 0.819 Rp (Ohms/cm ²)= 587.52 Io (Amp/cm ²)= 4.4402E-5 Eo (Volts)= -0.23957	Corrosion Rate (mmPY)= 3.333 Rp (Ohms/cm ²)= 144.43 Io (Amp/cm ²)= 0.0001806 Eo (Volts)= -0.14567
	ckp2mf18	Corrosion Rate (mmPY)= 0.906 Rp (Ohms/cm ²)= 530.94 Io (Amp/cm ²)= 4.9133E-5 Eo (Volts)= -0.21817	Corrosion Rate (mmPY)= 3.186 Rp (Ohms/cm ²)= 151.06 Io (Amp/cm ²)= 0.0001726 Eo (Volts)= -0.15475
	ckp2mf33	Corrosion Rate (mmPY)= 0.481 Rp (Ohms/cm ²)= 999.1 Io (Amp/cm ²)= 2.6111E-5 Eo (Volts)= -0.23429	Corrosion Rate (mmPY)= 3.817 Rp (Ohms/cm ²)= 126.12 Io (Amp/cm ²)= 0.0002068 Eo (Volts)= -0.1477

Tabelle 20: Messdaten Zyklische Voltammetrie Wirobond
(0,1% NaCl / 0,1% Milchsäure)

Probe	Datei	Auswertung 1.Durchlauf	Auswertung 2.Durchlauf
Wirobond 1	cwb1mf3	Corrosion Rate (mmPY)= 0.108 Rp (Ohms/cm ²)= 2193.4 Io (Amp/cm ²)= 1.1893E-5 Eo (Volts)= -0.40723	Corrosion Rate (mmPY)= 0.023 Rp (Ohms/cm ²)= 10130 Io (Amp/cm ²)= 2.5752E-6 Eo (Volts)= -0.16129
	cwb1mf18	Corrosion Rate (mmPY)= 0.062 Rp (Ohms/cm ²)= 3832.1 Io (Amp/cm ²)= 6.8074E-6 Eo (Volts)= -0.45766	Corrosion Rate (mmPY)= 0.007 Rp (Ohms/cm ²)= 32762 Io (Amp/cm ²)= 7.9626E-7 Eo (Volts)= -0.41571
	cwb1mf33	Corrosion Rate (mmPY)= 0.047 Rp (Ohms/cm ²)= 4984.5 Io (Amp/cm ²)= 5.2336E-6 Eo (Volts)= -0.45682	Corrosion Rate (mmPY)= 0.004 Rp (Ohms/cm ²)= 57294 Io (Amp/cm ²)= 4.5532E-7 Eo (Volts)= -0.35623
Wirobond 2	cwb2mf3	Corrosion Rate (mmPY)= 0.052 Rp (Ohms/cm ²)= 4551.4 Io (Amp/cm ²)= 5.7317E-6 Eo (Volts)= -0.39244	Corrosion Rate (mmPY)= 0.009 Rp (Ohms/cm ²)= 25826 Io (Amp/cm ²)= 1.0101E-6 Eo (Volts)= 0.037968
	cwb2mf18	Corrosion Rate (mmPY)= 0.049 Rp (Ohms/cm ²)= 4800.6 Io (Amp/cm ²)= 5.4341E-6 Eo (Volts)= -0.45875	Corrosion Rate (mmPY)= 0.005 Rp (Ohms/cm ²)= 40882 Io (Amp/cm ²)= 6.381E-7 Eo (Volts)= -0.41586
	cwb2mf33	Corrosion Rate (mmPY)= 0.074 Rp (Ohms/cm ²)= 3176 Io (Amp/cm ²)= 8.2138E-6 Eo (Volts)= -0.47351	Corrosion Rate (mmPY)= 0.007 Rp (Ohms/cm ²)= 30912 Io (Amp/cm ²)= 8.4392E-7 Eo (Volts)= -0.38224

Lebenslauf

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

Erklärung

„Ich, Michael Grundig, erkläre, dass ich die vorgelegte Dissertation mit dem Thema: *Vergleichende elektrochemische Untersuchungen zur Korrosionsstabilität Dentaler Legierungen an Proben eines ISO: Round Robin Tests* selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, ohne die (unzulässige) Hilfe Dritter verfasst und auch in Teilen keine Kopien anderer Arbeiten dargestellt habe.“

Datum

Unterschrift

Danksagung

In erster Linie gilt mein Dank und meine Anerkennung meinem Doktorvater Prof. Dr. W.-D. Müller und seinen Mitarbeitern für die engagierte und lehrreiche Betreuung der Arbeit. Es war sehr angenehm in der Abteilung für Werkstoffkunde und Biomaterialforschung zu arbeiten. Natürlich danke ich ganz besonders meinen Eltern, meinem Bruder und meiner Freundin für die umfangreiche Unterstützung und viele hilfreiche Ratschläge.