

Materialtechnische Untersuchungen an selbstligierenden und konventionellen Brackets

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Hohen Medizinischen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität
Bonn

vorgelegt von
Susanne Ingeborg Luft
aus
Bonn

2008

Angefertigt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät der Universität Bonn

1. Gutachter: Prof. Dr. rer.nat. Christoph Bourauel

2. Gutachter: PD Dr. med.dent. James Deschner

Tag der Mündlichen Prüfung: 26.10.2008

Aus der Poliklinik für zahnärztliche Prothetik, Propädeutik

und Werkstoffwissenschaften der Universität Bonn

Direktor: Prof. Dr. med. dent. Helmut Stark

-Stiftungsprofessur für oralmedizinische Technologie-

Prof. Dr. rer. nat. Christoph Bourauel

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn unter http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online elektronisch publiziert.

**Meiner Familie
& Stefan**

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG	7
2 LITERATURÜBERSICHT	9
2.1 Selbstligierende Bracketsysteme	9
2.2 Biokompatibilität	10
2.3 Chemische und physikalische Grundlagen der Korrosion	12
2.3.1 Definition	12
2.3.2 Mechanismen der Korrosion	12
2.3.3 Grundlagen der elektrolytischen Korrosion	13
2.3.4 Korrosionsarten	13
2.3.5 Passivität	16
2.3.6 Korrosionsuntersuchungen an Brackets und orthodontischen Drähten	17
2.4 Härte	19
2.4.1 Definition	19
2.4.2 Untersuchungen der Härte	19
2.5 <i>In-vitro</i>- und <i>In-vivo</i>-Untersuchungen	21
3 PROBLEMSTELLUNG UND ZIELSETZUNG	23
4 MATERIAL UND METHODE	24
4.1 Probenkörperauswahl	24
4.2 Auswahl des Elektrolyten (Kunstspeichel)	25
4.3 Statischer Immersionstest mit Analyse der Nickelionen im Massenspektrometer	26
4.3.1 Versuchsaufbau	26
4.3.2 Versuchsdurchführung	28
4.4 Elektrochemischer Test	28
4.4.1 Versuchsaufbau	28
4.4.2 Versuchsdurchführung	30
4.5 Härteprüfung	31
4.5.1 Versuchsaufbau	31
4.5.2 Versuchsdurchführung	32
4.6 Untersuchungen vor und nach Korrosionstests im Rasterelektronenmikroskop	32
5 ERGEBNISSE	34

5.1 Statischer Immersionstest	34
5.1.1 Ergebnisse des statischen Immersionstests	34
5.1.2 Statistische Auswertung der Ergebnisse des statischen Immersionstest	37
5.2 Elektrochemischer Test	37
5.2.1 Ergebnisse des elektrochemischen Tests - Durchbruchsspannungen der Brackets	37
5.2.2 Statistische Auswertung der Ergebnisse des elektrochemischen Tests	40
5.3 Härteprüfung	40
5.3.1 Ergebnisse der Härteprüfung	40
5.3.2 Statistische Auswertung der Ergebnisse der Härteprüfung	44
5.4 Dokumentation von Oberflächenveränderungen im Rasterelektronenmikroskop nach forcierter Korrosion	45
6 DISKUSSION	55
6.1 Kritik der Methodik	55
6.1.1 Korrosionsuntersuchungen	55
6.1.2 Diskussion der Oberflächenbetrachtung unter dem Rasterelektronenmikroskop	57
6.1.3 Härteprüfung	58
6.2 Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit der bestehenden Literatur	58
6.2.1 Korrosionsuntersuchung	58
6.2.2 Härteuntersuchung	62
6.3 Klinische Schlussfolgerungen	64
7 ZUSAMMENFASSUNG	65
8 LITERATURVERZEICHNIS	67
9 DANKSAGUNG	76
10 LEBENSLAUF	77

1 Einleitung

Die Lehre der Kieferorthopädie umfasst die Erforschung, Erkennung, Verhütung und Behandlung von Zahnfehlstellungen, Kieferanomalien und der damit in Zusammenhang stehenden funktionellen Störungen. Die Behandlung von Fehlstellungen kann grundsätzlich mittels herausnehmbarer sowie auch festsitzender Apparaturen vorgenommen werden. Eine festsitzende sogenannte Multibandapparatatur besteht aus Bändern und Brackets, die auf die Zahnflächen aufgeklebt werden, und den darin geführten orthodontischen Drähten (Abb. 1).

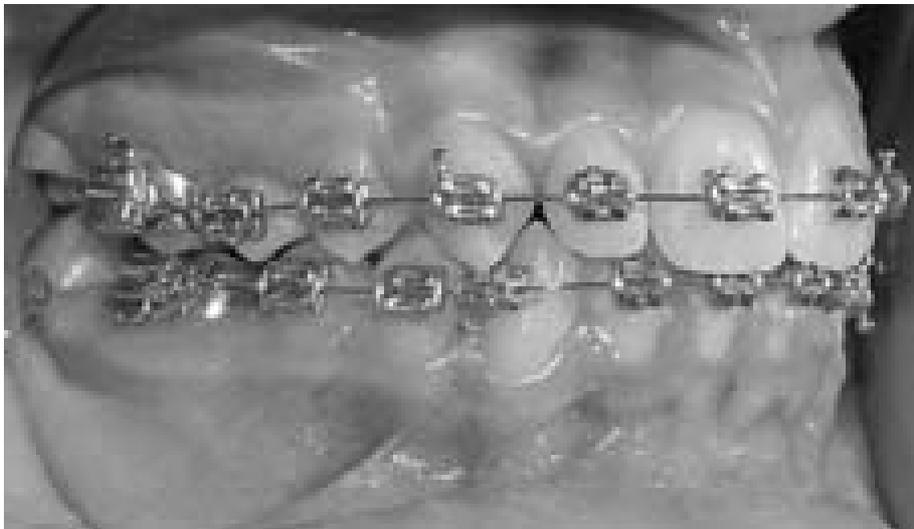


Abb. 1: Beispiel einer klinischen Multibandapparatatur

Mittlerweile finden sich eine Vielzahl unterschiedlicher Bracketsysteme auf dem Markt. Sie weisen verschiedene technische Konzepte bezüglich ihres Materials, ihrer Form und ihres Verschlussmechanismus auf. Zunehmend findet man sogenannte selbstligierende Brackets, bei denen der Verbund zum eingliederten Draht durch einen im Bracket integrierten Verschluss und nicht über eine gesonderte Gummi- oder Drahtligatur erfolgt.

Gegenstand dieser Arbeit waren materialtechnische Untersuchungen an selbstligierenden (Abb. 2) und auch an konventionellen (Abb. 3) Brackets. Die Versuche umfassten insgesamt elf verschiedene Bracketsysteme. Neun davon waren selbstligierende, zwei waren konventionelle Systeme. Bezüglich des Materials lagen Stahl- und Kunststoffbrackets vor. Bei den Stahlbrackets

wurden gefräste sowie zwei im sogenannten MIM-Verfahren (Metal Injection Molding) hergestellte Brackets getestet.

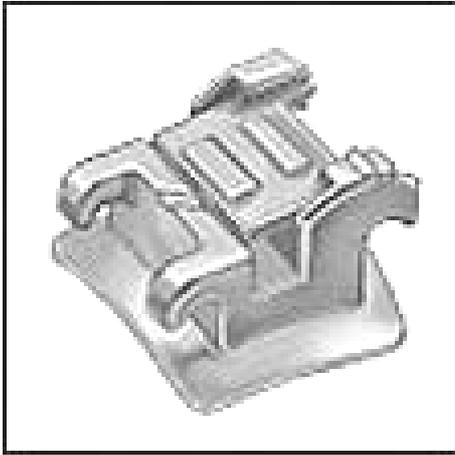


Abb. 2: Beispiel für selbstligierende Brackets

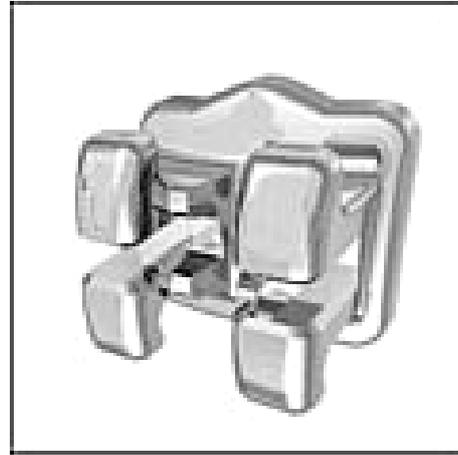


Abb. 3: Beispiel für konventionelle Brackets

Es wurden verschiedene Materialparameter an den unterschiedlichen Brackettypen untersucht. Zum einen wurde das Korrosionsverhalten der verschiedenen Brackettypen in elektrochemischen Tests geprüft, zum anderen erfolgte mit einem statischen Immersionstest eine Analyse des Korrosionsmediums mit Bestimmung der Nickelionenkonzentration im Massenspektrometer. In einem weiteren Versuchsteil wurden die Prüfkörper vor und nach Korrosionsversuch einer Oberflächenanalyse in einem Rasterelektronenmikroskop unterzogen. Des Weiteren wurde die Härte nach Vickers der Brackets an einem Härteprüfgerät bestimmt.

Die durchgeführten Untersuchungen sollen die unterschiedlichen Bracketsysteme anhand ihrer Materialeigenschaften charakterisieren und einen Vergleich dieser Parameter ermöglichen. Die Ergebnisse dieser Studie sollen Hinweise für den klinischen Gebrauch geben und Rückschlüsse auf die Bioverträglichkeit, Haltbarkeit und Anwendung der untersuchten Brackets zulassen.

2 Literaturübersicht

In diesem Abschnitt werden zunächst Begrifflichkeiten, wie selbstligierende Bracketsysteme und Biokompatibilität, erläutert. Anschließend werden frühere Untersuchungen zu diesen Themen vorgestellt. Danach folgt eine Definition der untersuchten Parameter Korrosion und Härte sowie darüber hinaus eine Übersicht über einschlägige Literatur.

2.1 Selbstligierende Bracketsysteme

In den letzten Jahren wurden selbstligierende Brackets in zunehmender Zahl auf den Markt gebracht. Die bei konventionellen Brackets nötigen Gummi- beziehungsweise Drahtligaturen entfallen bei diesen Bracketsystemen. Im Bracket selbst ist eine Vorrichtung integriert, die sich öffnen und schließen lässt und so den Drahtbogen im Führungsschlitz des Brackets einschließt. Damit ersetzt sie die klassische Ligatur. Man kann bei selbstligierenden Bracketsystemen zwischen denen mit aktivem und denen mit passivem Verschlussmechanismus unterscheiden. Bei dem aktiven System wird der Bogen durch die Klappe oder eine integrierte Feder auf den Bracketslotboden gedrückt. Dieses Prinzip soll eine kontrollierte Führung des Drahtes ermöglichen. Nachteilig könnten sich jedoch die höheren Reibungswerte auswirken, die laut entsprechender Studien entstehen können [Höse, 2007; Sims et al., 1993]. Bei dem passiven System hingegen soll es dem Bogen ermöglicht werden, ungehindert im Bracketslot gleiten zu können. Die auftretende Reibung ist hier vermindert, geht jedoch mit einem Kontrollverlust über die ausgeführte Bewegung einher.

In der Literatur werden unterschiedliche Aspekte selbstligierender Brackets diskutiert. Positive Beachtung fanden die niedrigeren Reibungswerte, die zwischen Bracket und Bogen entstehen [Cacciafesta et al., 2003; Read-Ward et al., 1997; Sims et al., 1993; Tecco et al., 2005, 2007; Thomas et al., 1998]. Ebenso gehen die Autoren auf die Zeitersparnis ein, die selbstligierende Bracketsysteme gegenüber konventionellen schaffen können [Harradine, 2003; Turnbull et al., 2007]. Eine ausführliche Stellungnahme zu selbstligierenden Brackets und deren Vergleich mit konventionellen Brackets liefert Harradine [Harradine, 2003]. Er betont den Vorteil der oben erwähnten geringeren Friktionswerte und führt im Folgenden an, dass selbstligierende Bracket-systeme einen sicheren Verbund zwischen Drahtbogen und Bracket schaffen. Harradine weist

auch darauf hin, dass die Mundhygiene besser für den Patienten zu handhaben sei, besonders im Vergleich zu Gummiligaturen, die zur vermehrten Bakterienansammlung neigen.

2.2 Biokompatibilität

Unter Biokompatibilität versteht man die Fähigkeit eines Materials, bei spezifischer Anwendung keine negative Gewebeantwort hervorzurufen. Diese festzustellen, ist also ein essentieller Faktor für den klinischen Einsatz dentaler Werkstoffe. Das zu untersuchende Material wird auf Toxizität, Allergenität und Karzinogenität hin überprüft. Bei Legierungen ist es erforderlich, gezielt auch das Verhalten jedes einzelnen Legierungsbestandteils zu analysieren.

In dieser Arbeit erfolgte eine Untersuchung an Brackets bezüglich ihrer Korrosionseigenschaften. Der Grund dafür ist, dass bei Korrosionsvorgängen herausgelöste Legierungsbestandteile Schädigungen lokaler oder gar systemischer Natur beim Patienten hervorrufen könnten.

Unter den gegebenen variierenden Einflüssen der Mundhöhle sind Korrosionserscheinungen eingegliedeter dentaler Werkstoffe zu einem gewissen Grad unvermeidbar [Magnusson et al., 1982]. Besonders das Verhalten des Elementes Nickel als Bestandteil vieler Dentalwerkstoffe wurde in unterschiedlichen Studien untersucht. Die Prävalenz der Nickelallergiker in der Bevölkerung wird auf 10% geschätzt, wobei Frauen etwa zehnmal häufiger betroffen sind als Männer [Peltonen, 1979]. *Barrett et al.* [1993] gehörten zu den Ersten die durch *In-vitro*-Untersuchungen die Nickelionenabgabe kieferorthopädischer Apparaturen bestimmten. Über vier Wochen wurden zusammengestellte Sets aus Brackets und orthodontischen Drähten in künstlichem Speichel bei konstanter Temperatur von 37 Grad eingelegt. Per Massenspektrometer wurde dann nach dem ersten Tag, nach einer, zwei, drei und vier Wochen das Korrosionsmedium auf seine Nickelionenkonzentration hin untersucht. Die Ergebnisse zeigten ein Maximum der Nickelionenabgabe nach einer Woche mit daraufhin abnehmender Menge. Die Abgabemenge der Stahldrähte unterschied sich nicht merklich von derer der Nickel-Titandrähte.

Nielsen und Klaschka [1971] stellten eine Ortsabhängigkeit der Allergenität fest und gaben an, dass die auslösende Allergenkonzentration im Mund fünfmal höher ist als diejenige auf der äußeren Haut. Mehrere Studien gingen auch der Frage nach, inwieweit Patienten mit oder ohne vorhandener oder fehlender Nickelallergie auf eine orthodontische Therapie reagierten, und inwieweit vorangegangener Kontakt des Patienten mit dem Nickelallergen Auswirkungen auf

seine Reaktion haben würde. So gaben *Lindsten* und *Kurol* [1997] an, dass bei Patienten, die bereits vor Behandlungsbeginn eine Nickelallergie aufwiesen, eine erhöhte Gefahr für auftretende Nebenwirkungen bestehen kann. Eine Behandlung von nickelunempfindlichen Patienten mit nickelhaltigen Materialien vermag in der Regel hingegen kein Risiko für den Patienten darzustellen. Ein frühzeitiger oraler Kontakt mit dem Antigen könne hingegen sogar zu immunologischer Toleranz beitragen [Todd und Burrows, 1989; Vreeburg et al., 1984].

Grimsdottir et al. [1992] führten eine *In-vitro*-Untersuchung durch, in der verschiedene Bestandteile einer orthodontischen Apparatur wie Brackets, Molarenbänder und Drähte für 14 Tage in eine Natriumchloridlösung gelegt und anschließend auf ihre Nickelionenkonzentration hin analysiert wurden. Diese Arbeit zeigte, dass eine Nickelionenfreisetzung wohl in Zusammenhang mit Zusammensetzung und Herstellungsweise der orthodontischen Materialien steht. Eine direkte Proportionalität der Ionenfreisetzung zum Nickelgehalt des Werkstoffes konnte hingegen nicht festgestellt werden. In der Untersuchung von *Es-Souni et al.* [2005] wurden Nickel-Titan Legierungen auf ihre Biokompatibilität hin analysiert. Ihre Ergebnisse belegten gute Korrosionseigenschaften dieser Legierung. Die Autoren wiesen ebenfalls auf den Zusammenhang zwischen dem Oberflächenzustand des Metalls und der Nickelionenfreisetzung hin.

In dieser Untersuchung und zahlreichen anderen Studien wurde neben der Angabe freigesetzter Nickelionen auch angemerkt, dass alle ermittelten Nickelionemengen stets unter der Menge lagen, die an Nickelionen mit der Nahrung aufgenommen wird. So gaben *Park und Shearer* [1983] in ihrer *In-vitro*-Untersuchung mit einer simulierten kompletten kieferorthopädischen Apparatur Nickelionenfreisetzung von 40 µg und Chromfreisetzung von 36 µg pro Tag an. Die Angaben zur durchschnittlichen Nickelionenaufnahme mit der Nahrung variieren je nach Autor in gewissem Maße. So liegt sie nach Angaben mancher Autoren bei durchschnittlich 150 bis 170 µg/Person/Tag [Bennett, 1982; Flyvholm, 1984; Marzec, 2004; Myron et al., 1978]. *Kappert und Fitjer* [2002] hingegen gaben die orale tägliche Nickelaufnahme pro Person sogar mit 300-600 µg an. Die Aufnahmemenge kann stark variieren, abhängig von Art und Zusammensetzung der Nahrung, und kann so bei der Aufnahme stark nickelhaltiger Produkte auf bis zu 900 µg/Person/Tag ansteigen. Nahrungsmittel, die besonders viel Nickel enthalten, sind beispielsweise Kakao, Schokolade, Nüsse, Hafer oder auch Mandeln [Flyvholm et al., 1984; Veien und Andersen, 1986].

Autoren, die Speichelproben von Patienten vor dem Eingliedern kieferorthopädischer Apparaturen, unmittelbar danach und bis zu drei Wochen später untersuchten, fanden keinen signifi-

kanten Anstieg der Nickel- und Eisenionen zwischen den Proben vor Eingliederung und nach drei Wochen. Feststellbar war jedoch ein hoher Anstieg unmittelbar nach Eingliederung, der dann jedoch mit der Zeit wieder abnahm [Gjerdet et al., 1991; Petoumenou, 2006].

2.3 Chemische und physikalische Grundlagen der Korrosion

Bei der Prüfung der Eignung eines Werkstoffes für den klinischen Einsatz stellt die Prüfung des Korrosionsverhaltens einen wichtigen Parameter dar. Im Folgenden werden die wichtigsten Grundlagen der Korrosion dargestellt.

2.3.1 Definition

Nach *DIN/ISO-Norm 10271* [2001] wird Korrosion als physikalisch-chemische Reaktion zwischen einem Metall oder einer Legierung und seiner Umwelt definiert, die zu einer teilweisen oder totalen Destruktion des Materials oder zu einer Veränderung von dessen Eigenschaften führt.

2.3.2 Mechanismen der Korrosion

Laut *Speckhardt und Gugau* [2001] ist es grundsätzlich möglich, zwischen der chemischen, der elektrochemischen und der biochemischen Korrosion zu unterscheiden. Die chemische Korrosion findet beim Zusammentreffen von Metall mit reaktionsfähigen Gasen statt, wie Luftsauerstoff, Schwefeldioxid etc., wohingegen die elektrochemische Korrosion beim Zusammentreffen von Metallen mit elektrolytisch leitenden Medien wie wässrigen Lösungen, Säuren oder Basen auftritt. Die biochemische Korrosion zeichnet sich durch von Mikroorganismen hervorgerufene Vorgänge aus.

In Bezug auf dentale Werkstoffe ist die elektrochemische Reaktion von größter Bedeutung. Das Korrosionselement besteht aus anodischer und kathodischer Fläche, die elektronenleitend miteinander verbunden sind und von demselben Elektrolyten benetzt sein müssen [Speckhardt und

Gugau, 2001]. So stellt die Mundhöhle, beziehungsweise genauer, der darin befindliche Speichel mit seinen enthaltenen Ionen hier den Elektrolyten dar und ermöglicht somit elektrochemische Reaktionen.

2.3.3 Grundlagen der elektrolytischen Korrosion

Als Reaktionsparameter bilden die Elektrode (der zahnärztliche Werkstoff) und der Elektrolyt (der Speichel) ein Korrosionssystem. Korrosion kann an der Grenzfläche von Metall und Elektrolyt entstehen. Der elektrolytische Lösungsvorgang läuft folgendermaßen ab: Zunächst lösen sich Metallionen aus dem Metallgitter aufgrund thermischer Bewegung und der Lösungskraft des Elektrolyten. Durch die in Lösung gehenden positiven Metallionen wird die vorher vorhandene Neutralität zerstört, und die Metalloberfläche ist nun negativ geladen. Ein gewisser Teil der positiven gelösten Metallionen ordnet sich deshalb dann in unmittelbarer Nähe der Metalloberfläche an. Damit liegt an der Grenzfläche zwischen Metall und Elektrolyt nun ein Bereich ungleicher Ladungen mit einer Spannungsdifferenz vor. Diese Potentialdifferenz fordert ihrerseits wieder den Einbau gelöster Metallionen in das Metallgitter. Für jedes Metall kann sich auf diese Art und Weise ein individuelles Gleichgewichtspotential einstellen. Die Anzahl der Metallionen, die in Lösung gehen und derer, die sich wieder abscheiden, ist dann gleich groß. Mit Hilfe einer Bezugselektrode ist dieses Lösungspotential messbar. Dies ermöglicht die Einordnung von Metallen in die elektrochemische Spannungsreihe.

2.3.4 Korrosionsarten

Bei Auftreten von Korrosion in der Mundhöhle kann man verschiedene Korrosionsarten unterscheiden [Schatt und Worch, 2003]. Diese sind in Abbildung 4 dargestellt.

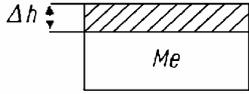
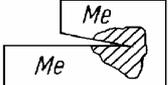
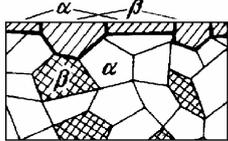
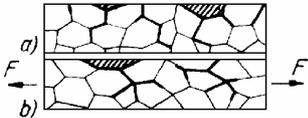
Angriffsform		Schema
gleichmäßiger Flächenabtrag	Flächenkorrosion $\Delta h = \text{Dickenverlust}$	
ungleichmäßiger Abtrag	Lochfraß Örtliche Vertiefungen bei praktisch nicht angegriffener Umgebung	
	Kontaktkorrosion Bevorzugter Angriff des unedleren Me II (als Anode eines Korrosionselements)	
	Spaltkorrosion Bevorzugter Angriff des Spaltgrundes (als Anode eines Belüftungselements)	
	Selektive Korrosion Herauslösung unedler β-Gefügebestandteile	
	Interkristalline Korrosion Selektiver Angriff im Korngrenzenbereich a) ohne b) mit statischer Belastung	
	Transkristalline Risse Selektiver Angriff außerhalb von Korngrenzen bei statischer Belastung	

Abb. 4: Die wichtigsten Korrosionserscheinungen [nach Schatt und Worch, 1996]

So differenziert man grundsätzlich zwischen einem gleichmäßigen Flächenabtrag, der Flächenkorrosion und dem ungleichmäßigen, lokalisiert auftretenden Korrosionsangriff [Bergmann, 2000].

Von flächiger Korrosion spricht man, wenn der Flächenabtrag der Werkstoffoberfläche weitestgehend gleichmäßig verläuft. Die Bereiche, in denen anodische und kathodische Reaktionen ablaufen, wechseln ständig, und es kommt somit zu einem relativ gleichmäßigen Flächenabtrag. Mit Hilfe von Prüfungen ist es möglich, den Verlauf dieser Korrosionsform gut einzuschätzen. Meist

läuft die Auflösung des Metalls eher langsam ab, da die Stromdichten aufgrund der Größe der Fläche relativ gering bleiben [Bargel, 2004].

Die lokalisierte Korrosion wiederum unterteilt man in Lochfraß, Kontaktkorrosion, Spaltkorrosion, selektive Korrosion, interkristalline Korrosion und transkristalline Risse. Als Lochfraß wird das Auftreten von vereinzelt Korrosionsstellen bezeichnet, die dann Korrosionsmulden entstehen lassen. Diese Korrosionsart wurde vielfach bei Untersuchungen an Brackets und orthodontischen Drähten entdeckt. Gerade bei Metallen, die von einer Schutzschicht überzogen sind, kann Lochfraß an schutzschichtfreien Bereichen bevorzugt auftreten. Als Ursachen für solche lokale Durchbrüche in der Schutzschicht sind Mikroeigenspannungen sowie bestimmte Halogenid-anionen, wie beispielsweise Chlorid, zu nennen.

Von Kontaktkorrosion spricht man bei zwei über einen Elektrolyten in Kontakt stehenden Metallen unterschiedlichen Lösungspotentials. Das gebildete Korrosionselement wird aus dem unedleren, anodischen Metall und dem edleren, kathodischen Metall gebildet. Die Folge ist, dass eine Polarisation des anodischen Metalls zu einem mehr anodischen Potential stattfindet und damit schneller korrodiert. Das kathodische geht hingegen weniger schnell in Lösung. Es gibt verschiedene Parameter, die bei diesen Reaktionen Einfluss nehmen können. Dazu gehört die Lösungspotentialdifferenz beider Metalle, ihr Polarisationswiderstand, das Verhältnis anodischer zu kathodischer Fläche und die elektrolytische Leitfähigkeit des Elektrolyten.

Selektive Korrosion ist das Herauslösen einzelner Bestandteile, meist der unedleren Gefügebestandteile, so dass oft nur ein edleres poröses Gefüge bestehen bleibt. Unter interkristalliner Korrosion versteht man eine Unterart der selektiven Korrosion, bei der selektiv Anteile im Korngrenzbereich herausgelöst werden. Hier spricht man auch vom Kornzerfall, da der Kornverband häufig völlig aufgelöst wird.

Die Spaltkorrosion entsteht dem Namen nach in Spaltbereichen. Der Elektrolyt kann zwar in den Spalt eindringen, jedoch findet keinerlei Austausch mehr statt. Die Folge ist eine Sauerstoffabnahme in diesem Bereich, eine Veränderung der Elektrolytzusammensetzung sowie ein pH-Wert Abfall [Weber, 1985].

Im Zusammenhang mit dem Thema Korrosion wäre auch die Ermüdungskorrosion zu nennen. Diese kann sich durch ständiges Einwirken eines korrosiven Mediums auf den Werkstoff mit der Zeit vollziehen. Es gibt einige Untersuchungen zu dieser Korrosionsform [Bourauel et al., 2008; Drescher et al., 1994; Scharold, 2002; Yanaru et al., 2003]. Allen Korrosionsformen gemeinsam ist, dass sie von verschiedenen Parametern beeinflusst werden. Als Beispiele wären hier im

orthodontischen Bereich die Bestandteile und Oberflächenstruktur des Metalls sowie die Zusammensetzung des Speichels zu nennen.

2.3.5 Passivität

Einigen Metallen und Legierungen ist es möglich, auf ihrer Oberfläche eine oxidische Schutzschicht, die sogenannte Passivierungsschicht, auszubilden. Diese Schicht behindert und verlangsamt auftretende Korrosion [Marxkors und Meiners, 1988]. Korrosionsbeständige Stähle enthalten z. B. Chrom, das dann das passivierende Metall darstellt. Allgemein lässt sich bei passiven Metallen eine gute Beständigkeit gegenüber gleichmäßigem Korrosionsangriff feststellen, lokalisierte Korrosionsformen wie Lochfraß hingegen können bei Beschädigung der Passivschicht leicht auftreten. In Abb. 5 ist eine Stromdichte-Potential-Kurve dargestellt. Mit steigender Spannung nimmt der Stromfluss zu, bei Vorliegen einer Passivschicht nimmt die Stromdichte trotz weiter steigender Spannung dann aber langsam ab. Wird das Durchbruchpotential erreicht, so bricht die Schutzschicht auf, und die Stromdichte kann erneut ansteigen. Grundsätzlich ist ein Metall umso weniger korrosionsanfällig, je höher sein Durchbruchpotential ist, und je rascher sich die Passivschicht ausbildet.

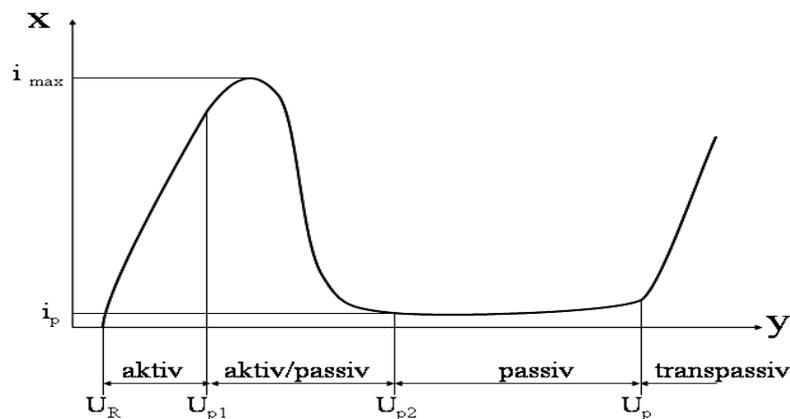


Abb. 5: Anodische Stromdichte-Potential-Kurve eines passivierbaren Metalls [schematisch, Schatt und Worch, 2003], x-Achse-Stromdichte [$\ln i$], y-Achse-Potential U , U_R -Ruhepotential, U_{p1} , U_{p2} , U_p -Werte des Passivierungspotentials, i_{max} -Maximalwert der Stromdichte, i_p -Passivstromdichte

2.3.6 Korrosionsuntersuchungen an Brackets und orthodontischen Drähten

In früher erhobenen Studien wurden bereits Brackets, jedoch vor allem orthodontische Drähte auf ihr Korrosionsverhalten hin mittels verschiedener Testverfahren analysiert. *Neumann et al.* [2002] untersuchten das Korrosionsverhalten verschiedener orthodontischer Drähte. Das Ziel der Studie war es, zu überprüfen, ob verschiedenartige Beschichtungen der Drähte Einfluss auf das Korrosionsverhalten nehmen. Die Versuche zeigten, dass Beschichtungen das Korrosionsverhalten der Drähte änderten. So verhinderte die Teflonbeschichtung das Auftreten von Korrosion, und bei Ionenimplantation erhielt man ein höheres Durchbruchspotential, folglich verzögerte Korrosion.

Ebenfalls nachgegangen wurde der Frage, inwieweit eine Politur orthodontischer Drähte Einfluss auf die Korrosionsanfälligkeit nehmen kann [Hunt et al., 1999]. Die Autoren verglichen Drähte unterschiedlicher Zusammensetzung vor und nach Politur. Die höchste Korrosionsanfälligkeit stellten sie im unpolierten Zustand bei Nickel-Titan-Drähten fest. Diese konnte durch eine Politur nachweislich gesenkt werden. Auch *Kaneko et al.* [2000] untersuchten den Einfluss verschiedenartiger Endbearbeitung mehrerer dentaler Legierungen. So stellten sie eine Verbesserung der Korrosionseigenschaften mit folgenden Endbearbeitungen in aufsteigender Reihenfolge fest: Sandstrahlung, Politur mit Schleifpapier und Hochglanzpolitur. *Huang et al.* [2003b] verwiesen darauf, dass defekte Stellen anfällig für Korrosionserscheinungen seien, und oftmals der Ausgangsort sich von dort her ausbreitender Korrosion. *Kappert et al.* [1988] legten eine Studie über die Untersuchung neun verschiedener orthodontischer Drähte vor. Sie fanden heraus, dass Drähte auf Eisen- oder Nickelbasis zu Lochfraß und Spaltkorrosion neigten und Durchbruchspotentiale unter 600 mV aufwiesen. Sehr gute Korrosionseigenschaften konnten den Titanbasislegierungen zugeschrieben werden.

Huang et al. [2001] veröffentlichten eine Studie, in der die Ionenabgabe neuer Brackets mit derjenigen recycelter Brackets verglichen wird. Die Untersuchung zeigte eine erhöhte Ionenfreisetzung (wie z.B. Nickel, Eisen oder Mangan) der recycelten Brackets im Vergleich zu derjenigen neuer Brackets. Insgesamt aber merkten sie auch an, dass die Ionenfreisetzung nach diesem zwölfwöchigen Immersionstest zwar erhöht war, jedoch nicht die gemittelte Ionenaufnahme mit der Nahrung über einen vergleichbaren Zeitraum überstieg.

Kao et al. [2002] untersuchten die Korrosionsschutzwirkung von Titan-Nitrid-Beschichtungen auf Brackets. Diese Studie zeigte jedoch keine Verbesserung der Korrosionseigenschaften der beschichteten Brackets.

In Studien von *Schiff et al.* [2005, 2006] findet man Untersuchungen zum Einfluss von Fluoriden aus Mundspüllösungen auf das Korrosionsverhalten von Draht und Bracket. Bei *In-vitro*-Untersuchungen wurden Nickel-Titan- und Kupfer-Nickel-Titan-Drähte geprüft sowie Titan-, Eisen-Chrom-Nickel- und Kobalt-Chrom-Brackets. Die Analyse erfolgte mittels Massenspektrometer und Rasterelektronenmikroskop. Es zeigte sich ein erhöhtes Korrosionsrisiko bei der Anwendung von Zinnfluoridlösungen in Kombination mit Nickel-Titan-Drähten und den getesteten Brackets. Für natriumfluoridhaltige Lösungen galt dieses erhöhte Risiko bei der Verwendung von Kupfer-Nickel-Titan-Drähten. Die Autoren führen an, dass es deshalb von Bedeutung sei, passende fluoridhaltige Mundspüllösungen zu den jeweils vorliegenden Legierungen zu verschreiben.

Neben den genannten *In-vitro*-Untersuchungen wurden auch einige *In-vivo*-Untersuchungen durchgeführt. So veröffentlichten *Park und Shearer* [1983], wie bereits im Kapitel Biokompatibilität erwähnt, eine Studie zur Nickel- und Chromabgabe einer simulierten kieferorthopädischen Apparatur. In der Arbeit von *Agaoglu et al.* [2001] wurden Speichelproben von Patienten, die 4 Molarenbänder und 20 Brackets eingesetzt bekamen, genommen. Sie fanden den höchsten Nickel- und Chromgehalt in den Speichelproben innerhalb des ersten Monats nach Eingliederung. Dieser Anstieg erreichte jedoch keine toxischen Werte und sank nach dieser Phase wieder ab.

Kratzenstein et al. [1985] untersuchten Brackets sowie Bänder unter dem Rasterelektronenmikroskop nach einer Tragezeit von 3 bis 51 Monaten. Sie erkannten Korrosion nach 3 Monaten vereinzelt und nach 10 Monaten bei allen untersuchten kieferorthopädischen Bestandteilen. 1988 hingegen veröffentlichten *Kratzenstein et al.* eine Studie, in der sie eine abfallende Korrosionsneigung mit steigender Tragezeit beobachteten. Dies steht im Widerspruch zu ihrer drei Jahre zuvor erhobenen Studie, deckt sich aber wiederum mit den Ergebnissen anderer Studien, wie z. B. der von *Gjerdet et al.* [1991], die schon unter Biokompatibilität erläutert wurde.

Die internationalen Standards zu Korrosionsuntersuchungen dentaler Werkstoffe sind in *DIN/ISO-Norm 10271* [2001] definiert. Neben der Definition wichtiger zur Korrosion gehöriger Begriffe, wie Durchbruchpotential, Ruhepotential etc., findet man die genaue Anweisung zur Durchführung der Immersions- und elektrochemischen Tests.

2.4 Härte

2.4.1 Definition

Unter Härte versteht man die Eigenschaft eines Stoffes, dem Eindringen eines festen Körpers Widerstand entgegenzusetzen [Stümke, 1988].

2.4.2 Untersuchungen der Härte

Um die Härte als Eigenschaft eines Werkstoffes zu untersuchen, können verschiedene Verfahren Anwendung finden. Die älteste ist die nach Mohs, die Ritzhärte. Sie findet Anwendung in der Mineralogie und Geologie. Es werden verschiedene Minerale gegeneinander geritzt und so in einer relativen, zehnteiligen Skala geordnet. Hierbei entsteht eine Rangfolge von 1 (Talk) bis 10 (Diamant).

Am häufigsten finden heute jedoch Tests nach dem Eindruckhärteprüfverfahren Verwendung. Hierbei übt ein definierter Prüfkörper über einen festgelegten Zeitraum mit festgelegter Kraft Einfluss auf die Materialoberfläche aus. Der entstandene Eindruck kann dann vermessen werden. Hierzu zählen zum Beispiel das Verfahren nach Brinell, nach Vickers oder nach Rockwell.

So wird bei dem Prüfverfahren nach Brinell eine Hartmetallkugel mit definiertem Durchmesser in den Prüfkörper eingedrückt und anschließend der hinterlassene Eindruck vermessen. Es stellt ein eher unempfindliches Verfahren dar, bei dem allerdings große Eindrücke vorliegen [Eichner, 1981]. Bei dem Prüfverfahren nach Rockwell wird der Prüfkörper in zwei Stufen in die Oberflächenschicht des zu prüfenden Werkstückes gedrückt und die Eindringtiefe vermessen.

Die Härteprüfung erfolgte in dieser Arbeit nach dem Eindruckverfahren nach Vickers. Hierbei findet ein Diamanteindringkörper in Form einer vierseitigen Pyramide mit quadratischer Grundfläche Anwendung. Nach einer festgelegten Zeit und Kraft wird anschließend der entstandene Eindruck vermessen und somit die Härte nach Vickers des zu prüfenden Brackets bestimmt. Die Vickershärte eines Werkstoffes ist damit das Verhältnis der aufgewendeten Belastung zu der Oberfläche des bleibenden Eindrucks einer vierseitigen Diamantpyramide [Franz, 1994].

Auch frühere Studien bestimmten die Härte unterschiedlicher Bracketsysteme. So analysierten *Zinelis et al.* [2005a] und *Eliades et al.* [2003] die Härte ausgewählter Metallbrackets. *Faltermeier et al.* [2006] und *Zinelis et al.* [2005] prüften die Härte von Kunststoffbrackets. In der Arbeit von *Zinelis et al.* [2005b] sind im Speziellen auch Brackets untersucht, die im MIM- (Metal-Injection-Molding-)Verfahren hergestellt wurden. Hierbei wurden vier verschiedene Brackettypen analysiert, und es wurden Härtewerte zwischen 154 und 287 HV gefunden. Bei der Untersuchung wurde festgestellt, dass die Brackets stark unterschiedliche Struktur, Zusammensetzung und damit auch Härtewerte aufwiesen.

In der Arbeit von *Gioka et al.* [2004] wurde die Härte von zwei Titan-Bracketsystemen gemessen. Hierbei zeigten sich deutlich unterschiedliche Härtewerte, abhängig von dem Ort der Messung. Hier wurden Differenzen zwischen Basis und Flügel der Brackets gemessen. Ähnliches ergab auch die Untersuchung von *Eliades et al.* [2003]. Sie testeten das Stahlbracket Mini Diamond[®] der Firma Ormco und unterschieden drei Testgruppen. In der einen befanden sich fabrikneue Brackets, in der zweiten Brackets nach kompletter kieferorthopädischer Behandlung und in der dritten Brackets, die einen Recyclingprozess durchlaufen hatten. Gemessen wurde die Vickers Härte HV 200. Es zeigten sich, wie in der Arbeit von *Gioka et al.* [2004], dass Bracketflügel und Bracketbasis unterschiedliche Härtewerte aufwiesen. So lagen sie für die neuen Brackets bei 362 HV 200 (Bracketflügel) und 168 HV 200 (Bracketbasis), da die beiden Anteile unterschiedliche Zusammensetzung aufwiesen. Die Autoren vermuteten als Grund dafür, dass die Härte der Basis deshalb geringer ausfällt, damit das Debonding erleichtert werde. Als Ursache für die größere Härte der Bracketflügel diskutieren sie, ob damit das Eingliedern von Bögen ohne Energieverlust durch Materialverformung umgesetzt werden solle. Ein weiteres Ergebnis ihrer Untersuchung war, dass die recycelten Brackets eine Zunahme der Vickers Härte von ca 5-10% aufwiesen. Dies deckt sich mit den Angaben früherer Studien [z.B. Matasa, 1998]. Als Grund führten die Autoren zwei Thesen an. Zum einen vermuteten sie die Ursache in der aufgetretenen Kaltverformung des Materials, zum anderen könnte auch die Hitzebehandlung während des Recyclingprozesses Einfluss auf die Härte genommen haben.

In anderen Arbeiten wurden insbesondere Kunststoffbrackets geprüft. *Faltermeier et al.* [2006] untersuchten im Speziellen den Einfluss unterschiedlichen Füllergehalts auf die Härte der verschiedenen Kunststoffbrackets und stellten fest, dass ein erhöhter Füllergehalt Materialparameter wie Härte und Verschleißfestigkeit positiv beeinflussen.

2.5 *In-vitro*- und *In-vivo*-Untersuchungen

Bei *In-vitro*-Untersuchungen handelt es sich um Versuche außerhalb des Organismus unter Laborbedingungen, bei *In-vivo*-Untersuchungen um solche, die am lebenden Organismus stattfinden. *In-vivo*-Untersuchungen unterliegen strikten ethischen Voraussetzungen und Forderungen. So müssen selbstverständlich Materialien, die am Menschen getestet werden sollen, bereits vorher als nicht schädlich eingestuft worden sein. *In-vitro*-Untersuchungen werden oftmals anhand von DIN/ISO Normen durchgeführt.

Bei der vorliegenden Doktorarbeit fanden *In-vitro*-Korrosionsuntersuchungen statt. Unter Laborbedingungen sollte eine Einstufung der unterschiedlichen Bracketsysteme nach ihren Korrosionseigenschaften erfolgen. Ein Vorteil ist, dass Korrosionsvorgänge, die sich oft am Patienten eher langsam vollziehen, unter *In-vitro*-Bedingungen beschleunigt werden können. Grundsätzlich muss man sich jedoch bei *In-vitro*-Untersuchungen auch fragen, inwieweit eine direkte Übertragbarkeit auf *In-vivo*-Bedingungen möglich ist. Viele Faktoren, die im menschlichen Organismus eine Rolle spielen und zusammenwirken, können schwerlich exakt simuliert werden. So nimmt bei Korrosionsuntersuchungen gerade der Elektrolyt, also der Speichel, eine wichtige Stellung ein. Der menschliche Speichel ist recht unterschiedlich, interindividuell, aber auch intraindividuell, da er beträchtlichen Schwankungen unterliegen kann. Das gilt etwa bezüglich Zusammensetzung, pH-Wert oder Temperatur. Eine Simulation des menschlichen Speichels stellt also eine große Herausforderung dar und kann nur annähernd ähnliche Bedingungen schaffen wie sie *in vivo* auffindbar sind. Bei den Korrosionsuntersuchungen dieser Arbeit wurde modifizierter Kunstspeichel nach Fusayama verwendet, da dieser sich bereits in vergangenen Studien bewährt hat und damit auch eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse ermöglicht.

Ein weiterer Vorteil von *In-vitro*-Untersuchungen ist, dass sie es ermöglichen, die getesteten Werkstoffe in eine Reihenfolge zu bringen und jederzeit eine Reproduzierbarkeit zu erlauben. *In-vivo*-Untersuchungen kommen der Realität näher, sind aber oft schwierig durchzuführen. Neben grundsätzlichen ethischen Gesichtspunkten ist auch ein höherer Zeitaufwand zu nennen. Gerade bei Korrosionsuntersuchungen ist deren Ausmaß oft erst deutlich später einzuschätzen. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse ist weniger gegeben als bei *In-vitro*-Untersuchungen. Untersuchungen am einzelnen Patienten unterliegen immer einer starken Individualität und wechselnden Begleitumständen, die einen nicht abschätzbaren Einfluss auf das Ergebnis nehmen könnten.

Bei kieferorthopädischen Materialanalysen ist es leicht möglich, kieferorthopädische Werkstoffe, nachdem sie eine gewisse Zeit im Mund des Patienten verweilt haben, herauszunehmen und sie nachzuuntersuchen.

Es gibt auch einige Tests, die *In-vitro*-Bedingungen und *In-vivo*-Voraussetzungen kombinieren. So gibt es Studien, die die *In-vitro*-Toxizität orthodontischer Materialien anhand von Laboruntersuchungen an isolierten menschlichen Zellen überprüften. Hierbei fand die Untersuchung an Fibroblasten [Es-Souni et al., 2003; Rose et al., 1998; Ryhänen et al., 1997] und an Osteoblasten [Ryhänen et al., 1997] statt. So wurden insbesondere die Auswirkungen von Nitinol auf Osteoblasten analysiert. Es konnten keine toxischen Effekte festgestellt werden und keine Wachstumsbehinderung der mit Nitinol in Kontakt stehenden Zellen.

3 Problemstellung und Zielsetzung

Da die Multibandtechnik in der Kieferorthopädie häufig auch über längere Zeiträume angewendet wird, ist es wichtig, das Bracket, als wichtigen Bestandteil dieses Systems, auf seine materialtechnischen Eigenschaften hin zu untersuchen. Hierbei sollte insbesondere das Korrosionsverhalten *in vitro* geprüft werden, da sämtliche Elemente der Apparatur in der Mundhöhle Korrosionsbelastungen ausgesetzt sind. Die Korrosionsbeständigkeit einer Legierung stellt einen wichtigen Parameter dar, gerade unter Berücksichtigung der steigenden Zahl auftretender Nickelallergien.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Härtebestimmung der Bracketsysteme, die Aussage über deren klinische Belastbarkeit liefern sollte. Besonders wichtig ist dieser Parameter auch, da das Bracket durch den einligierten Draht einer Dauerbelastung ausgesetzt ist. Ein etwaiger Verschleiß, besonders im Bereich der Wände des Bracketslots, bei unterschiedlichen Härtewerten dieser beiden Komponenten soll hiermit abgeschätzt werden können. Dieser Verschleiß ist für die Haltbarkeit der Brackets in der Funktionsperiode von Bedeutung, da eine verschleißbedingte Veränderung des Slots keine kalkulierbaren Rahmenbedingungen für die gewünschte Zahnbewegung mehr zulässt.

Ziel der vorliegenden Untersuchung war es daher, verschiedene Bracketsysteme auf diese Punkte hin zu analysieren und damit Ähnlichkeiten, oder eben auch Unterschiede, zwischen den einzelnen Systemen aufzudecken. Die Systeme unterschieden sich in verschiedenen Punkten. So konnte zwischen selbstligierenden und konventionellen Brackets sowie zwischen verschiedenen Legierungsbestandteilen einzelner Bracketsysteme differenziert werden. Im Einzelnen sollten folgende Punkte analysiert werden:

- Gibt es in den Untersuchungen deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Bracketsystemen, oder weisen sie ähnliche Ergebnisse auf?
- Welchen Einfluss nehmen die verschiedenen Materialzusammensetzungen der Bracketsysteme auf ihr Korrosionsverhalten? In welchem Bereich bewegt sich die Nickelionenabgabe bei Korrosionstests?
- Wie unterscheiden sich die Systeme in ihren Härteeigenschaften untereinander? Weist ein einzelnes Bracket unabhängig von der Messstelle konstant die gleiche Härte auf, oder gibt es Unterschiede?

4 Material und Methode

4.1 Probenkörperauswahl

Als Probenkörper wurden insgesamt elf Bracketsysteme mehrerer Hersteller ausgewählt. Neun Bracketsysteme waren selbstligierend, zwei hatten einen konventionellen Verschlussmechanismus. Zwei Systeme umfassten reine Kunststoffbrackets, eines enthielt Kunststoff- sowie Metallanteile. Die restlichen Brackets waren reine Metallbrackets. Vier der untersuchten Brackets sind im MIM-Verfahren (Metallspritzgussverfahren = Metal Injection Molding) hergestellt worden.

Selbstligierende Bracketsysteme, die untersucht wurden, sind Opal-M[®] (Stahl) sowie Opal 2[®] (Kunststoff) der Firma UP Dental. Des Weiteren das Damon 2[®] und Damon 3[®] System der Firma Ormco, wobei das Damon 3[®] Bracket einen Kunststoff- und einen Metallanteil enthält. Als weitere selbstligierende Stahlbrackets kamen Smartclip[®] von 3M Unitek, In-Ovation-R[®] des Herstellers Dentsply GAC und Time[®] von AD adenta zum Einsatz. Als reines glasfaserverstärktes Kunststoffbracket wurde Oyster[®] der Firma Dentsply GAC getestet. Discovery[®] und Ultratrimm[®] von Dentaaurum wurden als konventionelle Systeme zur Untersuchung ausgewählt. Alle Brackets sind mit Materialangabe und Hersteller in Tab. 1 zusammengestellt.

Bracket	Design und Material	Hersteller
Opal-M	MIM, selbstligierend, passiv	UP Dental
Opal2	Kunststoff, selbstligierend, passiv	UP Dental
Speed	Stahl gefräst, aktiver NiTi-Verschluss	Strite
Damon 2	Stahl/MIM-Verschluss, selbstligierend, passiv	Ormco
Damon 3	Kunststoff, Stahl-Verschluss und -slot, selbstligierend	Ormco
Smartclip	Stahl, gefräst, NiTi-Clip, selbstligierend	3M Unitek
In-Ovation	Stahl, gefräst, selbstligierend, aktiv/passiv	Dentsply GAC
Time	Stahl, gefräst, selbstligierend	AD adenta
Oyster	Glasfaserverstärkter Kunststoff, selbstligierend	Dentsply GAC
Discovery	MIM, Standard	Dentaaurum
Ultratrimm	Stahl, gefräst, Standard	Dentaaurum

Tab. 1: Darstellung der verwendeten Bracketsysteme

Mittels statischen Immersionstests wurden von jedem Brackettyp zehn Proben untersucht, mittels elektrochemischen Tests fünf Proben vom jeweiligen Bracketsystem. Im Rahmen der Korrosionsuntersuchungen fanden die reinen Kunststoffbrackets natürlich keine Berücksichtigung.

Zur Identifikation der Korrosionserscheinungen wurden alle Brackets aus den Korrosionsversuchen vor und nach der Belastung im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Neben einem Übersichtsbild wurden verschiedene Detailvergrößerungsaufnahmen festgehalten.

In Bezug auf die Härteprüfung wurden jeweils zehn Brackets jedes einzelnen obengenannten Bracketsystems getestet und jedes einzelne Bracket wiederum an fünf unterschiedlichen Stellen belastet.

4.2 Auswahl des Elektrolyten (Kunstspeichel)

Untersucht man die Brackets auf ihr Korrosionsverhalten hin, so muss ein geeignetes Medium gefunden werden, das als Elektrolyt fungiert und dabei den Verhältnissen in der Mundhöhle möglichst nahe kommt. Deshalb wurde in diesem Versuch Kunstspeichel verwendet.

Die Nachahmung des natürlichen Speichels stellt eine große Herausforderung dar. So ist der menschliche Speichel von recht unterschiedlicher Zusammensetzung. Er schwankt bei jedem Menschen abhängig von diversen Faktoren wie Sekretionsmenge, Art der Nahrung, Einnahme von Medikamenten etc. Damit unterliegt er Schwankungen in der Anzahl gewisser Ionen sowie des pH-Wertes.

In der *DIN/ISO-Norm 10271* [2001] sind mehrere Lösungen aufgeführt, die bei Korrosionsuntersuchungen als Elektrolyt zum Einsatz kommen können. Dies sind Milchsäure, Natriumchlorid, Wasser sowie Ethanol oder Methanol. Im Anhang wird auch der modifizierte Kunstspeichel nach Fusayama angeführt.

In dieser Untersuchung wurde in Anlehnung an frühere Studien Fusayama-Kunstspeichel [Fusayama et al., 1963] nach modifizierter Zusammensetzung von *Geis-Gerstorfer und Weber* [1985] verwendet. Diese Wahl wurde getroffen, um eine Vergleichbarkeit mit früheren Arbeiten zu ermöglichen. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 2 aufgetragen.

Natriumchlorid	400
Kaliumchlorid	400
Kalziumchlorid-Dihydrat	795
Natriumhydrogenphosphat-1-Hydrat	690
Kaliumrhodanid	300
Natriumsulfid	5
Harnstoff	1000

Tab. 2: Modifizierter Kunstspeichel nach Fusayama. Die Menge ist in mg pro Liter angegeben. Die Reagentien wurden mit destilliertem Wasser auf 1000 ml verdünnt.

4.3 Statischer Immersionstest mit Analyse der Nickelionen im Massenspektrometer

4.3.1 Versuchsaufbau

Nach *DIN/ISO-Norm 10271* [2001] wurden zehn Reagenzgläser aus Borsilikatglas mit einem Volumen von je 10 ml verwendet. Des Weiteren kam ein Wasserbad zum Einsatz, das die Temperatur der Lösung wie gefordert konstant über eine Woche auf 37° C gehalten hat. Nach einer Woche konnte dann der Kunstspeichel auf seinen Gehalt an Nickelionen im Massenspektrometer untersucht werden.

Bei dem verwendeten Massenspektrometer handelte es sich um ein induktiv gekoppeltes Massenspektrometer (inductively coupled plasma mass spectrometer) SCIEX ELAN 5000 (Perkin Elmer). Es ermöglicht die schnelle qualitative und quantitative Bestimmung von Elementen des Periodensystems und ihrer Isotope. Als Ionenquelle findet bei diesem System ein induktiv gekoppeltes Plasma Verwendung. Als weitere Bestandteile sind das Quadrupol-Massenspektrometer, die Injektionseinheit, das Vakuumsystem und eine Zerstäubereinheit mit integrierter peristaltischer Pumpe zu nennen. Die zu untersuchende Probe wird zunächst in das Plasma hinein zerstäubt, wobei die Atome durch das Plasma ionisiert werden. Ein Teil der Ionen wird über die Injektionseinheit gesammelt, zum Massenspektrometer geführt, dort nach dem Masse/Ladungsverhältnis sortiert und anschließend zum Detektor geleitet. Der wiederum ermöglicht dann die Quantifizierung der Probe. Das Gerät und seine Hauptkomponenten sind in Abbildung 6 und 7 gezeigt.



Abb. 6: Induktiv gekoppeltes Plasma Massenspektrometer (SCIEX ELAN 5000, Perkin Elmer)

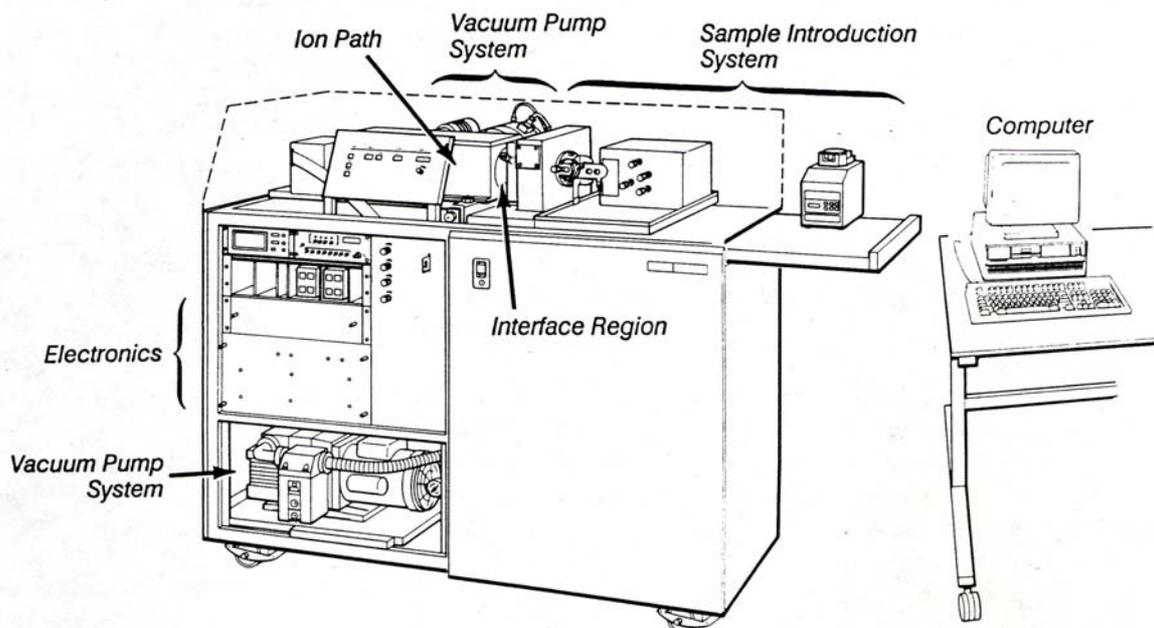


Abb. 7: Hauptbestandteile der ELAN ICP-MS

4.3.2 Versuchsdurchführung

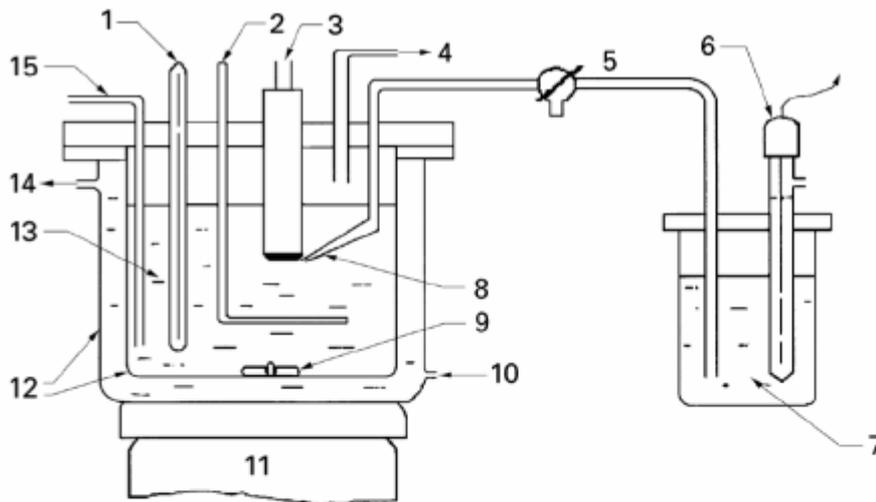
Zunächst wurden der Kunstspeichel nach Fusayama aus den Bestandteilen, die in Tabelle 2 aufgeführt sind, angemischt, und der pH-Wert mittels pH-Meter bestimmt. Jeweils 10 ml der Lösung wurden anschließend in verschließbare Probengläser abgefüllt. Nach der Reinigung der Probekörper mit Alkohol wurde je ein einzelnes Bracket in ein vorbereitetes Glas eingelegt. Von jedem Brackettyp wurden auf diese Weise zehn Gläser präpariert. Diese wurden daraufhin für eine Woche im auf 37° C temperierten Wasserbad aufbewahrt. Nach diesem Zeitraum wurden die Proben der Lösung entnommen, mit Alkohol gesäubert und auf spezielle Träger aufgebracht, damit sie unter dem Rasterelektronenmikroskop untersucht werden konnten.

Die in den Reagenzgläsern verbliebene Lösung wurde verschlossen aufbewahrt, um daraufhin im Massenspektrometer untersucht werden zu können.

4.4 Elektrochemischer Test

4.4.1 Versuchsaufbau

Dieser Versuchsteil wurde in Messaufbauten in Anlehnung an die Norm *ISO/DIN 10271* [2001] durchgeführt. Als Lösung wurde hier ebenfalls modifizierter Kunstspeichel nach Fusayama verwendet (Zusammensetzung: Tabelle 2). Dies sollte eine Vergleichbarkeit mit früheren Untersuchungen ermöglichen, bei denen auch überwiegend dieser Kunstspeichel Anwendung fand. Die einzelnen Komponenten der Apparatur sind gemäß *ISO/DIN 10271* [2001] vorgeschrieben und werden in Abbildung 8 dargestellt.



- | | | |
|---------------------------|---------------------|-------------------------------|
| 1 Thermometer | 6 Referenzelektrode | 11 Motor |
| 2 Gegenelektrode, Platin | 7 KCL-Lösung | 12 doppelwandiges Gefäß |
| 3 Arbeitselektrode, Draht | 8 Lugging-Kapillare | 13 Elektrolyt (Kunstspeichel) |
| 4 Abluft | 9 Magnetrührer | 14 Wasserabfluss |
| 5 Elektrolytbrücke | 10 Wasserzufuhr | 15 Gaszufuhr (Stickstoff) |

Abb. 8: Prinzip des elektrochemischen Messaufbaus nach DIN/ISO-Norm 10271

Hauptelement in diesem Versuch stellte die doppelwandige Borsilikatglaszelle dar. Diese wurde mit der Elektrolytlösung, also dem Kunstspeichel nach Fusayama, gefüllt. Hierin wurde dann das jeweilige zu untersuchende Bracket eingetaucht. Um sie korrekt positionieren zu können und gleichzeitig Einfluss auf korrosive Vorgänge auszuschließen, wurden die Brackets per Gummiligatur an Titan-Molybdän-Drähten befestigt, da diese keine Korrosionserscheinungen aufweisen [Arndt et al., 2005]. Um den Versuch bei konstanter, geforderter Temperatur von 37° C durchführen zu können, beinhaltete der Versuchsaufbau einen Thermostaten. Zur Festlegung des Bezugspotentials befand sich ein Platinblech in dem Elektrolyten. Eine Silber-/Silberchloridreferenzelektrode war über eine Hubber-Luggin-Kapillare, die als Elektrolytbrücke fungierte, mit dem System verbunden. Des Weiteren war in den Elektrolyten ein Glasrohr eingetaucht, das die Einleitung von Stickstoff ermöglichte. Dies führte zur Verdrängung des Sauerstoffs und sollte dessen unerwünschte Reaktionen mit den Elektroden verhindern. Zur eigentlichen Messung der Potentiale fand ein rechnergesteuerter Potentiostat der Firma Bank (MLab200) Anwendung, siehe Abbildung 9.

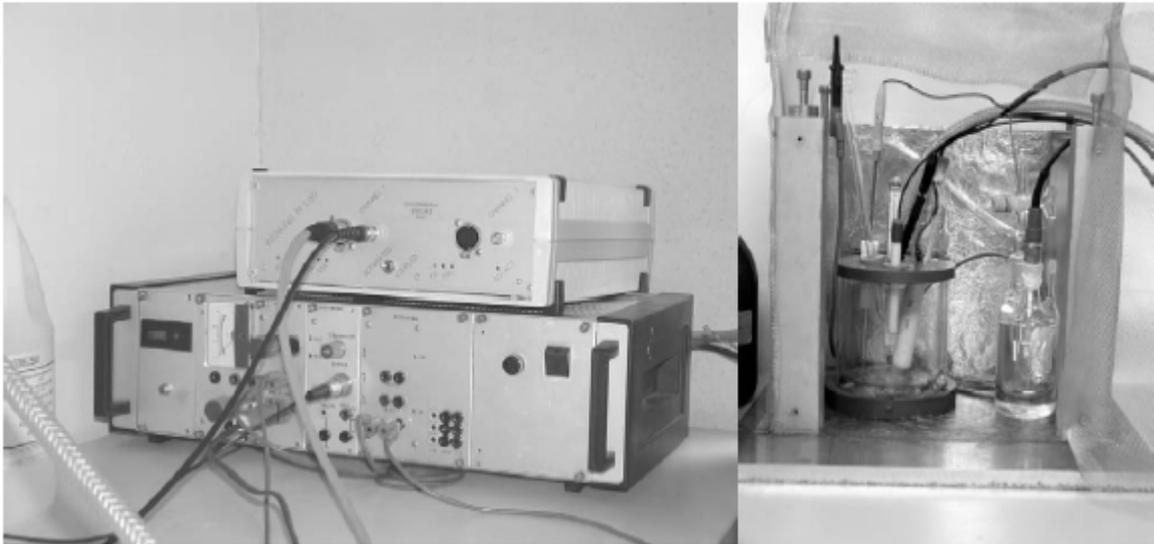


Abb. 9: Potentiostat und Temperaturregelung (links) und elektrochemische Zelle (rechts)

4.4.2 Versuchsdurchführung

Zunächst wurde der Elektrolyt, der Kunstspeichel nach Fusayama, angerührt. Nach ausreichender Homogenisierung wurde der pH-Wert mit Hilfe eines pH-Meters bestimmt. Der pH-Wert lag zwischen 4,8 und 5,0. Die Lösung wurde anschließend in die Borsilikatzelle eingefüllt. Vor Versuchsbeginn musste zunächst abgewartet werden, bis die Elektrolytlösung die geforderte Temperatur von 37° C erreicht hatte. Simultan dazu wurde, wie in der DIN-Norm gefordert, über 30 Minuten Stickstoff in die Lösung eingeleitet, um den Sauerstoff zu verdrängen. Um den Versuch zu starten, wurde zunächst das jeweilige Bracket mit Hilfe einer Gummiligatur an einem Titan-Molybdän-Draht befestigt und in die Flüssigkeit eingetaucht. Schließlich wurde dann am Computer die Messung zur Bestimmung des Ruhepotentials gestartet, das über zwei Stunden gemessen wurde. Anschließend wurde das Ergebnis festgehalten, und ausgehend von 200 mV unter dem Ruhepotential wurde die Polarisation durchfahren. Daraufhin konnte das Durchbruchpotential des Brackets mittels Messung der Stromdichte bestimmt werden.

4.5 Härteprüfung

4.5.1 Versuchsaufbau

Für die Bestimmung der Härte der einzelnen Brackets kam eine Härteprüfmaschine der Firma Zwick-Roell zum Einsatz (Härteprüfmaschine ZHV20/Z2.5). Sie ist in Abb. 10 dargestellt.

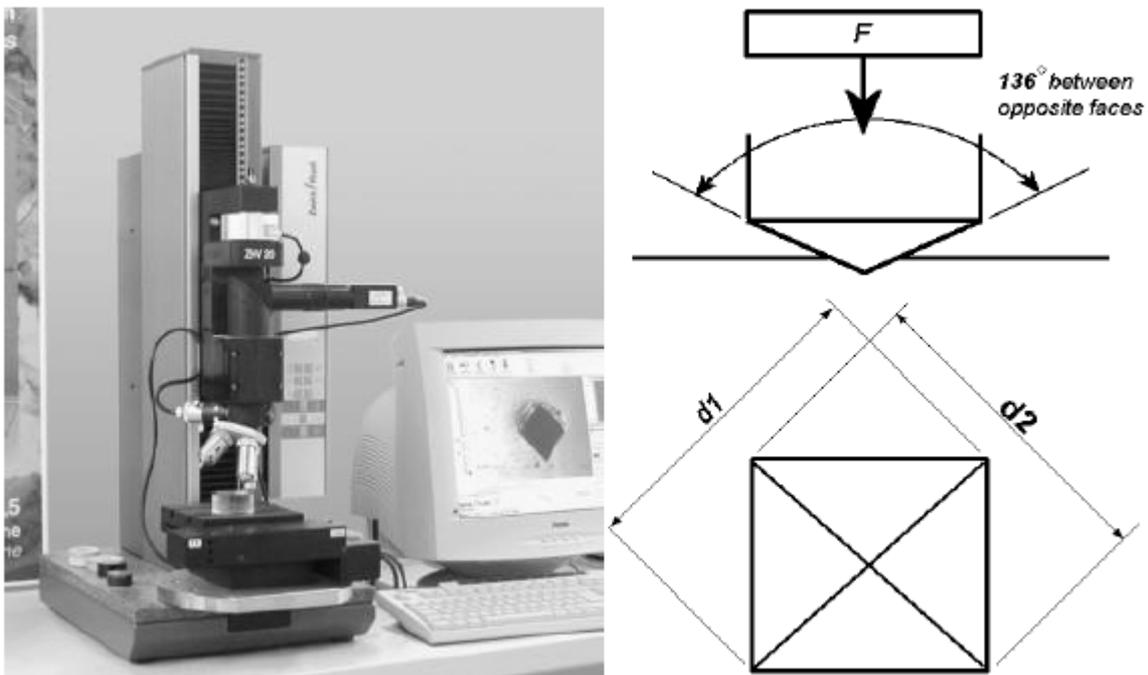


Abb. 10: Foto der verwendeten Härteprüfmaschine Zwick-Roell ZHV 20/2.5 (links) und Prinzip der Härtemessung nach Vickers (rechts)

Es sollte die Härte der Prüfkörper nach Vickers bestimmt werden. Dabei findet ein Diamant-Indenter Anwendung. Die Pyramidenform des Diamanten zeichnet sich durch die geforderte quadratische Grundfläche und Seitenflächen mit einem Neigungswinkel von 136° aus. Dieser Körper hatte mit einer vorher am Computer einzustellenden gleichen Kraft und Dauer auf das zu prüfende Objekt einzuwirken. Der dadurch entstehende Eindruck am Bracket wurde mittels einer CCD-Kamera auf dem Monitor des Computers sichtbar gemacht und konnte so anschließend vom Computer ausgewertet werden. Die Härtewerte wurden anschließend als HV in Kombination mit einer Zahl angegeben. Grundsätzlich bezeichnet HV das Härteprüfverfahren, also Härte nach Vickers. Die zugehörige Zahl gibt die Kraft an, mit der der Prüfkörper auf das Bracket einwirkt.

Es sind diverse Kräfte wählbar. Aufgrund der Größe und Beschaffenheit der zu prüfenden Brackets wurde hier die HV 1 für die Metallbrackets und die HV 0,3 für die Kunststoffbrackets gewählt. HV 1 bedeutet, dass eine Kraft von 9,807 Newton wirkt. HV 0,3 impliziert analog eine angewendete Kraft von 2,942 Newton.

4.5.2 Versuchsdurchführung

An jedem Bracket wurde die Härtebestimmung nach Vickers HV 1 an fünf Messstellen durchgeführt und anschließend ein Mittelwert gebildet. Insgesamt wurden jeweils zehn Brackets eines Systems geprüft. Bei den Kunststoffbrackets wurde HV 0,3 bestimmt. Bei Brackets, die unterschiedliche Materialien wie Kunststoff und Metall enthielten (Damon 3), wurden die einzelnen Anteile separat gemessen.

Die bei den Metallbrackets bestimmte HV 1 bedeutet, dass die Impressionen des Prüfkörpers mit einer Kraft von 9,807 N, einer Prüfgeschwindigkeit von 25mm/min und einer Haltezeit am Belastungspunkt von 12 Sekunden erzeugt wurden. Für die Kunststoffbrackets erfolgte die Untersuchung analog, jedoch wegen der deutlich geringeren Härte wurde HV 0,3, was einer Kraft von 2,942 N entspricht, bestimmt.

Nach jeder Krafteinwirkung mussten der Eindruck per CCD-Kamera auf dem Bildschirm eingestellt und die Begrenzung des Pyramideneindrucks markiert werden. Daraus errechnete der Computer die entsprechende Vickershärte des Objekts. Da die Kunststoffbrackets mit ihrer farblosen Oberfläche per Kamera nicht genügend sichtbar gemacht werden konnten, wurden sie, bevor der Versuch durchgeführt wurde, mit einem Farbstift eingefärbt, damit der Eindruck vermessen werden konnte.

4.6 Untersuchungen vor und nach Korrosionstests im Rasterelektronenmikroskop

Die neun Brackets wurden mittels eines Rasterelektronenmikroskops (Philips XL 30) einer Oberflächenanalyse unterzogen. Zur besseren Auswertung der etwaigen Oberflächenveränderungen nach den forcierten Korrosionsuntersuchungen wurden auch Bilder von den Brackets in ihrem Urzustand angefertigt. So konnten herstellungsbedingte Oberflächenanomalien von den Korrosionsspuren differenziert werden. Zunächst wurden die Brackets auf die dafür vorgesehenen Träger aufgebracht. Vor dem Positionieren der Proben im Rasterelektronenmikroskop wurden

diese mit 90%igem Alkohol gesäubert. Die Metallbrackets konnten dann direkt untersucht werden, wohingegen die Kunststoffbrackets zunächst gesputtert werden mussten, um sie für die Untersuchung leitfähig zu machen. Das Rasterelektronenmikroskop ist in Abbildung 11 gezeigt. Von jedem Bracket wurden zunächst Übersichtsaufnahmen mit Vergrößerung 25 angefertigt. Hierbei wurden so viele Aufnahmen gewählt wie nötig, um alle Seiten des Brackets darzustellen. Danach wurden mehrere Vergrößerungen gewählt an Stellen, die Korrosionsspuren aufwiesen. Um vergleichbare Aufnahmen zu erhalten, wurde jeweils eine 200-, 500- und 1000-fache Vergrößerung abgebildet und gespeichert. Wenn visuell nicht ausreichend geklärt werden konnte, ob es sich bei der veränderten Region um eine Korrosionserscheinung oder um eine Verunreinigung handelte, konnte eine EDX-Analyse (Energy Dispersive X Ray Spectroscopy) durchgeführt werden. Diese ermöglichte die Analyse der Zusammensetzung dieser Veränderung und ließ so zwischen Korrosion und Ablagerung differenzieren.



Abb. 11: Das Rasterelektronenmikroskop (Philips XL 30)

5 Ergebnisse

5.1 Statischer Immersionstest

5.1.1 Ergebnisse des statischen Immersionstests

Die Ergebnisse des statischen Immersionstests wurden mittels Massenspektrometer bestimmt. Anschließend wurden die Werte, die sich auf die Nickelionenabgabe nach einer Woche bezogen, auf die Nickelionenabgabe pro Tag umgerechnet. Alle Angaben beziehen sich auf die Nickelionenabgabe eines einzelnen Brackets in das Korrosionsmedium. Von jedem Bracketsystem wurden zehn Korrosionsproben analysiert und Median, Mittelwert, Standardabweichung sowie minimal und maximal ermittelte Werte für jedes einzelne System bestimmt. Der Shapiro-Wilk-Test auf Normalverteilung ergab, dass keine Normalverteilung vorlag. Die Werte sind in Tabelle 3 dargestellt, die graphische Darstellung der Ergebnisse findet sich in Abbildung 12.

	Median	Mittelwert	Varianz	Standardab.	Maximum	Minimum
Damon 2	0,87	1,31	1,14	1,07	3,77	0,47
Damon 3	0,32	0,41	0,09	0,30	1,20	0,17
Discovery	0,91	1,82	2,56	1,60	5,24	0,49
In-Ovation	1,43	1,47	0,53	0,73	2,58	0,65
Opal-M	0,27	0,30	0,02	0,13	0,54	0,11
Smartclip	0,06	0,06	0,01	0,06	0,19	0,03
Speed	0,40	0,38	0,06	0,25	0,77	0,01
Time	0,17	0,23	0,04	0,20	0,70	0,01
Ultratrimm	0,63	0,98	1,56	1,25	3,57	0,01

Tab. 3: Deskriptive Statistik zur Ni-Ionenabgabe pro Tag pro Bracket in μg

Nach den Ergebnissen dieser Untersuchung lassen sich die neun getesteten Metallbracketsysteme grob in drei Gruppen einteilen. So wiesen das Smartclip-, Time-, Opal-M-, Speed- und Damon 3-Bracket mit mittelwertigen Nickelionenabgaben von 0,06 bis 0,41 $\mu\text{g}/\text{Tag}$ die niedrigsten Werte

aller Systeme auf. Das Ultratrim Bracket lag mit $0,98\mu\text{g}$ Nickelionenabgabe/Tag in einem mittleren Bereich. Die größte Abgabe zeigte sich bei Damon 2, In-Ovation und Discovery, mit Werten zwischen $1,31$ und $1,82\mu\text{g/Tag}$. Daraus folgt, dass die gemessene Nickelionenmenge sehr verschieden je nach Bracketsystem war. Trotzdem erreichte aber auch die größte gemessene Konzentration keinen kritischen Wert und lag weit unter der Nickelionenaufnahme mit der Nahrung. Die Ergebnisse im Einzelnen sahen wie folgt aus:

Wie in Tabelle 3 ersichtlich, erreichte die im Massenspektrometer gemessene Nickelionenabgabe für das Damon 2-System im Mittelwert $1,31\mu\text{g/d}$. Die Standardabweichung betrug $1,07$. Die Probe, in der die geringste Nickelionenabgabe für dieses System gefunden wurde, lag bei $0,47\mu\text{g/d}$, die höchste bei $3,77\mu\text{g/d}$.

Für das Damon 3-System wurden $0,41\mu\text{g/d}$ Nickelionenabgabe ermittelt, bei einer Standardabweichung von $0,3$. Die geringste Nickelionenmenge, die bestimmt wurde, betrug $0,17\mu\text{g/d}$, die höchste $1,20\mu\text{g/d}$. Die im statischen Immersionstest gefundene Nickelionenabgabe für das Discovery-System lag bei $1,82\mu\text{g/d}$. Die Standardabweichung betrug $1,60\mu\text{g/d}$. Hierbei wurden ein minimaler Wert von $0,49\mu\text{g/d}$ und ein maximaler von $5,24\mu\text{g/d}$ bestimmt. Das Discovery-System wies mit einem Mittelwert von $1,82\mu\text{g/d}$ in der Gesamtbetrachtung die höchste Nickelionenabgabe im Vergleich mit den anderen acht Systemen auf. Die Untersuchung der Korrosionsflüssigkeit des In-Ovation-Systems ergab einen Mittelwert von $1,47\mu\text{g}$ gemessener Nickelionenabgabe pro Tag mit einer Standardabweichung von $0,73$. Die Probe, in der die geringste Nickelionenkonzentration gefunden wurde, enthielt $0,65\mu\text{g/d}$, die mit der höchsten Konzentration enthielt $2,58\mu\text{g/d}$.

Das Opal-M-System erreichte einen Mittelwert von $0,30\mu\text{g}$ Nickelionenabgabe pro Tag bei einer Standardabweichung von $0,13$. Für dieses System lag der niedrigste gefundene Wert bei $0,11\mu\text{g/d}$ und der höchste bei $0,54\mu\text{g/d}$. Für das Smartclip-System konnte ein Mittelwert von $0,06\mu\text{g/d}$ bei einer Standardabweichung von $0,06$ gefunden werden. Die geringste Konzentration betrug $0,03\mu\text{g/d}$ und die höchste $0,19\mu\text{g/d}$. Das Smartclip System wies mit diesen Ergebnissen im Vergleich zu den übrigen acht Systemen die niedrigste Nickelionenabgabe auf. Die Messung des Speed-Systems ergab einen Mittelwert von $0,38\mu\text{g}$ Nickelionenabgabe pro Tag. Die Standardabweichung war $0,25$. Es wurden Konzentrationen von $0,01$ bis $0,77\mu\text{g/d}$ ermittelt. Der Mittelwert für das Time-Bracketsystem betrug $0,23\mu\text{g/d}$. Es lag eine Standardabweichung von $0,20$ vor. Die Korrosionsprobe mit der geringsten Nickelionenkonzentration lag bei $0,01\mu\text{g/d}$, und die höchste bei $0,70\mu\text{g/d}$. Die Untersuchung des Ultratrim-Systems ergab einen Mittelwert

von 0,98 $\mu\text{g}/\text{d}$ bei einer Standardabweichung von 1,25. Es fanden sich Proben mit Nickelionenkonzentrationen von 0,01 bis 3,57 $\mu\text{g}/\text{d}$.

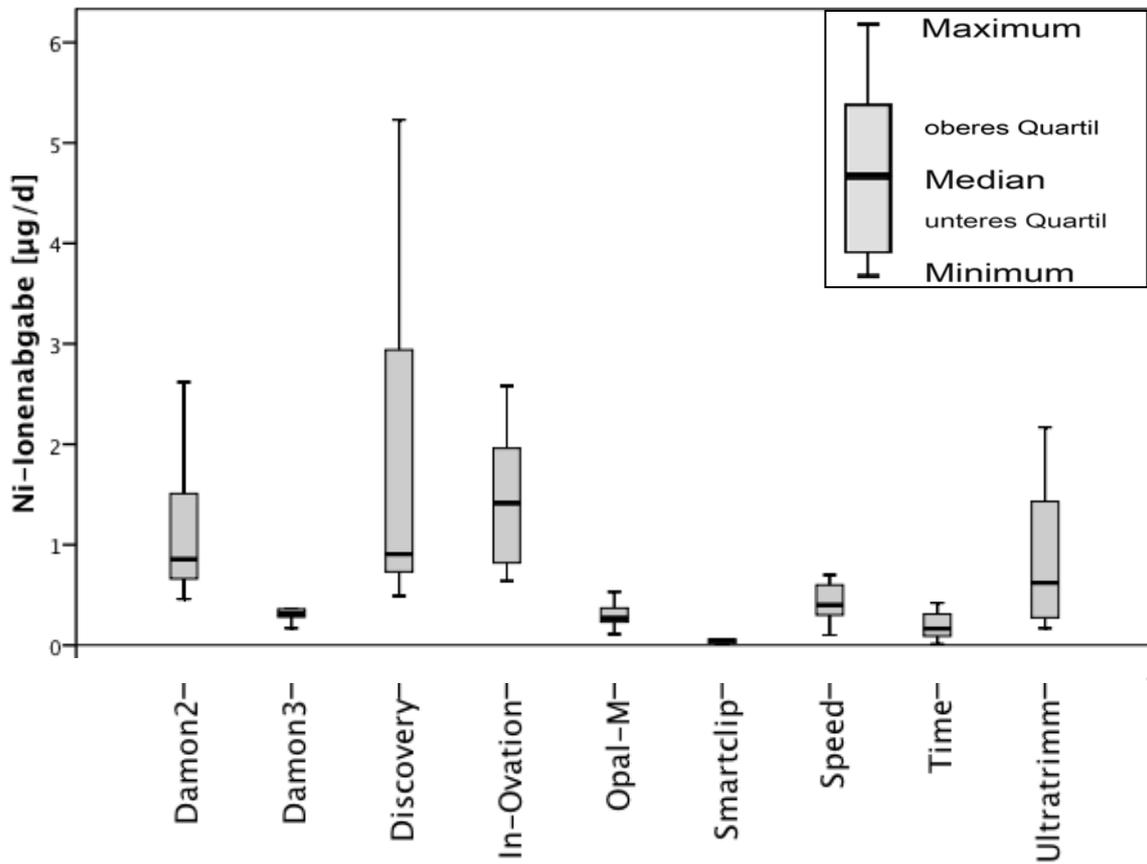


Abb. 12: Nickelionenabgabe in μg pro Bracket pro Tag im statischen Immersionstest.

5.1.2 Statistische Auswertung der Ergebnisse des statischen Immersionstest

Mittels Excel2002 wurde ein t-Test durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargelegt. Die Brackets zeigten zu einem großen Teil signifikant unterschiedliche Nickelionenabgaben. Es gab jedoch auch einige p-Werte über 0,05, die damit nicht signifikant unterschiedlich waren. So zum Beispiel unterschieden sich die Mittelwerte von Damon 2/Discovery, In-Ovation/Ultratrimm oder Opal-M/Speed, Time/Ultratrimm nicht signifikant.

	Damon 3	Discovery	In-Ovation	Opal-M	Smartclip	Speed	Time	Ultratrimm
Damon 2	<0,05	0,42	0,69	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,55
Damon 3		<0,05	<0,05	0,32	<0,05	0,81	0,14	0,19
Discovery			0,54	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,87
In-Ovation				<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,64
Opal-M					<0,05	0,40	0,38	0,16
Smartclip						<0,05	<0,05	0,12
Speed							0,16	0,18
Time								0,15

Tab. 4: t-Test Ergebnisse der Nickelionenabgabe

5.2 Elektrochemischer Test

5.2.1 Ergebnisse des elektrochemischen Tests - Durchbruchspannungen der Brackets

Nach Auswertung der Tabelle 5 lassen sich die ermittelten Durchbruchspannungen der Brackets in vier Gruppen einteilen. Mit Mittelwerten von 110 und 233 mV wiesen das Ultratrimm- und das Damon 3-Bracket sehr niedrige Werte auf und lagen damit deutlich unter den anderen ermittelten Durchbruchpotentialen. Das Time-, Damon 2-, Speed- und In-Ovation-Bracket ließen sich in eine Gruppe mit mittleren gemessenen Spannungen von 365 bis 480 mV einsortieren. Mit 785 und 884 mV waren die ermittelten Durchbruchpotentiale des Smartclip und Discovery Brackets mehr als doppelt so groß und lagen damit deutlich im oberen Bereich. Den maximalen Wert erreichte Opal-M Bracket mit 1317 mV. Es hebt sich damit nochmals deutlich von den zuvor erwähnten Brackets Smartclip und Discovery ab.

Das Durchbruchpotential des Damon 2-Brackets lag im Mittelwert bei 368 mV, die Standardabweichung bei 47. Untersuchte man das Damon 3-System, so erhielt man einen Mittelwert von 233 mV bei einer minimalen Durchbruchsspannung von 203 mV und einer maximalen von 270 mV. Mit diesen Ergebnissen wies das Damon 3-System das zweitniedrigste Durchbruchpotential nach dem Ultratrimm-System auf. Der Mittelwert der gemessenen Durchbruchpotentiale des Discovery-Systems belief sich auf 884 mV. Damit ist es nach dem Opal-M-Bracket das Bracket mit dem zweithöchsten Durchbruchpotential. Mit ermittelten Durchbruchsspannungen von 645 bis 1130 mV lag allerdings auch eine große Streuung der Ergebnisse vor. Das In-Ovation-Bracket lag mit seinem gemessenen durchschnittlichen Durchbruchpotential von 480 mV im mittleren Bereich. Die ermittelten Durchbruchpotentiale lagen zwischen 449 und 513 mV. Die berechnete Standardabweichung lag bei 30. Das Opal-M-Bracketssystem wies bei dem elektrochemischen Test das höchste Durchbruchpotential auf. Der Mittelwert betrug 1317 mV, die Standardabweichung 42. Das niedrigste gemessene Durchbruchpotential dieser Bracketserie lag bei 1280 mV, das höchste bei 1380 mV. Die gemessenen Durchbruchpotentiale des Smartclip-Systems lagen im oberen Bereich aller getesteten Systeme. Mit einem Mittelwert von 785 mV wiesen sie das dritthöchste Durchbruchpotential der neun getesteten Systeme auf. Die Ergebnisse bewegten sich zwischen 726 mV und 840 mV. Das Speed-Bracket ergab einen gemessenen Mittelwert von 471 mV. Auffällig waren jedoch die größeren Schwankungen, die sich in einem gemessenen minimalen Durchbruchpotential von 376 mV und einem maximalen von 609 mV abbildeten. Die ermittelten Durchbruchpotentiale des Time-Bracketsystems lagen zwischen 336 und 405 mV. Der errechnete Mittelwert betrug 365 mV. Das Ultratrimm-System wies mit einem Mittelwert von 110 mV das niedrigste Durchbruchpotential aller in dieser Arbeit gemessenen Brackets auf. Der Shapiro-Wilk-Test auf Normalverteilung ergab, dass keine Normalverteilung vorlag. Abbildung 13 zeigt alle Ergebnisse nochmals in einem Box/Whisker-Plot.

	Median	Mittelwert	Varianz	Standardab.	Maximum	Minimum
Damon 2	365	368	2249	47	420	318
Damon 3	228	233	603	25	270	203
Discovery	902	884	28974	170	1130	645
In-Ovation	472	480	925	30	513	449
Opal-M	1301	1317	1742	42	1380	1280
Smartclip	786	785	2319	48	840	726
Speed	443	471	9588	98	609	367
Time	364	365	655	26	405	336
Ultratrimm	93	110	1331	37	164	88

Tab. 5: Deskriptive Statistik zur Durchbruchsspannung der Brackets in mV

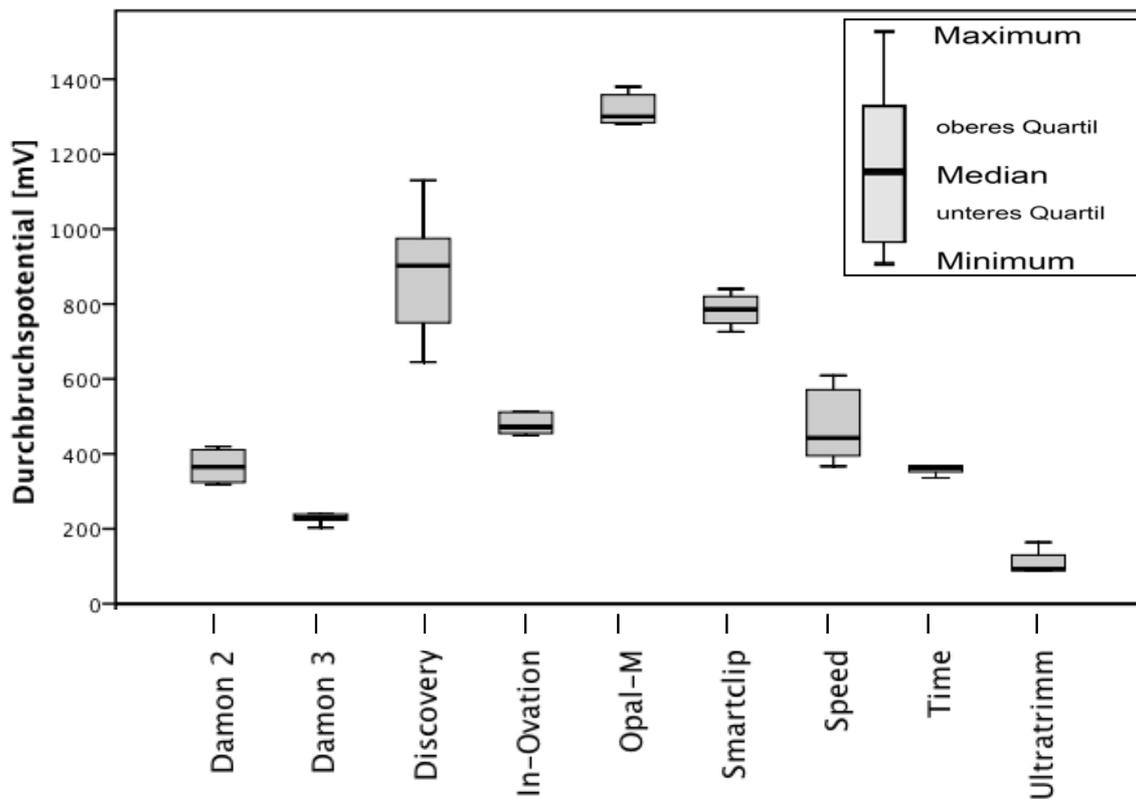


Abb. 13: Durchbruchspotentiale der Bracketsysteme in mV

5.2.2 Statistische Auswertung der Ergebnisse des elektrochemischen Tests

In Tabelle 6 werden die Ergebnisse des t-Tests dargestellt. Zum überwiegenden Teil bestanden zwischen den Bracketsystemen signifikante Unterschiede beim Vergleich der Durchbruchspotentiale. Ausnahmen zeigten sich mit einem p-Wert von 0,054 beim Vergleich der Mittelwerte des Damon 2- und Speed-Systems. Weitere nicht signifikante Unterschiede konnten zwischen dem Damon 2- und Time-System (0,92), Discovery- und Smartclip-Bracket (0,22) sowie In-Ovation- und Speed-System (0,84) festgestellt werden.

	Damon 3	Discovery	In-Ovation	Opal-M	Smartclip	Speed	Time	Ultratrimm
Damon 2	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,054	0,92	0,05
Damon 3		<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Discovery			<0,05	<0,05	0,22	<0,05	<0,05	<0,05
In-Ovation				<0,05	<0,05	0,84	<0,05	<0,05
Opal-M					<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Smartclip						<0,05	<0,05	<0,05
Speed							<0,05	<0,05
Time								<0,05

Tab. 6: t-Test Ergebnisse des elektrochemischen Tests

5.3 Härteprüfung

5.3.1 Ergebnisse der Härteprüfung

Bei den zwei konventionellen Bracketsystemen Ultratrimm und Discovery wurde nur ein mittlerer Härtewert bestimmt. Bei den übrigen selbstligierenden Bracketsystemen wurde bei der Messung zwischen Bracketkörper und Bracketklappe differenziert, da bei einzelnen Systemen diese beiden Bracketanteile aus unterschiedlichem Material gefertigt wurden und deshalb unterschiedliche Härtewerte aufwiesen. Der Shapiro-Wilk-Test auf Normalverteilung zeigte, dass keine Normalverteilung der Werte vorlag.

	Median	Mittelwert	Varianz	Standardab	Maximum	Minimum
Opal 2						
-Bracketkörper	18,6	19,2	1,96	1,4	20,8	18,2
-Bracketklappe	18,8	18,8	0,36	0,6	19,8	18,0
Oyster						
-Bracketkörper	11,7	11,8	0,16	0,4	12,4	11,4
-Bracketklappe	13,8	13,5	1,69	1,3	15,4	12,2

Tab. 7: Deskriptive Statistik zu den Härtewerten [HV 0,3] der Kunststoffbrackets

	Median	Mittelwert	Varianz	Standardab	Maximum	Minimum
Damon 2						
-Bracketkörper	317	312	100	10	322	297
-Bracketklappe	297	301	196	14	317	286
Damon 3						
-Metallanteil	391	331	256	16	410	366
-Kunststoffanteil	15,8	16	0,81	0,9	16	14
Discovery	255	242	784	28	267	198
In-Ovation						
-Bracketkörper	290	285	225	15	298	261
-Bracketklappe	520	519	289	17	535	496
Opal-M						
-Bracketkörper	307	318	484	22	350	299
-Bracketklappe	299	306	196	13	326	295
Smartclip						
-Bracketkörper	319	325	256	16	349	309
-Bracketklappe	347	347	64	8	355	335
Speed						
-Bracketkörper	305	308	49	7	318	302
-Bracketklappe	355	360	961	31	391	325
Time						
-Bracketkörper	273	272	144	12	283	250
-Bracketklappe	489	489	144	12	491	487
Ultratrimm	250	248	64	8	262	236

Tab. 8: Deskriptive Statistik zu den Härtewerten [HV 1] der Metallbrackets

Die bestimmten Mittelwerte für die Kunststoffbrackets lagen, wie aus Tabelle 7 hervorgeht, zwischen 11,8 HV 0,3 und 19,2 HV 0,3. Weder das Opal 2- noch das Oyster-Bracket zeigten deutlich unterschiedliche Härtewerte bezogen auf die Messregionen. Das Opal2-Bracket hatte im Mittel einen Härtewert von 19,2 HV 0,3 (Bracketkörper) und 18,8 HV 0,3 (Bracketklappe) bei einer Standardabweichung von 1,4 bzw. 0,6. Die ermittelte Härte des Oyster-Brackets lag bei einer HV 0,3 von 11,8 (Bracketkörper) und 13,5 (Bracketklappe). Abbildung 13 stellt die Ergebnisse nochmals in einem Box/Whisker-Plot dar.

Wie aus Tabelle 8 ersichtlich, lagen die durchschnittlichen Härtewerte der Metallbrackets bzw. Metallanteile der Bracketsysteme zwischen 242 HV 1 (Discovery) und 331 HV 1 (Damon 3). Die Härte der Bracketverschlussklappen bewegte sich zwischen 301 HV 1 (Damon 2) und 519 HV 1 (In-Ovation).

Das Damon 2-Bracket ergab bei der Härteprüfung einen mittleren Härtewert am Bracketkörper von 312 HV 1, bei einer Standardabweichung von 10. Mit diesem Ergebnis lag das Bracket im mittleren Bereich der neun gemessenen Metallbrackets. Der gemessene Mittelwert der Bracketklappe unterschied sich nicht von der übrigen Region und lag bei 301 HV 1. Mit einer Härte von 331 HV 1 gehörte das Damon 3-Bracket zu den Brackets mit dem höchsten gemessenen Härtewert. Die Mittelwerte der einzelnen Brackets dieses Systems lagen zwischen 366 und 410 HV 1. Der Kunststoffanteil dieser Brackets wies eine Härte von 16 HV 0,3 auf.

Das Bracketsystem mit der geringsten Härte war das Discovery-Bracket. Seine mittlere Härte betrug 242 HV 1. Die Standardabweichung maß 28. Das In-Ovation-Bracketsystem wies je nach Messpunkt divergierende Härtewerte auf. So betrug die Härte des Bracketkörpers 285 HV 1, und die der Bracketklappe 519 HV 1. Das Opal-M-Bracket erreichte bei Klappe und Bracketkörper annähernd die gleichen Messwerte. Die mittlere Härte lag bei 318 HV 1 im Bracketkörperbereich und bei 306 HV 1 an der Bracketklappe. Beim Smartclip-Bracket wurde die zweitgrößte Härte gemessen. Es ließen sich keine deutlichen Unterschiede für die Werte je nach Messregion finden. Der Mittelwert lag bei 325 HV 1 beim Bracketkörper und 347 HV 1 bei der Bracketklappe. Die Standardabweichung betrug 16 bzw. 8. Das Speed-Bracketsystem hatte einen mittleren Härtewert von 308 HV 1 im Bracketkörper und 360 HV 1 im Klappenbereich. Beim Time-Bracketsystem wurde für den Klappenbereich eine höhere Härte bestimmt als für das restliche Bracket. So lag die Härte bei 272 HV 1 und 489 HV 1 im Mittel für den Körper. Damit lagen die Ergebnisse des Bracketkörpers im unteren Drittel der gemessenen Härtewerte. Das Ultratrim-Bracket wies

einen nochmals geringeren Härtewert von 248 HV 1 auf. Der niedrigste bestimmte Wert betrug 236, der höchste 262 HV 1. Die graphische Darstellung der Ergebnisse mittels Box/Whisker-Plot erfolgt in Abb. 14 (Kunststoffbrackets) und Abb. 15 (Metallbrackets).

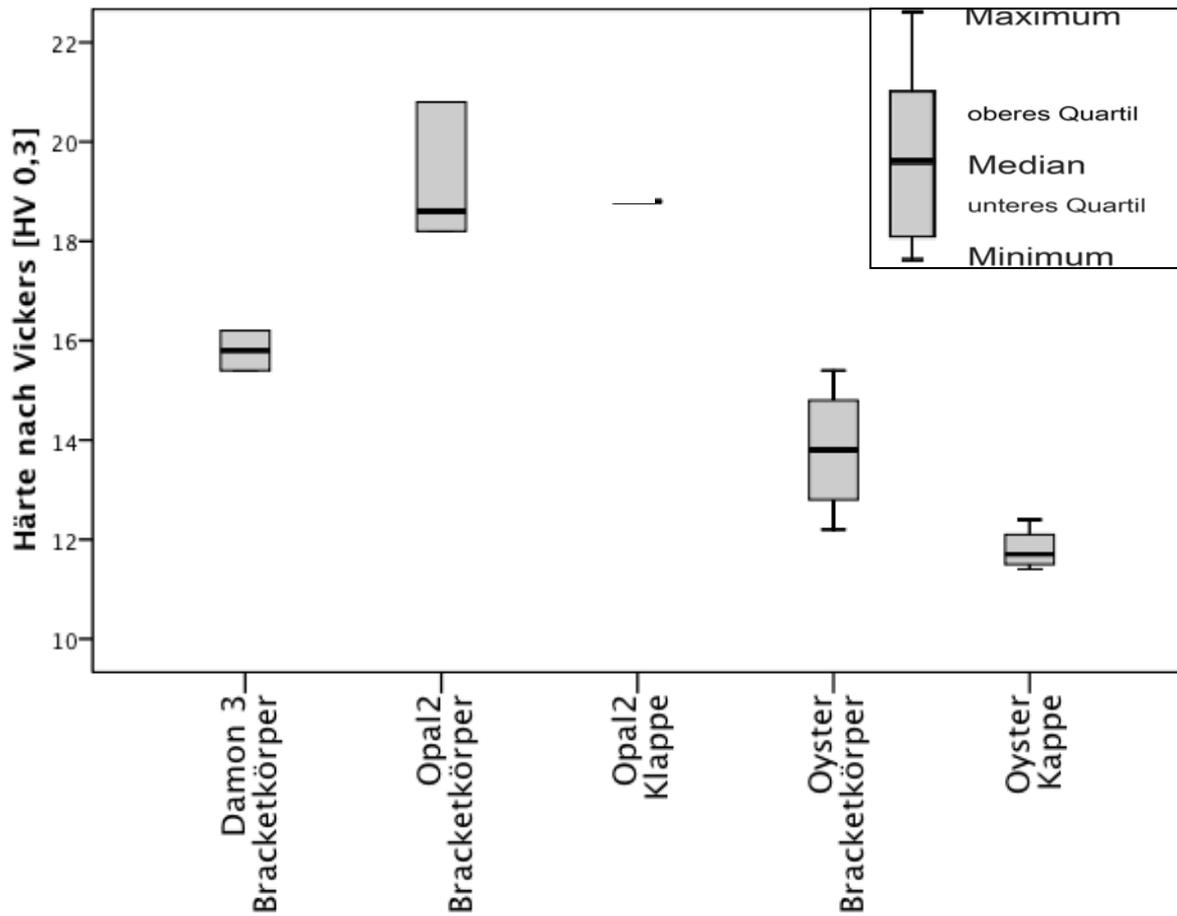


Abb. 14: Härte HV 0,3 nach Vickers der Kunststoffbrackets

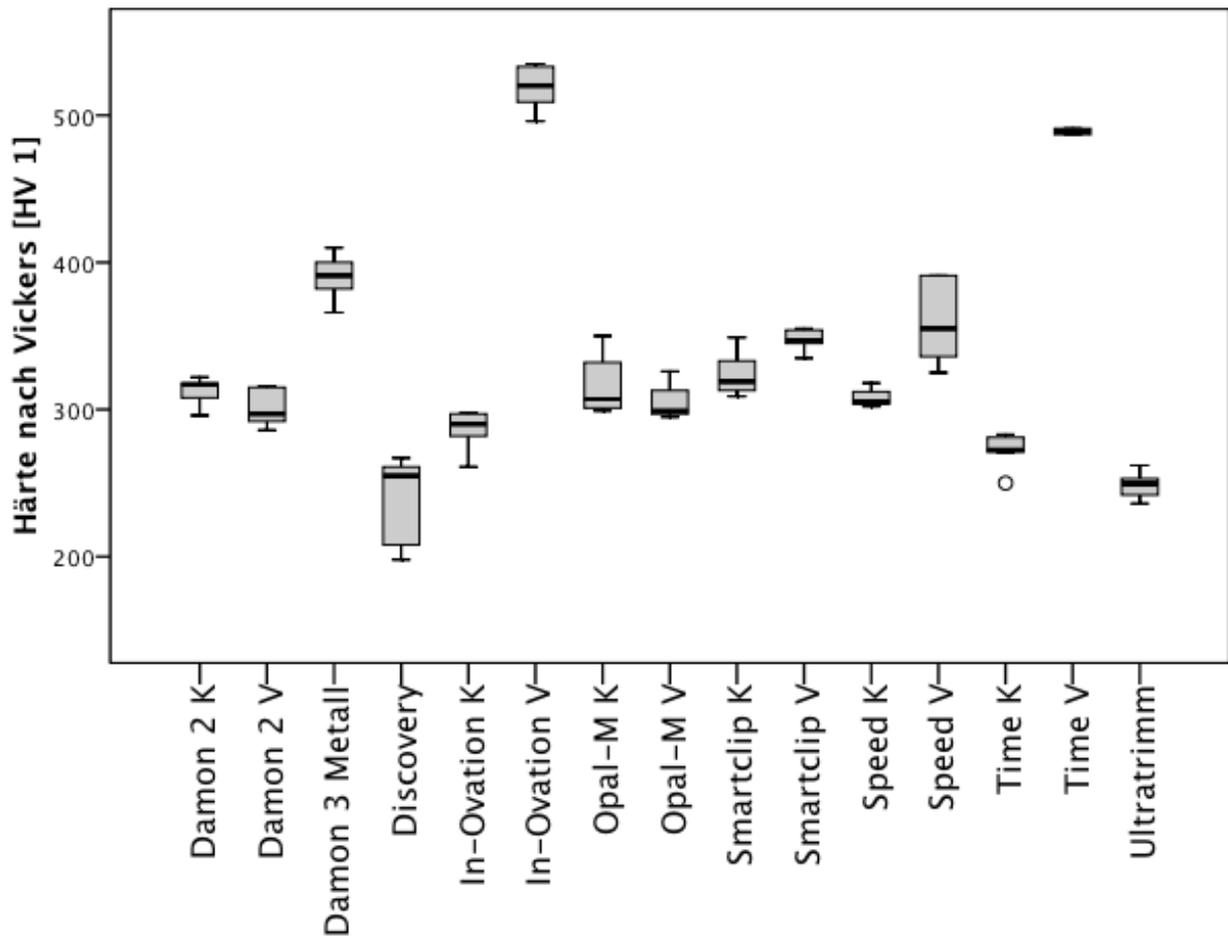


Abb. 15: Härte HV 1 nach Vickers der Verschlüsse (V) und Körper (K) der Metallbrackets
(Legende siehe Abbildung 14)

5.3.2 Statistische Auswertung der Ergebnisse der Härteprüfung

Die Auswertung des t-Tests ergab, dass sich die untersuchten Kunststoffbrackets alle signifikant unterschieden, wie aus Tabelle 9 ersichtlich wird.

	Opal 2	Oyster
Damon 3 Kunststoffanteil	<0,05	<0,05
Opal 2		<0,05

Tab. 9: t-Test Ergebnisse der Härteprüfung der Kunststoffbrackets

Untersuchte man mittels t-Test die Härteergebnisse der Metallbrackets, so zeigte sich, dass sie sich zum größten Teil signifikant unterschieden. Nur sieben Mittelwerte unterschieden sich nicht, wie beispielsweise Damon 2 und Opal-M (0,63), Opal-M und Smartclip (0,60) oder Discovery und Ultratrimm (0,89). Alle Ergebnisse sind in Tabelle 10 aufgeführt.

	Damon 3	Discovery	In-Ovation	Opal-M	Smartclip	Speed	Time	Ultratrimm
Damon 2	<0,05	<0,05	<0,05	0,63	0,20	<0,05	<0,05	<0,05
Damon 3		<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Discovery			<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,09	0,89
In-Ovation				<0,05	<0,05	<0,05	0,16	<0,05
Opal-M					0,60	0,40	<0,05	<0,05
Smartclip						0,09	<0,05	<0,05
Speed							<0,05	<0,05
Time								<0,05

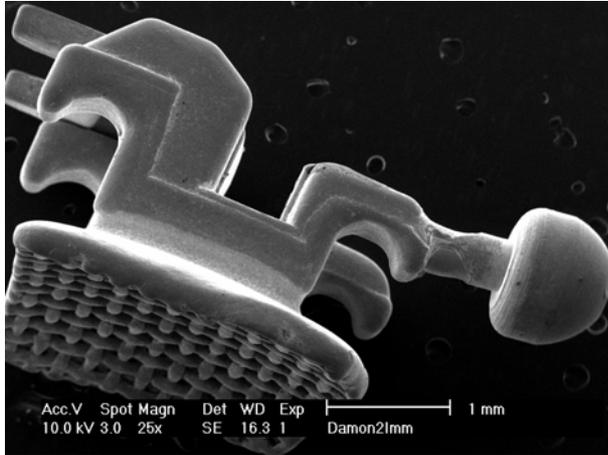
Tab 10: t-Test Ergebnisse der Härteprüfung der Metallbrackets

5.4 Dokumentation von Oberflächenveränderungen im Rasterelektronenmikroskop nach forcierter Korrosion

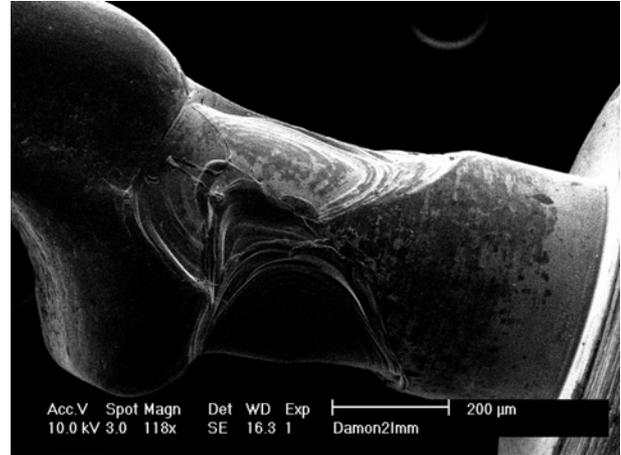
Im Folgenden werden die Oberflächenveränderungen, die sich bei den Bracketsystemen nach forcierter Korrosionsbelastung infolge der elektrochemischen Tests einstellten, beschrieben. Zur genaueren Unterscheidung zwischen herstellungsbedingten Oberflächenstrukturen und Korrosionsspuren wurden als Referenz auch Übersichtsbilder unbehandelter Brackets angefertigt. Es wurde deutlich, dass die einzelnen Bracketsysteme nach ihrer Belastung im elektrochemischen Test einen unterschiedlich starken Korrosionsbefall aufwiesen. Zur besseren Analyse wurden ausgewählte, veränderte Stellen in 25-, 200-, 500- und 1000-facher Vergrößerung festgehalten.

Das Damon 2-Bracket wies bei Betrachtung unter dem Rasterelektronenmikroskop deutliche Korrosionsspuren auf. Auffällig war bei diesem Bracket auch ein Produktionsfehler im Bereich des Powerhooks. Dies ist in Abbildung 16 zu erkennen, in der ein Referenzbracket ohne Belastung in einem Übersichtsbild dargestellt ist. Besonders im Bereich des Brackethäkchens fallen schon in der 25-fachen Übersichtsaufnahme des belasteten Prüfkörpers multiple

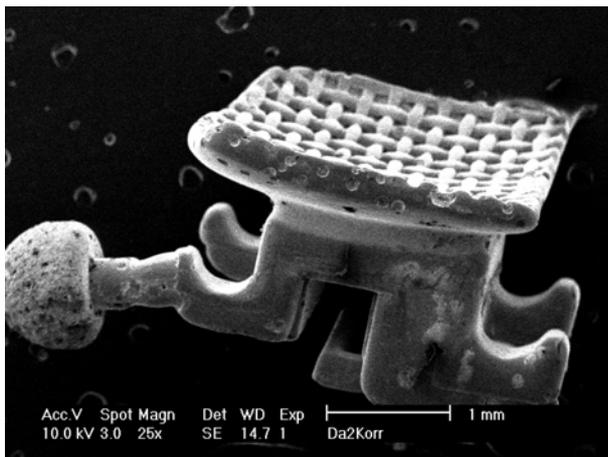
Korrosionsveränderungen auf. So findet man hier zwar nicht deutlich tiefreichende, dafür aber zahlreiche Löcher vor.



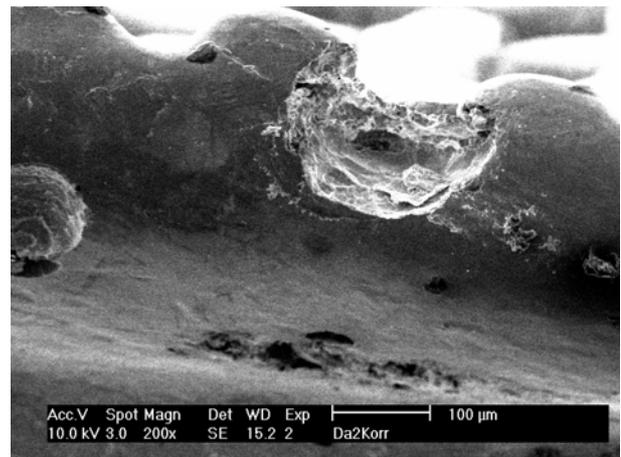
Damon 2 Referenz (Übersicht, 25 fach)



Damon 2 Referenzübersicht Powerhook



Damon 2 nach Korrosion (Übersicht, 25fach)

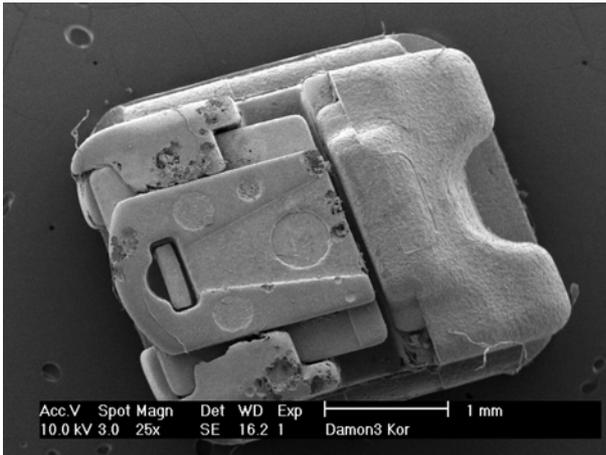


Damon 2 nach Korrosion (200fach)

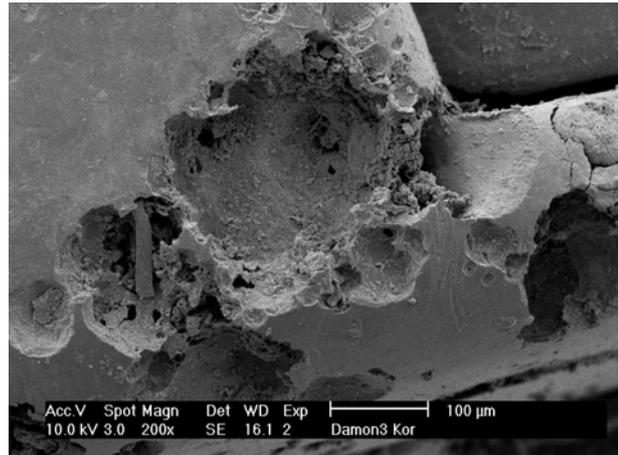
Abb. 16: Damon 2 vor und nach Korrosionsversuch

Der Durchmesser der einzelnen vom Lochfraß gekennzeichneten Korrosionsstellen liegt in der Regel um ca. 150 bis 200µm. Im Bereich des Häkchens allerdings fällt auf, dass es sich nicht mehr um vereinzelte, sondern um eine Vielzahl an Löchern handelt, die sich nebeneinander befinden und gegenseitig überlagern und somit den Eindruck einer ausgedehnteren Zerstörung erwecken.

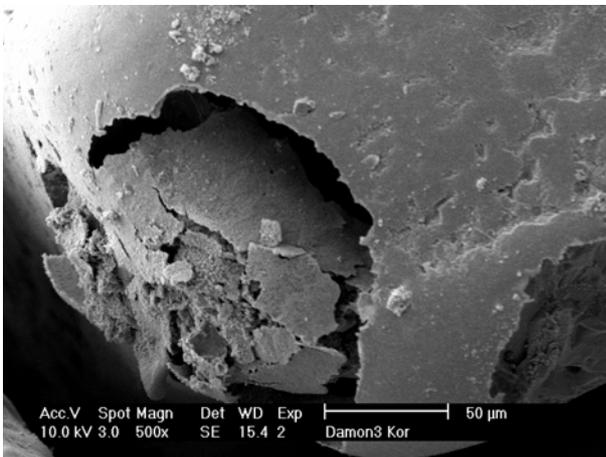
Auch bei der Analyse des Damon 3-Bracketsystems fielen Korrosionserscheinungen auf. So zeigte sich hier insbesondere im Bereich des Verschlussmechanismus auftretender Lochfraß, wie die Abbildungen 17 in verschiedenen Vergrößerungsaufnahmen zeigen. Der übrige Anteil des Brackets wies selbstverständlich keine Korrosionsspuren auf, da die Bracketbasis bei diesem System aus Kunststoff gefertigt wird.



Damon 3 (Übersicht, 25fach)



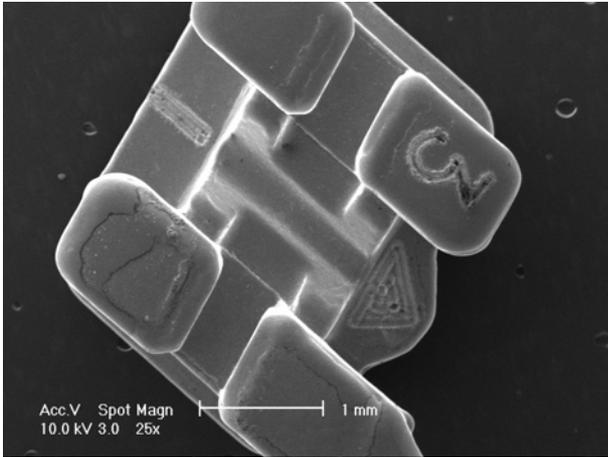
Damon 3 (200fach)



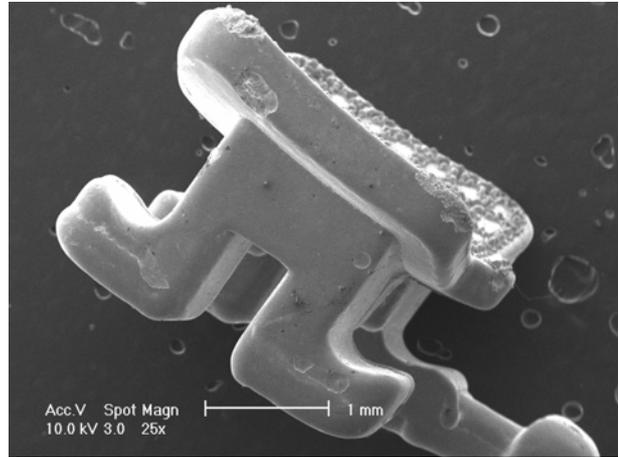
Damon 3 (500fach)

Abb. 17: Damon 3-Bracket nach Korrosionsversuch

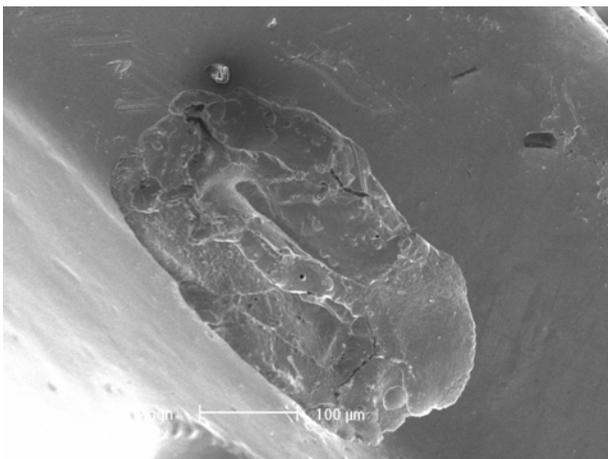
Das Discovery-Bracket zeigte ebenfalls Korrosionsspuren, allerdings waren die Veränderungen eher oberflächlich ausgeprägt. Nur im Bereich des Übergangs zwischen Bracketbasis und dem übrigen Anteil des Brackets fanden sich einige deutlichere Korrosionsspuren (Abb. 18).



Discovery (Übersicht, 25fach)



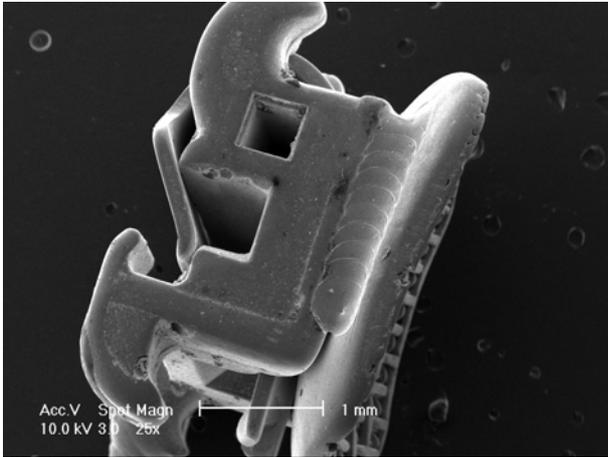
Discovery (Übersicht, 25fach)



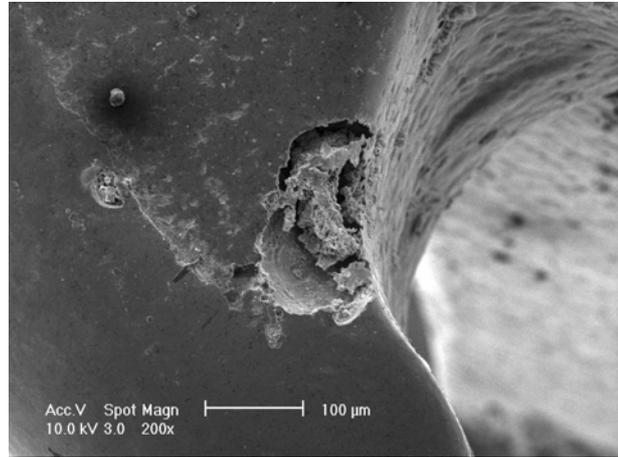
Discovery (200fach)

Abb. 18: Discovery-Bracket nach Korrosionsversuch

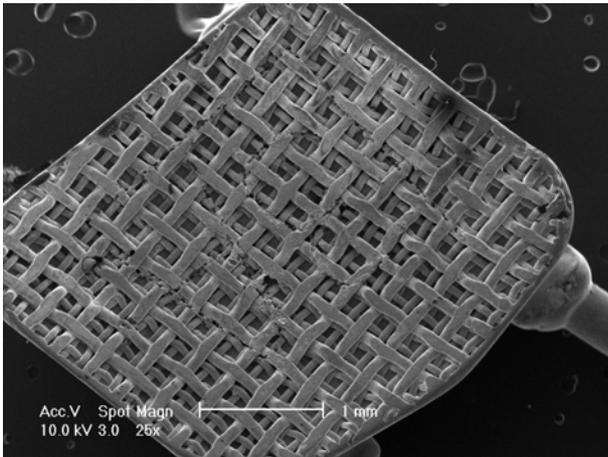
Auch bei der Betrachtung des In-Ovation-Brackets fielen einige Korrosionsstellen auf. So war Lochfraß, der jedoch nicht sehr tiefgehend war, vor allem an der Bracketbasis und im seitlichen Anteil zu erkennen (Abb. 19).



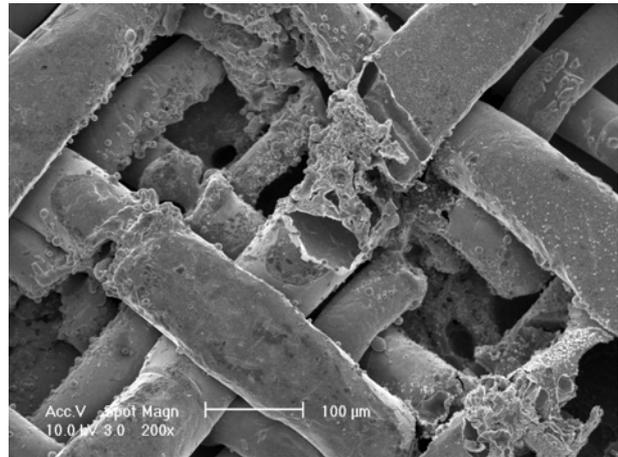
In-Ovation (Übersicht, 25fach)



In-Ovation (200fach)



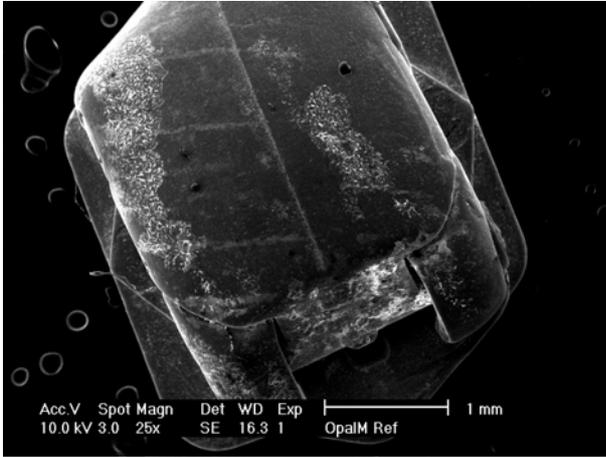
In-Ovation (Übersicht Basis, 25fach)



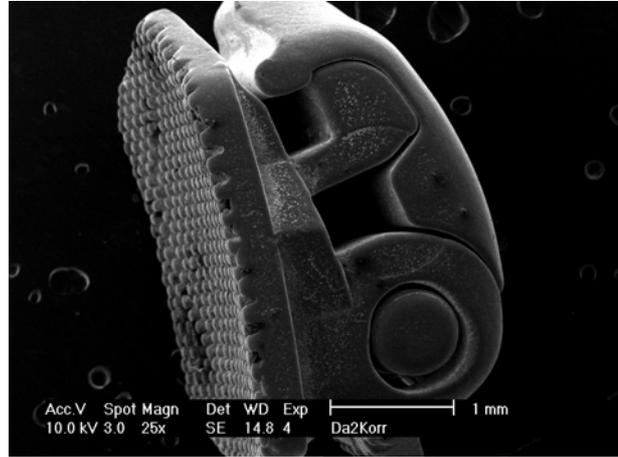
In-Ovation Basis (200fach)

Abb. 19: In-Ovation-Bracket nach Korrosionsversuch

Das Opal-M-Bracket wies nach forcierter Korrosion Flächenkorrosion auf. Tiefgehende Korrosionsspuren wie Lochfraß hingegen traten nicht auf (Abb. 20).



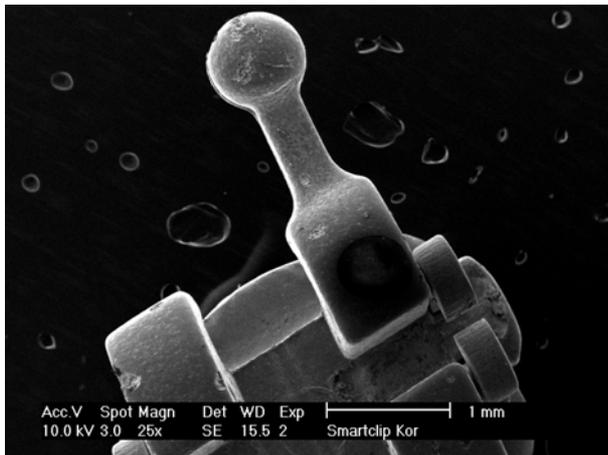
Opal-M (Übersicht, 25fach)



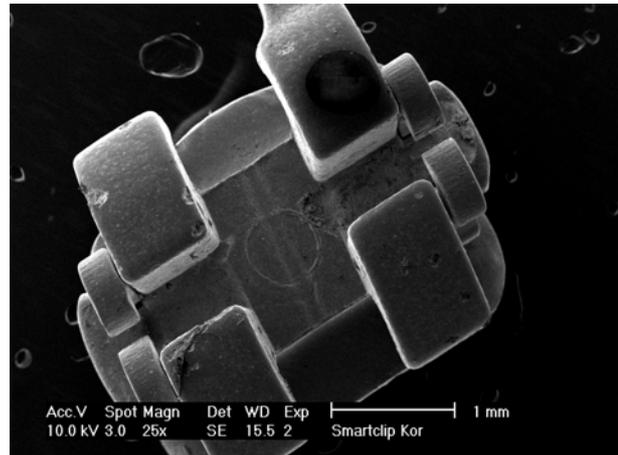
Opal-M (Übersicht, 25fach)

Abb. 20: Opal-M-Bracket nach Korrosionsversuch

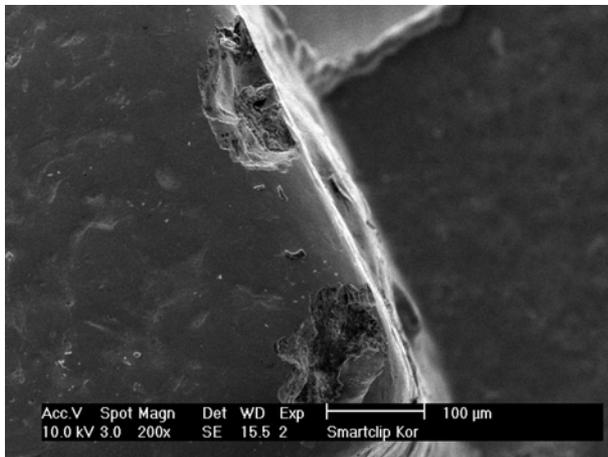
Das Smartclip-Bracket (Abb. 21) zeigte keine Flächenkorrosion, dafür vereinzelt Lochfraß. Gerade im Bereich des Häkchens, im Übergangsbereich von der Basis zum Bracketkörper und an den Bracketflügeln fand Lochfraß statt. Die entstandenen Löcher waren durchschnittlich 150µm groß.



Smartclip (Übersicht Häkchen, 25fach)



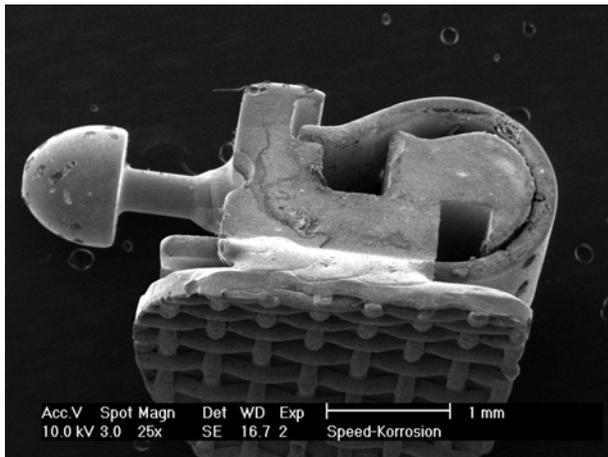
Smartclip (Übersicht, 25fach)



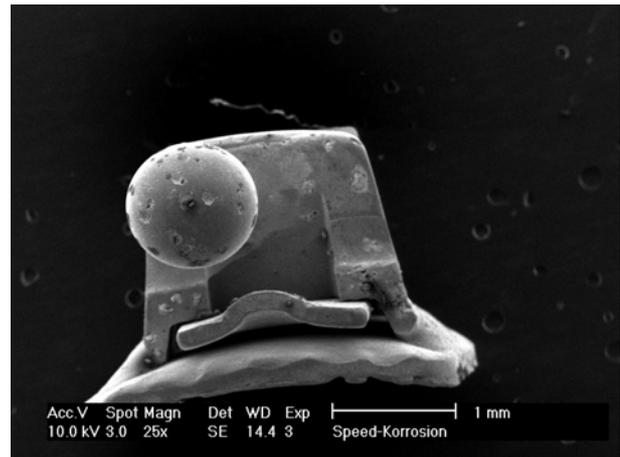
Smartclip (500fach)

Abb. 21: Smartclip-Bracket nach Korrosionsversuch

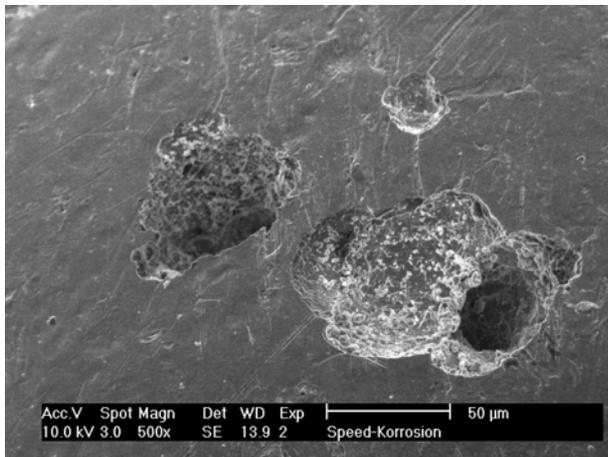
Bei den Bildern des Speed-Bracketts (Abb. 22) fielen einige durch Lochfraß gekennzeichnete Korrosionsstellen auf. Während an der Basis nur wenige Korrosionsschäden aufzufinden waren, konnte besonders im Bereich der Verschlussklappe und des Häkchens vermehrt Lochfraß gesehen werden. Die oberflächliche durchschnittliche Ausdehnung lag in der Regel bei ca 100µm. Vereinzelt schienen die entstandenen Löcher auch tiefergehender zu sein.



Speed (Übersicht, 25fach)



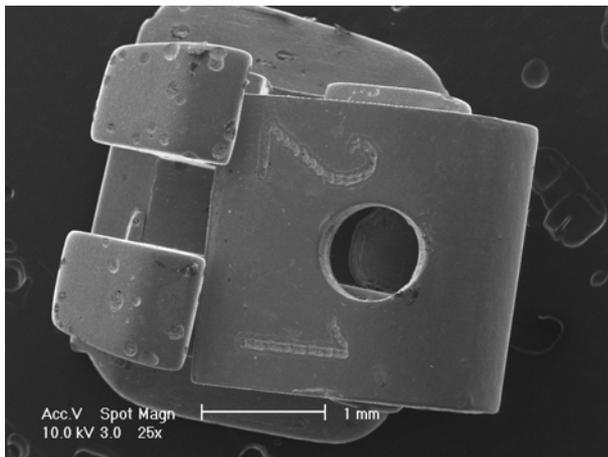
Speed (Übersicht Häkchen, 25fach)



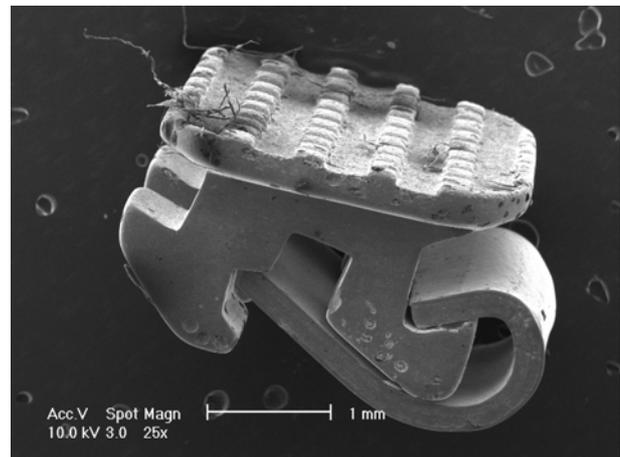
Speed (500fach)

Abb. 22: Speed-Brackett nach Korrosionsversuch

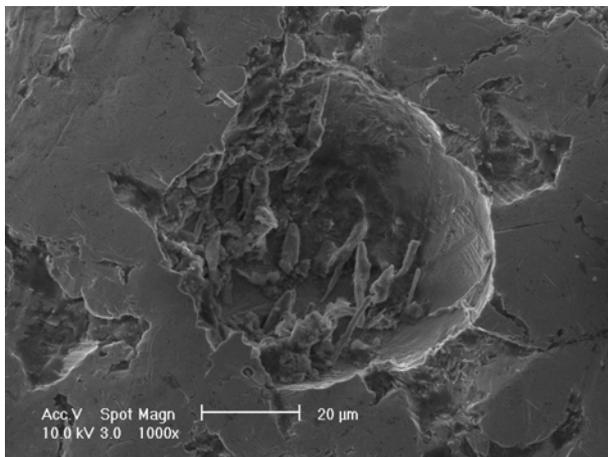
Betrachtete man das Time-Bracket (Abb. 23), so fielen einige Korrosionsstellen mit Lochfraß auf. Im Bereich der Verschlussklappe fanden sich kaum Korrosionsspuren. Lochfraß fand sich an den Flügeln sowie den seitlichen Rändern der Bracketbasis. Im Durchschnitt lag die oberflächliche Ausdehnung der Korrosionsschäden bei $100\mu\text{m}$.



Time (Übersicht, 25fach)



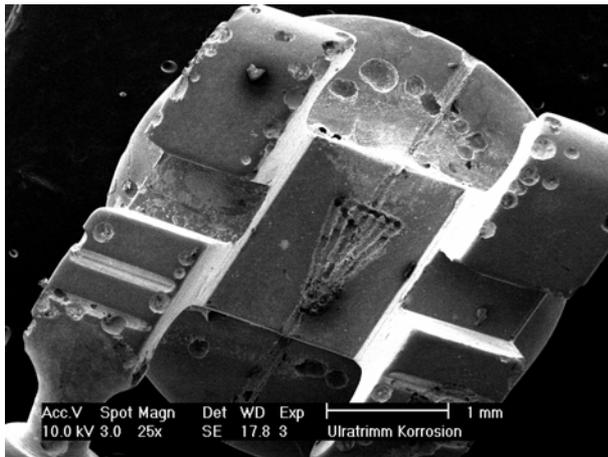
Time (Übersicht seitlich, 25fach)



Time (1000fach)

Abb. 23: Time-Bracket nach Korrosionsversuch

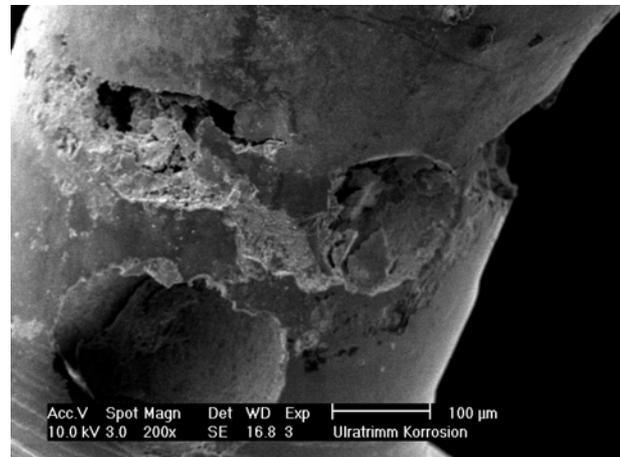
Bei der Analyse des Ultratrim-Brackets (Abb. 24) waren eine Vielzahl Lochfraßkorrosionsstellen auffällig. Zwar zeigte die Basis kaum bis keine korrodierten Stellen, dafür viele am Brackethäkchen, den Flügeln und der Unterseite der Basis. Die durchschnittliche Größe betrug 100µm. Oftmals lagen die korrodierten Läsionen eng beieinander.



Ultratrim (Übersicht, 25fach)



Ultratrim (Übersicht Häkchen, 25fach)



Ultratrim (Vergrößerung Häkchen 200fach)

Abb.24: Ultratrim-Bracket

6 Diskussion

6.1 Kritik der Methodik

6.1.1 Korrosionsuntersuchungen

Zu Korrosionsuntersuchungen an dentalen Werkstoffen gibt es genaue Richtlinien, nach denen in experimentellen Versuchen verfahren werden sollte. In dieser Arbeit war dies die *DIN/ISO-Norm 10271* [2001]. Das Vorgehen anhand von Normen erleichtert es, die ermittelten Ergebnisse vergleichbar machen zu können und damit standardisierte Verfahren zu etablieren.

Im Rahmen dieser Untersuchung wurde mittels statischen Immersionstests die Ionenabgabe des jeweiligen Brackets in das Korrosionsmedium analysiert. Hierbei galt besonderes Augenmerk der Nickelionenabgabe, da Nickel ein sehr häufig auftretendes metallinduziertes Kontaktallergen darstellt [Barceloux, 1999; Barrett et al., 1993; Grimsdottir et al., 1992; Peltonen, 1979; Staerkjaer und Menné, 1990].

Grundlegend ist festzustellen, dass es sich bei dieser Arbeit um eine *In-vitro*-Untersuchung handelte. *In-vitro*-Untersuchungen lassen Einschätzungen bezüglich des Korrosionsverhaltens und vor allem Vergleiche der Systeme untereinander zu. Sie bieten den Vorteil, dass Materialuntersuchungen unabhängig vom Patienten durchgeführt werden können. Dies bedeutet individuelle, einflussnehmende Faktoren eines einzelnen Patienten ausschließen zu können. Eine direkte analoge Übertragung auf den klinischen Einsatz ist grundsätzlich jedoch nicht möglich. Hierfür sind zusätzliche ergänzende *In-vivo*-Tests unerlässlich. Gerade der vorherrschende pH-Wert in der Mundhöhle unterliegt stetigen Schwankungen, die sich rein experimentell nicht simulieren lassen. Auch über den pH-Wert hinaus ist es nicht möglich, in Experimenten die Komplexität der Mundhöhle nachzuempfinden. Besonders Plaque und ihre Abbauprodukte können Einfluss auf die Korrosion nehmen und können in *In-vitro*-Tests nicht simuliert werden. Diesem Problem wurde in dieser Arbeit versucht Rechnung zu tragen, indem als Korrosionsmedium Kunstspeichel nach Fusayama gewählt wurde. Dieser stellt, wie schon in anderen Studien dargelegt [Geis Gerstorfer und Weber, 1985], ein geeignetes Medium dar, um solche Untersuchungen durchzuführen. Auf der anderen Seite vermag selbstverständlich auch er nicht die Komplexität und die auftretenden, oben erwähnten Schwankungen exakt zu simulieren.

Betrachtet man die Ergebnisse der Korrosionstests in dieser Arbeit, so muss man beachten, dass die Untersuchungen jeweils an einem einzelnen Bracket durchgeführt wurden. Die Angaben aus dem statischen Immersionstest beispielsweise bedürfen also noch einer Um- bzw. Hochrechnung. Um eine klinische Situation zu simulieren, muss das Ergebnis mit der Anzahl der Zähne, die mit Brackets versorgt werden, multipliziert werden. Außerdem muss Berücksichtigung finden, dass eine vollständige kieferorthopädische Apparatur nicht nur aus Brackets, sondern auch aus Bändern und Drähten besteht. Eine weitere Schwierigkeit stellt die Umrechnung der Ergebnisse auf die tägliche Ionenabgabe dar. Mehrere Studien haben gezeigt, dass die Nickelionenabgabe oft unmittelbar zu Beginn am höchsten ist, und dann wiederum abfällt [Gjerdet et al., 1991; Petoumenou, 2006]. In dem statischen Immersionstest wurde die Nickelionenabgabe nach *DIN/ISO-Norm 10271* [2001] nach einer Woche bestimmt. Eine Umrechnung pro Tag kann deshalb einen Richtwert liefern, aber keine ganz exakte Aussage pro Tag geben.

Trotz dieser Einschränkungen handelt es sich jedoch bei der Nickelionenanalyse im Massenspektrometer um ein zuverlässiges Verfahren. Bei Berücksichtigung der genannten Punkte liefert sie einen sehr guten Überblick über die Ionenabgabe eines Metalls unter *In-vitro*-Bedingungen und konnte somit wichtige Ergebnisse zur Korrosionsanalyse liefern.

Den anderen Versuchsteil zur Korrosionsneigung der Brackets stellten die elektrochemischen Untersuchungen dar, in dem die Durchbruchspotentiale bestimmt wurden. Die Aussagekraft der Bestimmung der Durchbruchspotentiale ist eingeschränkt. Die Durchführung dieses Versuchs stellt einerseits eine gute Methode dar, um unter Normbedingungen forcierte Korrosionsuntersuchungen durchzuführen und damit Produkte untereinander vergleichen zu können. Andererseits ist die direkte klinische Relevanz und Übertragbarkeit jedoch fraglich. Gerade die teilweise stark divergierenden Ergebnisse bei der Untersuchung innerhalb eines Systems machen eine definierte, eindeutige Aussage schwierig. Der klinische Bezug ist auch deshalb schwer herzustellen, da Korrosion bei diesem Versuch forciert herbeigeführt wird. Das Ausmaß und die Schnelligkeit, mit der dies vollzogen wird, ist nur bedingt auf den klinischen Verlauf übertragbar. Des Weiteren ist eine Korrelation der Ergebnisse aus diesem Versuchsteil und denen des statischen Immersionstests nur eingeschränkt zu vollziehen. Eigentlich wäre aber genau dieser Zusammenhang zu erwarten. Auch *Arndt et al.* [2005] wiesen auf diese eingeschränkte Korrelation hin. Unter Berücksichtigung der angeführten Einschränkungen kann man zusammenfassen, dass der elektrochemische Test allein nicht ausreicht, die Korrosionsstabilität beurteilen zu können. Jedoch wurde dem in dieser Arbeit Rechnung getragen, indem durch den statischen

Immersionstest ergänzende Analysen vorgenommen wurden. Die vorliegende Kombination dieser Untersuchungen erlaubte eine gute Einschätzung des Korrosionsverhaltens der getesteten Bracketsysteme.

6.1.2 Diskussion der Oberflächenbetrachtung unter dem Rasterelektronenmikroskop

Die Betrachtung der Oberfläche der Brackets nach den forcierten Korrosionsversuchen sollte einen Überblick über die Korrosionsstabilität der verschiedenen Systeme und eine Vergleichbarkeit derer untereinander ermöglichen. Dieser Versuch stellte einen wichtigen Bestandteil der Korrosionsanalyse dar. Es gibt aber Aspekte, die bei der Diskussion der Methodik Beachtung finden müssen. So ist es nicht möglich, exakte quantitative Angaben vorzunehmen. Die Aufnahmen, die von den korrosiv veränderten Stellen der Brackets gefertigt wurden, erlauben eine eher subjektiv abgeschätzte Einteilung der Veränderungen. Die Ergebnisse machen jedoch einen Vergleich unter den getesteten Systemen möglich. Zu berücksichtigen ist, dass die Auswertung der Bilder in gewissem Maße vom Untersucher und dessen Einschätzung abhängig ist. Es wurde versucht, diese Einschätzung durch Recherche und Vergleiche mit bestehenden Untersuchungen objektiver zu gestalten. Eine weitere Schwierigkeit bei der Analyse der aufgefundenen Veränderungen stellten die Ablagerungen dar, die sich nach den forcierten Korrosionsversuchen teilweise auf den Brackets gebildet hatten. Sie machten eine Aussage darüber, ob eine Ablagerung oder eine Materialveränderung vorlag, schwierig. Um diese Veränderungen zu differenzieren, wurde jedoch vereinzelt das EDX-Gerät benutzt. Dieses konnte Aufschluss über die Zusammensetzung der Veränderung geben. Grundsätzlich ist die Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit von großer Bedeutung. So können an glatten Oberflächen weniger Ablagerungen haften, und somit kann rasch auftretender Korrosion entgegengewirkt werden. Es ist ebenfalls von Bedeutung, den Oberflächenzustand der Brackets vor durchgeführten Tests, also nach Herstellung der Brackets, zu untersuchen. Denn Oberflächendefekte und Rauheiten der Prüfkörper können zu erhöhten Korrosionserscheinungen beitragen [Huang, 2003b].

Es lässt sich zusammenfassen, dass die Untersuchung unter dem Rasterelektronenmikroskop einen wichtigen Versuchsbestandteil darstellte, um die Ausmaße des Korrosionsbefalls an den Bracketsystemen genauer abschätzen zu können. Es handelt sich um ein probates Verfahren, die Ergebnisse des dynamischen Immersionstests hilfreich zu ergänzen und zu komplettieren.

6.1.3 Härteprüfung

Die Härtebestimmung erfolgte über die Härteprüfung nach Vickers. An den Metallbrackets wurde die Härte HV 1 (9,807 N) bestimmt, bei den Kunststoffbrackets die Härte HV 0,3 (2,942N).

Die Auswahl der kleineren angewendeten Kraft bei der Prüfung der Kunststoffbrackets musste gewählt werden, da der erzeugte Eindruck bei einer HV 1 zu groß gewesen wäre und der Messfehler durch eine im Randbereich der Impression zunehmende Ungenauigkeit zugenommen hätte. Grundsätzlich stellt das Verfahren eine gute Methode dar, um die Härteeigenschaften plastisch verformbarer Prüfkörper messbar und damit untereinander vergleichbar zu machen. Bezüglich der Methode ist anzuführen, dass die entstandene Impression nicht automatisch erfasst werden kann, sondern vom Untersucher vermessen werden muss. Der Fehler konnte allerdings dadurch so gering wie möglich gehalten werden, dass am Computer nur eine geringe Fehlertoleranz eingestellt wurde. Denn grundsätzlich kann das Problem auftreten, dass der Eindruckkörper nicht vollständig senkrecht auf den Prüfkörper auftrifft. Dadurch würde der Eindruck verzerrt und könnte nicht korrekt vermessen werden. Dies kann daraus resultieren, dass das Bracket nicht plan unter dem Eindruckkörper ausgerichtet wurde oder seine Beschaffenheit ein senkrechtetes Auftreffen nicht möglich machte. Um diesem Problem zu begegnen und auch gegen ein Verschieben des Brackets während der Kraftereinwirkphase vorzugehen, wurden alle Brackets zuvor auf einen Metallträger fest aufgeklebt.

Die Härte der Systeme wurde durch Mehrfachmessungen an den jeweiligen Brackets bestimmt. Hierzu wurde bei den selbstligierenden Brackets nochmals zwischen Messungen an der Klappe des Verschlussmechanismus und Messungen am restlichen Anteil des Brackets unterschieden.

6.2 Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit der bestehenden Literatur

6.2.1 Korrosionsuntersuchung

Es gibt mehrere Arbeiten, in denen der Untersuchung des Korrosionsverhaltens dentaler Werkstoffe nachgegangen wurde. Zum Teil wurden ebenfalls kieferorthopädische Werkstoffe auf ihre Nickelfreisetzung hin im Massenspektrometer untersucht. Jedoch handelte es sich häufiger um die Analyse kieferorthopädischer Drähte, als um die der Brackets. Wurden ebenfalls Brackets analysiert, so handelte es sich um andere Systeme als die hier getesteten.

Es ist wichtig, bestehende Literaturergebnisse zur Nickelionenabgabe genau auf ihren Versuchsaufbau und -ablauf zu untersuchen. So gibt es Studien, in denen ein anderes Korrosionsmedium eingesetzt wurde. *Grimsdottir et al.* [1992] zum Beispiel wählten zu diesem Zwecke 0,9% Natriumchlorid und als Temperatur 23°C anstatt 37°C. Ihre Ergebnisse lagen trotz dieser anderen Versuchsumstände im Bereich der Ergebnisse dieser Arbeit. So gaben sie eine Nickelfreisetzung bei ihren getesteten Brackets von 0,3 bis 0,9 µg an.

Huang et al. [2001] führten Untersuchungen an vier Bracketsystemen (Ricketts-Bracket, Dentaurum; Twin Torque-Bracket, Unitek; Micro-LOC-Bracket, Tomy; Diamond-Bracket, Ormco) durch. Das Ziel war es, etwaige Unterschiede in der Ionenfreisetzung zu eruieren, und zwar in Bezug auf den Unterschied zwischen neuen und recycelten Brackets sowie auf den Einfluss der Zusammensetzung und des pH-Wertes des Korrosionsmediums. Sie gaben an, dass die höchste freigesetzte Ionenmenge bei Einsatz des künstlichen Speichels auftrat. Diese Aussage ist jedoch nur mit Vorsicht auf die Ergebnisse dieser Arbeit übertragbar, da ein Kunstspeichel anderer Zusammensetzung, nämlich „Sali-Lube“ (Zusammensetzung: Natriumchlorid: 0,844mg; Kaliumchlorid: 1,2mg; Calciumchlorid: 0,146mg; Magnesiumchlorid: 0,052mg; Kaliumphosphat: 0,34mg; Sorbitlösung 70%: 60mg; Methylparaben: 2mg; Hydroxyethylcellulose: 3,5mg) angewandt wurde. Auch wurde durch die Versuche gezeigt, welche Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung besteht. So wurde bei niedrigem pH-Wert auch mehr Nickel freigesetzt.

Es finden sich ebenfalls mehrere Arbeiten, in denen die Nickelionenkonzentration bei *In-vivo*-Untersuchungen bestimmt wurden. Hierzu wurde Patienten nach gewissen Zeiträumen, vor und während kieferorthopädischer Behandlung, Speichel entnommen und dieser auf die Nickelionenkonzentration hin untersucht. Die Ergebnisse der Arbeiten fielen unterschiedlich aus. In der Arbeit von *Kerosuo et al.* [1997] konnten im Gegensatz zu *In-vitro*-Arbeiten keine signifikanten Unterschiede zwischen Patienten mit verschiedenen orthodontischen Apparaturen in der Nickelfreisetzung beobachtet werden. Ähnliche Ergebnisse lieferten auch *Gjerdet et al.* [1991]. In anderen Arbeiten hingegen wurde eine erhöhte Nickelionenkonzentration unmittelbar nach dem Eingliedern einer kieferorthopädischen Apparatur angegeben [Pfeiffer und Schwickerath, 1990]. Auch *Petoumenou* [2006] und *Petoumenou et al.* [2008] kamen zu dem Ergebnis, dass die Nickelionenkonzentration unmittelbar nach dem Einsetzen der Apparatur anstieg, jedoch danach wieder in den gemessenen Konzentrationsbereich vor der Eingliederung abfiel.

Brück [2007] testete verschiedene Drahtsorten auf ihre Nickelionenabgabe mit Hilfe des statischen Immersionstests. Ihre Ergebnisse reichten von gar keiner gefundenen Nickelabgabe

(Noninium, Dentaureum) bis zu 1,5 µg/Tag (Titanol, Forestadent). Die meisten anderen Drähte wiesen Werte unter 1,0 µg/Tag auf.

Die Ergebnisse des statischen Immersionstests in dieser Arbeit lagen im Mittelwert zwischen 0,06 µg (Smartclip) und 1,82 µg (Discovery) Nickelionenabgabe pro Tag. Die Werte innerhalb einer getesteten Gruppe konnten jedoch stärker variieren. Mit der gemessenen Nickelionenabgabe lagen die Brackets ungefähr in dem Bereich, der auch schon durch vorherige Studien zu erwarten war. Beachten muss man nun, wie oben erwähnt, dass es sich um Einzelergebnisse handelt, die erst auf eine vollständige kieferorthopädische Apparatur hochgerechnet werden müssen, um sinnvolle klinische Aussagen zuzulassen. Auch wenn man die gemessenen Werte auf eine gesamte Apparatur umrechnet, so liegt die angegebene Nickelionenmenge immer noch deutlich unter der täglichen Nickelionenaufnahme mit der Nahrung (300-600 µg) [Kappert und Fitjer, 2002] und unter der kritischen allergieauslösenden Nickelionenkonzentration von 600-2500 µg [Schroeder et al., 1962].

Insgesamt lagen die Werte damit in einem akzeptablen Bereich, trotzdem könnte man natürlich wünschen, dass die Freisetzung bei einzelnen Brackets, wie dem Discovery-System mit 1,82 µg/Tag oder dem In-Ovation-Bracket (1,47 µg/Tag), noch etwas geringer ausfallen könnte.

Bei der Messung fiel auf, dass auch das Opal-M-Bracket Nickelionen in das Korrosionsmedium abgegeben hat. Dieses Bracket ist laut Herstellerangaben jedoch nickelfrei. Hier stellt sich gegebenenfalls das Problem dar, dass mit dem Massenspektrometer eventuell auch doppelt ionisierte Ionen eines anderen Atoms angegeben wurden. Das Signal könnte hier also auch durch doppelt ionisiertes Zinn entstanden sein. Augenmerk sollte bei dem Damon 3-Bracket auch auf der Tatsache liegen, dass es zwar recht niedrige Nickelionenabgabemengen aufwies, jedoch im Gegensatz zu den übrigen Brackets nicht komplett aus Metall besteht, sondern auch einen Kunststoffanteil aufweist, der folglich nicht korrodieren kann.

Abschließend kann man sagen, dass der vorliegende Immersionstest zufriedenstellende Ergebnisse lieferte. Für die klinische Übertragbarkeit ist zu bedenken, dass gewisse Punkte, wie Änderungen im pH-Wert des Korrosionsmediums usw. nicht Gegenstand dieser Untersuchung waren. Um die vorliegende Untersuchung zu komplettieren, könnten ergänzende *In-vivo*-Tests durchgeführt werden.

Im anderen Versuchsteil zur Korrosionsneigung der Brackets wurden die Durchbruchspotentiale im elektrochemischen Test bestimmt. Auch *Neumann* [2000] bestimmte in ihrer Arbeit die

Durchbruchspotentiale, allerdings die von verschiedenen Drähten. Die Durchbruchsspannungen lagen zwischen 187 und 602 mV. *Arndt et al.* [2005] ermittelten die Durchbruchspotentiale für zwölf unterschiedliche Drähte. Sieben davon waren Nickel-Titan-Drähte, einer Titan-Molybdän-, einer Kobalt-Chrom- und drei waren Edelstahlrähte. Die errechneten Durchbruchsspannungen waren weit gefächert und reichten von 250 mV (Titanol Low Force) bis 1470 mV (Nitinol Superelastic). Nicht bestimmt werden konnte das Durchbruchspotential des Titan-Molybdän-Drahtes, das über 2000 mV lag und damit die Grenze, bis zu der das Gerät ein Ergebnis liefern kann, überschritt. Die Nickel-Titan-Drähte zeigten trotz ähnlicher Materialzusammensetzung unterschiedliches Korrosionsverhalten. So erreichten Titanol Low Force und Tensic Durchbruchspotentiale von nur 250 und 330 mV. Copper-NiTi (Ormco) zeigte dagegen ein enorm hohes Potential von 1470 mV. Die restlichen Drähte lagen im Bereich von ca. 490 bis 880 mV.

Auch in der vorliegenden Arbeit wurden recht unterschiedliche Durchbruchspotentiale bestimmt. Grundsätzlich wird für dentale Legierungen ein Durchbruchspotential von 550 mV gefordert. Dies erreichten in dieser Studie nur drei der getesteten neun Brackets (Opal-M, Smartclip und Discovery). Zwei Brackets (In-Ovation und Speed) lagen mit 480 mV und 471 mV im Mittel nah an dem geforderten Wert. Die restlichen Brackets lagen jedoch deutlich darunter. Das niedrigste Durchbruchspotential wies das Ultratrimm-Bracket mit einem Mittelwert von 110 mV auf. Ebenfalls zu der Gruppe der Brackets mit eher niedrigen Durchbruchsspannungen gehören das Damon 2- (368 mV), Damon 3- (233 mV) und das Time-Bracket (365 mV).

Zu beachten ist, dass nur bedingt Korrelation zwischen den gemessenen Durchbruchspotentialen und der ermittelten Nickelionenabgabe festgestellt werden konnte. Korrelation ließ sich beispielsweise beim Smartclip-Bracket nachweisen. Es war das Bracket mit der geringsten Nickelionenkonzentration im statischen Immersionstest und lag gleichzeitig mit einem mittleren Durchbruchspotential von 784 mV mit an der Spitze aller getesteten Brackets. Es gab aber auch einige Fälle, in denen keine Korrelation erkennbar war. So zum Beispiel beim In-Ovation-Bracket, das die zweithöchste Nickelionenabgabe zeigte, bei einem mittleren Durchbruchspotential von 480 mV. Weitere Teilergebnisse, die eines Vergleichs bedürfen, sind die gemessenen Durchbruchsspannungen und die Aufnahmen, die mit dem Rasterelektronenmikroskop von den Brackets gefertigt wurden.

Betrachtet man die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Bracketsysteme, so findet man Korrosionsspuren unterschiedlichen Ausmaßes. Anzunehmen wäre eine direkte Korrelation zwischen der Einstufung der Bilder und den gemessenen Durchbruchspotentialen der Brackets.

Zum überwiegenden Teil ist dieser Zusammenhang auch ersichtlich. Das Damon 3-Bracket beispielsweise zeigte bei den Aufnahmen im REM deutliche Korrosionsspuren, wie oben dargelegt. Es wies bei den elektrochemischen Tests mit einer Durchbruchsspannung von 233 mV auch das zweitniedrigste Durchbruchspotential auf. Ähnliches lässt sich auch für das Damon 2-Bracket anführen. Wie oben erwähnt, zeigte das Bracket eine Vielzahl an Lochfraßstellen mit durchschnittlich 150 bis 200 μm Durchmesser. Dies passt zu dem eher niedrigen gemessenen Durchbruchspotential. Das Opal-M-System zeigte auch deutliche Korrosionsspuren. Jedoch fiel auf, dass es sich eher um oberflächliche Läsionen handelte, im Gegensatz zu einzelnen anderen Systemen. Von allen Systemen war es auch das mit der höchsten gemessenen Durchbruchsspannung von 1317 mV. Bei den Smartclip-Brackets hingegen scheint sich der Zusammenhang nicht ganz so deutlich abzubilden. Sie wiesen mit einem Durchbruchspotential von 785 mV einen hohen Messwert auf, zeigten jedoch auch deutliche vom Lochfraß gekennzeichnete Korrosionsstellen.

6.2.2 Härteuntersuchung

Es finden sich einige Studien, die sich mit der Härtemessung von Brackets und vor allem von Drähten befassten. Besonders *Zinelis et al.* [2005] haben in mehreren Studien die Vickershärte von Brackets sowie kieferorthopädischen Drähten bestimmt. In der vorliegenden Arbeit wurde die HV 1 der Metallbrackets bestimmt, was einer einwirkenden Kraft von 9,807 N entspricht. Die ermittelten Härtewerte lagen für die Metallbrackets im Mittel zwischen 242 und 391 (HV 1). *Zinelis et al.* [2005a] untersuchten die Härte vier verschiedener im MIM (Metal Injection Molding) Verfahren hergestellter Brackets. Unter den getesteten Brackets befand sich das Discovery Bracket, das auch Gegenstand dieser vorliegenden Arbeit war. Die mittlere Härte wurde mit 214 angegeben. Wie oben angegeben, wies dieses Bracket bei der vorliegenden Untersuchung eine Härte von 242 auf. Die anderen drei Brackets, Topic, Freedom und Extremo, wiesen Härtewerte von 287, 248 und 154 auf. Des Weiteren wurde eine Studie zur Härte von Kunststoffbrackets vorgestellt [Zinelis et al., 2005b].

Eine weitere Arbeit dieser Autoren [Zinelis et al., 2003] beschäftigte sich mit der Ermittlung der Härtewerte zweier Titan-Brackets. Getestet wurde das Orthos 2-Bracket (Fa. Ormco, Glendora, CA, USA) und das Rematitan-Bracket (Dentaurum, Ispringen, Deutschland). Es wurden unterschiedliche Härtewerte gefunden an Bracketbasis und Bracketflügel. So wurde für die Basis ein

Wert von 271 (Rematitan) und 165 (Orthos 2) gemessen und für die Flügelregion 272 (Rematitan) und 371 (Orthos 2).

Zinelis et al. [2007] maßen die Härte von mehreren Nickel-Titan-Drähten, zum einen neu hergestellte und zum anderen Drähte, die beim klinischen Einsatz gebrochen waren. Sie bestimmten jedoch die Mikrohärtigkeit, nämlich die HV 200. Sie konnten keine Unterschiede in der Härte nachweisen. Die mittleren Härtewerte lagen bei 313 (HV 200).

Die Ergebnisse in dieser Arbeit lagen im Mittelwert für die Metallbrackets zwischen 242 (Discovery) und 331 (Damon 3, Bracketkörper) bzw. 519 (In-Ovation, Klappe) HV 1. Damit lagen die Ergebnisse dieser Untersuchung in einem angemessenen Bereich, der aufgrund der Literatur auch zu erwarten war. Insgesamt unterschieden sich die Metallbrackets nur gering in ihren Härtewerten. Ausnahmen bildeten die im Folgenden genannten Brackets, die höhere Härtewerte im Bereich ihres Verschlussmechanismus aufwiesen.

Zum einen handelte es sich um das In-Ovation-Bracket (Bracketkörper: 285HV 1; Bracketklappe: 519HV 1) und zum anderen um das Time-Bracket (Bracketkörper: 272 HV 1; Bracketklappe: 489 HV 1). Beide genannten Anteile des Systems unterschieden sich hier deutlich in der Legierungszusammensetzung. Bei den übrigen Brackets ließ sich diese Differenzierung nicht vornehmen. Als klinisch entscheidenderer Wert ist sicherlich die Härte des Bracketkörpers anzusehen. Da die Bracketklappe aber steter Belastung in Form von Öffnen und Schließen ausgesetzt ist, wäre eine härtere Legierungszusammensetzung für diesen Bereich wohl auch als Vorteil anzusehen.

Die Ergebnisse der analysierten Kunststoffbrackets lagen, wie auch zu erwarten war, deutlich unter denen der getesteten Metallbrackets. Die ermittelten Härtewerte lagen in dieser Arbeit zwischen 11,8 (Oyster) und 19,2 (Opal 2) HV 0,3. Damit befinden sie sich in einem ähnlichen Bereich, den auch schon *Zinelis et al.* [2005b] bei ihrer Untersuchung angaben. Sie untersuchten verschiedene Rohmaterialien auf ihre HV 0,5, nämlich Polycarbonat, Polyoxymethylen und hochmolekulares Polyethylen, die alle bei der Bracketherstellung Anwendung finden. Die von den Autoren ermittelten Härtewerte lagen für das hochmolekulare Polyethylen bei 5,92 HV 0,5, bei 14,21 (Polycarbonat) und betrug 18,70 für Polyoxymethylen.

6.3 Klinische Schlussfolgerungen

Insgesamt lässt sich nach den Untersuchungen feststellen, dass alle getesteten Bracketsysteme bezüglich Nickelionenabgabe und Härte für den klinischen Einsatz geeignet scheinen. Die bei einigen Systemen gemessenen Durchbruchspotentiale lagen unter dem geforderten Grenzwert für Dentallegierungen von 550 mV. Die abgegebene Nickelionenmenge korrelierte nicht immer mit diesen Ergebnissen. Sie lag jedoch in allen Fällen deutlich unter der kritischen Nickelionenaufnahme bzw. den mit der Nahrung resorbierten Mengen. Auch die Härteuntersuchung zeigte Messwerte ähnlich den Ergebnissen früherer Untersuchungen, was bei allen Brackets eine ausreichende Stabilität für den klinischen Einsatz vermuten lässt.

Bei Patienten mit nachgewiesener Überempfindlichkeit gegen Nickelionen sollte generell aber unter dem Aspekt der größtmöglichen Vorsicht ein Bracket mit minimaler oder ohne Nickelionenabgabe bevorzugt werden. Um eine definitive Aussage bezüglich dieser Problematik treffen zu können, ist allerdings eine randomisierte klinische Studie erforderlich, da nur diese die Frage der Biokompatibilität der Nickel-freisetzenden Brackets letztendlich klären kann.

7 Zusammenfassung

Heute bieten sich dem kieferorthopädischen Behandler viele verschiedene Bracketsysteme, die sich in Material, Zusammensetzung und Art unterscheiden. Es finden sich eine Vielzahl konventioneller wie auch zunehmend selbstligierender Brackets, die näher untersucht werden sollten, damit man eine Differenzierung ihrer Materialeigenschaften vornehmen kann.

In dieser Arbeit wurden deshalb elf Bracketsysteme mehreren materialtechnischen Prüfungen unterzogen. Unter den getesteten Prüfkörpern befanden sich neun Metallbrackets (Damon 2 und Damon 3, Ormco; Discovery, Dentaureum; In-Ovation, Dentsply-GAC; Opal-M, UP Dental; Smartclip, 3M Unitek; Speed, Strite; Time, AD adenta und Ultratrimm, Dentaureum) und zwei Kunststoffbrackets (Opal2, UP Dental; Oyster, Dentsply-GAC). Bei zwei der Metallbrackets (Ultratrimm und Discovery) handelte es sich um konventionelle Bracketsysteme, bei den übrigen um selbstligierende Brackets.

Gegenstand dieser Arbeit waren Korrosionsuntersuchungen, die im Rahmen statischer Immersions- und elektrochemischer Tests durchgeführt wurden. Darüber hinaus wurde die Härte der Bracketsysteme bestimmt. Die Analyse der Korrosionseigenschaften der Brackets sollte dazu beitragen, die Biokompatibilität der Prüfkörper beurteilen zu können. Die Biokompatibilität stellt ein entscheidendes Kriterium für den klinischen Einsatz dentaler Werkstoffe dar und ist besonders im Hinblick auf die Prävalenz von Nickelallergien von Bedeutung. Die Ermittlung der Härtewerte der Bracketsysteme sollte dazu beitragen, die Stabilität der Prüfkörper einschätzen zu können.

Die Korrosionsanalyse erfolgte einerseits mittels statischen Immersionstests mit Analyse der Nickelionenkonzentration im Korrosionsmedium, und andererseits durch elektrochemischen Test, bei dem die Durchbruchsspannungen der Brackets bestimmt und eine anschließende Analyse der Prüfkörper im Rasterelektronenmikroskop vorgenommen wurde.

Die Ergebnisse des statischen Immersionstests lagen für alle Brackets in einem akzeptablen Bereich, da die gemessenen Nickelionenabgaben deutlich unter der Nickelmenge lagen, die täglich mit der Nahrung aufgenommen wird. Trotzdem ließen sich Unterschiede zwischen den einzelnen Systemen feststellen. Und für die Brackets, die die höchste Nickelionenabgabe aufwiesen, wie das Discovery- oder das In-Ovation-Bracket, wären noch niedrigere Werte, wie bei anderen Systemen wünschenswert.

Weniger einheitlich und eindeutig fielen die Ergebnisse der Durchbruchsspannungen aus. So reichten sie von 110 mV (Ultratrimm) bis 1317 mV (Opal-M). Die geforderten 550 mV für Dentallegierungen erreichten nur drei Brackets (Discovery, Opal-M und Smartclip). Die Bestimmung des Durchbruchspotentials allein ist für die Beurteilung der Korrosionsstabilität eines Werkstoffs somit nicht hinreichend. Deshalb wurden in dieser Arbeit zusätzlich Rasterelektronenmikroskopaufnahmen vor und nach Korrosionsversuchen angefertigt und ausgewertet sowie der statische Immersionstest durchgeführt.

Die ermittelten Härtewerte der Metallbrackets unterschieden sich nicht deutlich voneinander und lagen mit einer HV 1 von 242 bis 347 alle in einem akzeptablen Bereich. Die Härte der Kunststoffbrackets lag deutlich unter der der Metallbrackets. Mit 11,8 bis 19,2 HV 0,3 befanden sie sich in einem Bereich, der bereits von anderen Autoren angegeben wurde.

Die Untersuchungen haben einen wichtigen Beitrag zur Einstufung der Materialeigenschaften der getesteten Systeme geliefert. Um eine abschließende exakte Aussage treffen zu können, wäre es jedoch nötig, ergänzend zu den *In-vitro*-Untersuchungen auch *In-vivo*-Tests durchzuführen, die die Unzulänglichkeiten, die *In-vitro*-Tests mit sich bringen, ausgleichen könnten. Dies kann die klinische Bedeutung derartiger Untersuchung unterstreichen oder auch widerlegen.

8 Literaturverzeichnis

1. Agaoglu G, Arun T, Izgi B, Yarat A. Nickel and chromium levels in the saliva and serum of patients with fixed orthodontic appliances. *Angle Orthod* 2001; 71: 375-379
2. Arndt M, Brück A, Scully T, Jäger A, Bourauel C. Nickel ion release from orthodontic NiTi wires under simulation of realistic *in-situ* conditions. *J Mat Sci Mat Med* 2005; 40: 3659-3667
3. Barceloux DG. Nickel. *J Toxicol Clin Toxicol* 1999; 37: 239-258
4. Bargel HJ. Werkstoffprüfung. In: Bargel HJ, Schulze G, Hrsg. *Werkstoffkunde*. Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag; 2004, 8. Auflage
5. Barrett R, Bishara S, Quinn J. Biodegradation of orthodontic appliances. Part 1. Biodegradation of nickel and chromium in vitro. *Am J Orthod Dentofac Orthop* 1993; 103: 8-14
6. Bennett BG. Exposure of man to environmental nickel- an exposure commitment assessment. *Sci Total Environ* 1982; 22: 203-212
7. Bergmann W. *Werkstofftechnik-Teil 1: Grundlagen*. München-Wien: Hanser-Verlag; 2000, 3. Auflage
8. Bourauel C, Scharold W, Jäger A, Eliades T. Fatigue failure of as-received and retrieved NiTi orthodontic archwires. *Dent Mater* 2008; im Druck
9. Brück A. *Statische und dynamische Immersionstests an kieferorthopädischen Drähten und NiTi-Schichtverbunden*. Med Diss, Universität Bonn, 2007

10. Cacciafesta V, Sfondrini MF, Ricciardi A, Scribante A, Klersy C, Auricchio F. Evaluation of friction of stainless steel and esthetic self-ligating brackets in various bracket-archwire combinations. *Am J Orthod Dentofac Orthop* 2003; 124: 395-402
11. Darabara MS, Bourithis LI, Zinelis S, Papadimitriou GD. Metallurgical characterization, galvanic corrosion, and ionic release of orthodontic brackets coupled with Ni-Ti archwires. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2007; 81: 126-134
12. DIN/ISO-Norm 10271. Dental metallic materials- Corrosion test methods. Technical Committee ISO TC 106/SC2/WG 12. Geneva: Beuth-Verlag; 2001
13. Drescher D, Bourauel C, Sonnenborn W, Schmuth G. Dauerbruchfestigkeit orthodontischer Nickel-Titan-Drähte. *Schweiz Monatsschr Zahnmed* 1994; 104: 578-584
14. Eichner K. Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung – Werkstoffe unter klinischen Aspekten Bd 2 Heidelberg: Hüthig Verlag; 1981, 4. Auflage
15. Eichner K. Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung – Grundlagen und Verarbeitung Bd 1 Heidelberg: Hüthig Verlag; 1988, 5. Auflage
16. Eliades T, Zinelis S, Eliades G, Athanasiou AE. Characterization of as received, retrieved, and recycled stainless steel brackets. *J Orofac Orthop* 2003; 64: 80-87
17. Es-Souni M, Es-Souni M, Fischer-Brandies H. Assessing the biocompatibility of NiTi shape memory alloys used for medical applications. *Anal Bioanal Chem* 2005; 381: 557-567
18. Faltermeier A, Rosentritt M, Reicheneder C, Müßig D. Experimental composite brackets: influence of filler level on the mechanical properties. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 2006; 130: 699.e9-699.e14

19. Flyvholm MA, Nielsen GD, Andersen A. Nickel content of food and estimation of dietary intake. *Z Lebensm Unters Forsch* 1984; 179: 427-431
20. Franz G. Zahnärztliche Werkstoffkunde. In: Schwenzer N, Hrsg. Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde Bd 3. Prothetik und Werkstoffkunde. Stuttgart - New York: Thieme-Verlag; 1994, 2. Auflage: 16-19
21. Fusayama T, Katayori T, Nomoto S. Corrosion of gold and amalgam placed in contact with each other. *J Dent Res* 1963; 42: 1183-1197
22. Geis-Gerstorfer J, Weber H. Der Einfluss von Kaliumrhodamid auf das Korrosionsverhalten edelmetallfreier Dentallegierungen. *Dtsch zahnärztl Z* 1985; 40: 87-91
23. Gioka C, Bourauel C, Zinelis S, Eliades T, Silika N, Eliades G. Titanium orthodontic brackets: structure, composition, hardness and ionic release. *Dent Mater* 2004; 20: 693-700
24. Gjerdet NR, Erichsen ES, Remlo HE, Evjen G. Nickel and iron in saliva of patients with fixed orthodontic appliances. *Acta Odontol Scand* 1991; 49: 73-78
25. Grimsdottir MR, Gjerdet NR, Hensten-Pettersen A. Composition and in vitro corrosion of orthodontic appliances. *Am J Orthod Dentofac Orthop* 1992; 101: 525-532
26. Harradine NWT. Current products and practices. Self-ligating brackets: where are we now? *J Orthod* 2003; 30: 262-273
27. Höse N. Reibungsverhalten und Nivellierungseffektivität selbstligierender Brackets im Vergleich zu Standard-Edgewise-Brackets. *Med Diss, Universität Bonn*, 2007
28. Huang HH, Chiu YH, Lee TH, Wu SC, Yang HW, Su KH, Hsu CC. Ion release from NiTi orthodontic wires in artificial saliva with various acidities. *Biomaterials* 2003a; 20: 3585-3592

29. Huang HH. Corrosion resistance of stressed NiTi and stainless steel orthodontic wires in acid artificial saliva. *J Biomed Mater Res A* 2003b; 66: 829-839
30. Huang TH, Yen CC, Kao CT. Comparison of ion release from new and recycled orthodontic brackets. *Am J Orthod Dentofac Orthop* 2001; 120: 68-75
31. Hunt NP, Cunningham SJ, Golden CG, Sheriff M. An investigation into the effects of polishing on surface hardness and corrosion of orthodontic archwires. *Angle Orthod* 1999; 69: 433-440
32. 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
33. Kao CT, Ding SJ, Chen YC, Huang TH. The anticorrosion ability of titanium nitride (TiN) plating on an orthodontic metal bracket and its biocompatibility. *J Biomed Mater Res* 2002; 63: 786-792
34. Kappert HF, Jonas I, Liebermann M, Rakosi T. Korrosionsverhalten verschiedener orthodontischer Drähte. *Fortschr Kieferorthop* 1988; 49: 358-367
35. Kappert HF, Fitjer LC. Kieferorthopädische Werkstoffe- Biokompatibilität der kieferorthopädischen Materialien. In: Diedrich P, Hrsg. *Praxis der Zahnheilkunde Bd 12. Kieferorthopädie 3 – Interdisziplinäre Aufgaben*. München – Jena: Urban & Fischer-Verlag; 2002, 4.Auflage: 255
36. Kerosuo H, Odont DR, Moe G, Hensten-Pettersen A. Salivary nickel and chromium in subjects with different types of fixed orthodontic appliances. *Am J Orthod Dentofac Orthop* 1997; 111: 595-608
37. Kratzenstein B, Weber H, Geis-Gerstorfer J, Koppenburg P. In-vivo-Korrosionsuntersuchung an kieferorthopädischen Apparaturen. *Dtsch Zahnärztl Z* 1985; 40: 1146-1150

38. Kratzenstein B, Koppenburg P, Sauer K-H, Geis-Gerstorfer J, Weber H. Speichelanalysen kieferorthopädischer Patienten zum Nachweis gelöster metallischer Bestandteile. Quintessenz 1988; 39: 693-703
39. Lindsten R, Kurol J. Orthodontic appliances in relation to nickel hypersensitivity. A review. J Orofac Orthop 1997; 58: 100-108
40. Magnusson B, Bergman M, Bergman B, Sjøremark R. Nickel allergy and nickel-containing dental alloys. Scand J Dent Res 1982; 90: 89-94
41. Marxkors R, Meiners H. Taschenbuch der zahnärztlichen Werkstoffkunde. München-Wien: Hanser Verlag; 1988, 3. Auflage
42. Marzec Z. Alimentary chromium, nickel, and selenium intake of adults in poland estimated by analysis and calculations using the duplicate portion technique. Nahrung 2004; 48: 47-52
43. Matasa CG. Metal strength of direct bonding brackets. Am J Orthod Dentofacial Orthop 1998; 113: 282-286
44. Myron DR, Zimmerman TJ, Shuler TR, Klevay LM, Lee DE, Nielsen FH. Intake of nickel and vanadium by humans. A survey of selected diets. Am J Clin Nutr 1978; 31: 527-531
45. Neumann P. Reibung, Korrosion und Dauerbelastung beschichteter orthodontischer Drähte. Med Diss, Universität Bonn, 2000
46. Neumann P, Bourauel C, Jäger A. Corrosion and permanent fracture resistance of coated and conventional orthodontic wires. J Mat Sci Mat Med 2002; 13: 141-147
47. Nielsen C, Klaschka F. Teststudien an der Mundschleimhaut bei Ekzemallergikern. Dtsch Zahn Mund Kieferheilk 1971; 57: 201-218

48. Park HY, Shearer TR. In vitro release of nickel and chromium from simulated orthodontic appliances. *Am J Orthod* 1983; 84: 156-159
49. Peltonen L. Nickel sensitivity in the general population. *Contact Dermatitis* 1979; 5: 27-32
50. Petoumenou E. Analyse der Nickelionen-Konzentration im Speichel kieferorthopädisch behandelter Patienten. *Med Diss Universität Bonn*, 2006
51. Petoumenou E, Arndt M, Keilig L, Reimann S, Hoederath H, Eliades T, Jäger A, Bourauel C. Nickel concentration in the saliva of patients with nickel titanium orthodontic appliances. *Am J Orthod Dentofacial Orthop*, im Druck
52. Petoumenou E, Kislyuk M, Hoederath H, Keilig L, Bourauel C, Jäger A. Korrosionsverhalten und Nickelabgabe von Nickel-Titan-Drähten im Verlauf der klinischen Anwendung. *J Orofac Orthop*, im Druck
53. Pfeiffer P, Schwickerath H. Löslichkeit von Dentallegierungen im Speichel. *Dtsch zahnärztl Z* 1990; 45: 492-494
54. Read-Ward GE, Jones SP, Davies EH. A comparison of self-ligating and conventional orthodontic bracket systems. *Br J Orthod* 1997; 24: 309-317
55. Rose EC, Jonas IE, Kappert HF. *In-vitro*-Untersuchungen zur biologischen Bewertung kieferorthopädischer Drähte. *Fortschr Kieferorthop* 1998; 59: 253-264
56. Ryhänen J, Niemi E, Serlo W, Niemela E, Sandvik P, Pernu H, Salo T. Biocompatibility of nickel-titanium shape memory metal and its corrosion behaviour in human cell cultures. *J Biomed Mater Res* 1997; 35: 451-457
57. Scharold W. Dauerbruchverhalten klinisch eingesetzter orthodontischer Nickel-Titan-Drähte. *Med Diss, Universität Bonn* 2002

58. Schatt W, Worch H. Werkstoffwissenschaft. Weinheim Wiley-VCH Verlag, 2003
59. Schiff N, Dalard F, Lissac M, Morgon L, Grosogeat B. Corrosion resistance of three orthodontic brackets: a comparative study of three fluoride mouthwashes. *Eur J Orthod* 2005; 27: 541-549
60. Schiff N, Boinet M, Morgon L, Lissac M, Dalard F, Grosogeat B. Galvanic corrosion between orthodontic wires and brackets in fluoride mouthwashes. *Eur J Orthod* 2006; 28: 298-304
61. Schroeder HA, Balassa JJ, Tipton IH. Abnormal trace metals in man-nickel. *J Chronic Dis* 1962; 51-65
62. Sims APT, Waters NE, Birnie DJ, Pethybridge RJ. A comparison of the forces required to produce tooth movement in vitro using two self-ligating brackets and a pre-adjusted bracket employing two types of ligation. *Eur J Orthod* 1993; 15: 377-385
63. Speckhardt H, Gugau M. Korrosion und Korrosionsschutz von Metallen. In: Dubbel, Taschenbuch für den Maschinenbau. Springer-Verlag; 2001, 20. Auflage: E91-E96
64. Staerkjaer L, Menné T. Nickel allergy and orthodontic treatment. *Eur J Orthod* 1990; 12: 284-290
65. Stümke M. Einführung in die Metallkunde. In: Eichner, Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung. Hüthig-Verlag; 1988, Band1, 5. Auflage: 209-209
66. Tecco S, Festa F, Caputi S, Traini T, Divorio D, D'Attilio M. Friction of conventional and self-ligating brackets using a 10 bracket model. *Angel Orthod* 2005; 75: 1041-1045
67. Tecco S, Divorio D, Cordasco G, Verrocchi I, Festa F. An in vitro investigation of the influence of self-ligating brackets, low friction ligatures, and archwire on frictional resistance. *Eur J Orthod* 2007; 29: 390-397

68. Thomas S, Sherriff D, Birnie DJ. A comparative in vitro study of the frictional characteristics of two types of self-ligating brackets and two types of pre-adjusted edgewise brackets tied with elastomeric ligatures. *Eur J Orthod* 1998; 20: 589-596
69. Todd DJ, Burrows D. Nickel allergy in relationship to previous oral and cutaneous nickel contact. *Ulster Med J* 1989; 58: 168-171
70. Turnbull NR, Birnie DJ. Treatment efficiency of conventional vs self-ligating brackets: effects of archwire size and material. *Am J Orthod Dentofac Orthop* 2007; 131: 395-399
71. Veien NK, Andersen MR. Nickel in danish food. *Acta Derm Venereol* 1986; 66: 502-509
72. Vreeburg KJ, de Groot K, von Bloomberg M, Scheper R. Induction of immunological tolerance by oral administration of nickel and chromium. *J Dent Res* 1984; 63: 124-128
73. Weber H. Zum Korrosionsverhalten dentaler Legierungen. *Dtsch Zahnärztl Z* 1985; 40: 254-260
74. Yanaru K, Yamaguchi K, Kakigawa H, Kozono Y. Temperature- and deflection-dependences of orthodontic force with Ni-Ti wires. *Dent Mater J* 2003; 22: 146-159
75. Zinelis S, Annousaki O, Eliades T, Makou M. Metallographic structure and hardness of titanium orthodontic brackets . *J Orofac Orthop* 2003; 64: 426-433
76. Zinelis S, Annousaki O, Makou M, Eliades T. Metallurgical characterization of orthodontic brackets produced by Metal Injection Molding (MIM). *Angle Orthod* 2005a; 75: 1024-1031
77. Zinelis S, Eliades T, Eliades G, Makou M, Silikas N. Comparative assessment of the roughness, hardness, and wear resistance of aesthetic bracket materials. *Dent Mater* 2005b; 21: 890-894

78. Zinelis S, Eliades T, Pandis N, Eliades G, Bourauel C. Why do nickel-titanium archwires fracture intraorally? Fractographic analysis and failure mechanism of in-vivo fractured wires. *Am J Orthod Dentofacial orthop* 2007; 132: 84-89

9 Danksagung

Ich danke Herrn Professor Dr. rer. nat. Christoph Bourauel sehr herzlich für die wissenschaftliche Betreuung und die gute fachliche und freundliche Unterstützung beim Durchführen dieser Arbeit.

Herrn Professor Dr. Andreas Jäger danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit an der Poliklinik für Kieferorthopädie durchführen zu können.

Herrn Dr. Ludger Keilig danke ich sehr für die immer freundliche Unterstützung und Hilfe bei allen Schwierigkeiten, gerade auch computertechnischer Art.

Herzlich möchte ich meinem Freund Stefan danken für seine Unterstützung und Geduld. Durch seine fachlichen Anregungen sowie sein Verständnis in dieser Zeit hat er mich immer wieder motiviert und unterstützt und damit maßgeblich zum erfolgreichen Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie. Für das sprachliche Korrekturlesen und vor allem für den mir stets entgegengebrachten Rückhalt bei der Durchführung dieser Arbeit und während des Studiums bin ich ihr sehr dankbar.