

Korrosion prothetischer Halteelemente

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

Judith Gertrud Magdalena Euphemia Nierlich
aus Aachen

2009

Angefertigt mit Genehmigung der
Medizinischen Fakultät der Universität Bonn

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Phys. Christoph Bourauel
2. Gutachter: Prof. Dr. med. dent. Matthias Frentzen

Tag der Mündlichen Prüfung: 09.10.2009

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

Meinen Eltern,
meinem Bruder

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | EINLEITUNG UND LITERATURÜBERSICHT..... | 7 |
| 1.1 | Einführung in die Problematik..... | 7 |
| 1.2 | Literaturübersicht..... | 10 |
| 1.2.1 | Dentallegierungen..... | 10 |
| 1.3 | Biokompatibilität..... | 11 |
| 1.3.1 | Systemische Toxizität..... | 12 |
| 1.3.2 | Lokale Toxizität und Allergie..... | 14 |
| 1.4 | Grundlagen der Korrosion..... | 16 |
| 1.4.1 | Definition..... | 16 |
| 1.4.2 | Mechanismen der Korrosion..... | 16 |
| 1.4.3 | Grundlagen der elektrolytischen Korrosion..... | 17 |
| 1.4.4 | Erscheinungsformen der Korrosion | 18 |
| 1.4.5 | Passivität..... | 21 |
| 1.4.6 | Einflussfaktoren..... | 22 |
| 1.5 | Korrosionsuntersuchungen von Dentallegierungen..... | 24 |
| 2 | PROBLEMSTELLUNG UND ZIELSETZUNG..... | 26 |
| 3 | MATERIAL UND METHODE..... | 27 |
| 3.1 | Auswahl der Legierungen..... | 27 |
| 3.2 | Auswahl des Elektrolyten..... | 31 |
| 3.3 | Statischer Immersionstest mit Elementanalyse im Massenspektrometer..... | 32 |
| 3.3.1 | Versuchsaufbau des statischen Immersionstests..... | 32 |
| 3.3.2 | Versuchsdurchführung des statischen Immersionstests..... | 34 |
| 3.3.3 | Auswertung der vom Massenspektrometer ermittelten Rohdaten | 35 |
| 3.4 | Elektrochemischer Test..... | 36 |
| 3.4.1 | Versuchsaufbau des elektrochemischen Tests..... | 36 |
| 3.4.2 | Versuchsdurchführung des elektrochemischen Tests..... | 38 |
| 3.5 | Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop..... | 40 |
| 3.5.1 | Aufnahmen vor und nach statischem Immersionstest..... | 40 |
| 3.5.2 | Aufnahmen nach elektrochemischem Test..... | 40 |

| | |
|---|------------|
| 3.5.3 EDX-Analyse nach statischem Immersionstest und elektrochemischem Test..... | 40 |
| 4 ERGEBNISSE..... | 42 |
| 4.1 Statischer Immersionstest..... | 42 |
| 4.1.1 Ergebnisse des statischen Immersionstests..... | 42 |
| 4.1.2 Statistische Auswertung der Ergebnisse des statischen Immersionstests..... | 52 |
| 4.2 Elektrochemischer Test..... | 57 |
| 4.2.1 Ergebnisse des elektrochemischen Tests – Ruhepotentiale der Legierungen..... | 57 |
| 4.2.2 Statistische Auswertung des elektrochemischen Tests – Ruhepotentiale..... | 59 |
| 4.2.3 Ergebnisse des elektrochemischen Tests – Auswertung der gemessenen Diagramme | 60 |
| 4.2.4 Ergebnisse des elektrochemischen Tests – Durchbruchpotentiale der Legierungen. . | 65 |
| 4.2.5 Statistische Auswertung des elektrochemischen Tests – Durchbruchpotentiale..... | 67 |
| 4.3 Ergebnisse der Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop..... | 68 |
| 4.3.1 Dokumentation von Oberflächenveränderungen im Rasterelektronenmikroskop vor Korrosion und nach statischem Immersionstest | 68 |
| 4.3.2 Dokumentation von Oberflächenveränderungen im Rasterelektronenmikroskop vor Korrosion und nach forcierter Korrosion im elektrochemischen Test..... | 70 |
| 4.3.3 Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenspektroskopie nach statischem Immersionstest und elektrochemischem Test..... | 80 |
| 5 DISKUSSION..... | 82 |
| 5.1 Kritik der Methodik..... | 82 |
| 5.1.1 Korrosionsuntersuchungen..... | 82 |
| 5.1.2 Diskussion der rasterelektronenmikroskopischen Oberflächenbetrachtung..... | 85 |
| 5.2 Diskussion der Ergebnisse im Vergleich mit bestehender Literatur..... | 86 |
| 5.2.1 Korrosionsuntersuchungen..... | 86 |
| 5.3 Klinische Schlussfolgerung | 92 |
| 6 ZUSAMMENFASSUNG..... | 93 |
| 7 LITERATURVERZEICHNIS..... | 95 |
| 8 DANKSAGUNG..... | 105 |

1 Einleitung und Literaturübersicht

1.1 Einführung in die Problematik

Edelmetallhaltige Legierungen finden in der Zahnmedizin vielfach Anwendung, so zum Beispiel in Form von Gußfüllungen, Teilkronen, Kronen oder Brücken. Auch finden sie häufig Verwendung in Form von Teleskopkronen, insbesondere zur Versorgung stark reduzierter Restgebisse [Becker, 1984; Diedrichs, 1990; Krämer und Weber, 1990; Stark, 1996]. Das heutige Angebot an Dentallegierungen ist sehr groß. Für den Behandler gilt, dass er ausreichende Kenntnis über die Materialeigenschaften der verwendeten Legierungen haben muss, um dem Patienten die bestmögliche Versorgung gewährleisten zu können.

Die Vielfalt der heute geläufigen Dentallegierungen erklärt sich aus den speziellen Anforderungen, die an die Materialien für Zahnersatz entsprechend ihrer jeweiligen Verwendung gestellt werden müssen. Edelmetallhaltige Dentallegierungen weisen gute werkstoffkundliche Eigenschaften auf und werden daher in großem Umfang eingesetzt. Gegenüber anderen anorganischen oder organischen Werkstoffen zeichnen sie sich durch eine höhere Festigkeit und Verschleißbeständigkeit aus. Außerdem sind sie durch Schmelzen und Gießen leicht in Form zu bringen. Sie können aus bis zu zehn oder mehr verschiedenen Legierungskomponenten bestehen. Dabei nimmt der prozentuale Anteil einer Komponente Einfluss auf die Materialeigenschaften [Eichner, 1988]. Reine Edelmetalle, wie zum Beispiel Gold, Platin, Palladium oder Silber, finden in der Zahnmedizin keine Anwendung aufgrund ihrer unzureichenden werkstoffkundlichen Eigenschaften. Der Einsatz dieser Metalle wird erst dadurch möglich, dass sie mit anderen Nichtedelmetallen gemischt werden [Bagusche, 2001].

Wirft man einen Blick zurück in die Vergangenheit, so wird man feststellen, dass Gold und Goldlegierungen schon seit Jahrtausenden im zahnärztlichen Bereich angewendet werden. Allerdings ist es erst um 1900 seit der Einführung des Wachs ausschmelz-Gießverfahrens möglich, individuell hergestellten Zahnersatz anzufertigen. In den 20er und 30er Jahren des letzten Jahrhunderts wurde die Aushärtbarkeit der damals verwendeten Platingolde entdeckt, was die Herstellung neuer Legierungen mit verbesserten Materialeigenschaften ermöglichte [Eichner, 1988].

In dieser Zeit wurde auch erstmalig in der deutschen Literatur durch *Häupel und Reichborn-Kjennerud* [1929] auf die Versorgung des Restgebisses mit einer Teleskopverankerung aufmerksam gemacht. In den folgenden Jahren fanden durch Schüler *Häupels* zahlreiche Untersuchungen

zur klinischen Anwendung von teleskopierendem Zahnersatz statt [Böttger, 1953; Böttger, 1969; Böttger, 1977; Böttger und Engelhardt, 1969; Böttger und Engelhardt, 1971; Böttger und Rosenbauer, 1978; Rehm, 1952; Rehm et al., 1962]. Da auch heutzutage besonders ältere Menschen nach wie vor viele Zähne verlieren, ist die Versorgung mit herausnehmbarem Zahnersatz immer noch notwendig [Micheelis, 2006] und die Verankerung der Prothese am Restgebiss über Teleskope eine klinisch bewährte Methode der Therapie [Eisenburger et al., 2000; Häupel 1959; Luthardt et al., 2000; Mock et al., 2005; Wenz et al., 2002]. Eine teleskopprothetische Versorgung ist in Abb. 1 zu sehen.



Abb. 1: Teleskopprothese mit Teleskopkronen an 33, 43 und 44. Im oberen Bildabschnitt ohne Suprakonstruktion, im unteren mit Suprakonstruktion.

An die heute verwendeten Dentallegierungen werden aus medizinischer und aus biologischer Sicht besonders hohe Anforderungen gestellt. Um eine ausreichende Beständigkeit des Werkstoffs zu gewährleisten, werden Korrosion und Korrosionsbeständigkeit in die Qualitätssicherung mit einbezogen [Tostmann, 2001]. Sie gewinnen besonders an Bedeutung, wenn man in Betracht zieht, dass das Korrosionsverhalten von Dentallegierungen in direktem Zusammenhang mit der Biokompatibilität steht [Klötzer, 1985; Marek, 1985]. Klinisch angewandte Dentalmaterialien müssen physikalisch-werkstoffkundlichen Anforderungen genügen und biologisch verträglich

sein [Schmalz, 1981; Stanford, 1986], da es durch die Korrosion dentaler Legierungen in der Mundhöhle nicht nur zur Zerstörung der Legierung kommt, sondern auch zur Beeinflussung der Biokompatibilität des Materials [Brune et al., 1983; Klötzer, 1985; Söremark, 1979]. Biologisch wirksam wird ein korrosiv aus einer Legierung freigesetztes Metallion entweder direkt oder durch Bildung von Metall-Protein- beziehungsweise Metall-Zell-Komplexverbindungen [Klötzer, 1985]. Um das gesundheitliche Risiko für Patienten soweit wie möglich zu minimieren, hat das Bundesinstitut für Arzneimittel und Medizinprodukte daher im August 1993 Empfehlungen für Zahnarzt, Zahntechniker und Patient zur Auswahl und Verwendung von Dentallegierungen herausgegeben. Die Empfehlungen wurden in der 7. Auflage des „Dental Vademekum“ des Deutschen Ärzte-Verlags gedruckt. Empfohlen wurde hier die Verwendung von Legierungen die bezüglich ihres Korrosionsverhaltens, ihrer lokalen und chemischen Toxizität, ihrer Allergenität, Mutagenität und Kanzerogenität ausreichend getestet wurden [Dental Vademekum, 2000].

Von 2002 bis 2006 wurde das Projekt „Korrosion und Verschleiß von Halteelementen für die zahnärztliche Prothetik“ an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität in Bonn durch das BONFOR-Programm (O-710) gefördert. Das BONFOR-Projekt lief 2006 aus, dennoch schließt sich die vorliegende Untersuchung insofern an dieses Projekt an, als das sie sich in einer *in-vitro*-Studie ebenfalls mit der experimentellen Simulation von Korrosion beschäftigt. In der vorliegenden Arbeit wurden materialtechnische Untersuchungen an zehn verschiedenen Goldlegierungen durchgeführt, deren Auswahl ebenfalls im Rahmen des BONFOR-Projektes erfolgte. Neun der Legierungen waren hochgoldhaltig, eine war goldreduziert. Sechs der Legierungen waren aufbrennfähig.

Untersucht wurde das Korrosionsverhalten dieser Legierungen, sowohl im statischen Immersionstest als auch im elektrochemischen Test. Im statischen Immersionstest wurde ein Korrosionsmedium gewonnen, dessen genaue Zusammensetzung im Massenspektrometer untersucht wurde. Zusätzlich zu diesen beiden Untersuchungen wurden die Probenkörper vor und nach Durchführung der Korrosionsversuche im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Ziel dieser Arbeit war es, mit den Ergebnissen dieser Studie Rückschlüsse auf die Bioverträglichkeit und die Anwendbarkeit zuzulassen und Hinweise für den klinischen Gebrauch zu geben.

1.2 Literaturübersicht

1.2.1 Dentallegierungen

Auf dem deutschen Markt sind viele Dentallegierungen erhältlich. Hierbei finden Gold-, Palladium- und Platinlegierungen seit langem Verwendung in der Zahnmedizin, zum Beispiel in Form von Teleskopkronen. Neben den hochedlen Dentallegierungen und edlen Dentallegierungen gibt es zusätzlich noch nichtedelmetallhaltige Legierungen (NEM), die aufgrund des steigenden Goldpreises in den letzten Jahren ebenfalls verstärkt Verwendung fanden [Berstein et al., 1992; Geurtsen, 1994]. Aus Tab. 1 ist die Unterteilung dentaler Legierungen in Abhängigkeit vom Edelmetallgehalt zu entnehmen.

| Legierungstyp | Edelmetallgehalt |
|-----------------------------------|--|
| Hochedle Legierungen | Edelmetallgehalt > 60 Gew-% , Goldgehalt > 40 Gew-% |
| Edle Legierungen | Edelmetallgehalt > 25 Gew-% |
| NichtEdelMetall-Legierungen (NEM) | Edelmetallgehalt < 25 Gew-% |

Tab. 1: Klassifikation der Zusammensetzung der Legierungen für dentale Restaurationen. Als edle Metalle gelten Gold (Au), Platin (Pt), Palladium (Pd), Iridium (Ir), Ruthenium (Ru) und Rhodium (Rh).

Im Laufe der Zeit wurden verschiedene Varianten der Dentallegierungen entwickelt. Dem lag zu Grunde, dass man zum einen Kosten senken wollte, zum anderen sollte ein mögliches Gesundheitsrisiko für Patient und Behandler gesenkt werden [Ardlin et al., 2005]. Auch sollten durch Veränderung der Legierungen bestimmte Eigenschaften erreicht werden. So sollte durch das Beilegieren bestimmter Metalle, wie zum Beispiel Eisen, Indium oder Zinn, eine Oxidschicht ausgebildet werden, die das Verblenden mit keramischer Masse ermöglicht [Anusavice, 2003]. Da einmal eingegliederte zahnärztliche Restaurationen viele Jahre im Mund des Patienten verbleiben, müssen sie neben ausreichendem Widerstand gegenüber mechanischen Belastungen ebenfalls suffiziente Beständigkeit gegenüber der korrosiven Umgebung in der Mundhöhle aufweisen. Von daher ist es unabdingbar, ausreichende Kenntnis über physikalische und mechanische Eigenschaften

ten sowie Biokompatibilität und Korrosionsbeständigkeit der verschiedenen Dentallegierungen zu besitzen [Manaranche und Hornberger, 2007]. Dentallegierungen können Zahnfleischschwellungen, Erytheme sowie lichenoiden Veränderungen hervorrufen [Izumi, 1982; Laeijndecker und van Joost, 1994]. Auch wenn der eigentliche Grund für eine solche Veränderung meist nicht das Material selbst ist [Schmalz und Garhammer, 2002], kann die Veränderung durch korrosiv freigesetzte Metallionen induziert werden [Manaranche und Hornberger, 2007].

NEM-Legierungen sind meist auf Eisen-, Cobalt- oder Nickelbasis. Im Hinblick auf die Korrosionsfestigkeit sind NEM-Legierungen jedoch stärker löslich als Edelmetall-Legierungen und daher nicht geeignet zur Herstellung von Doppelkronen. Sie fanden in dieser Arbeit daher keine weitere Berücksichtigung, ebenso wie edle Legierungen. Es wurden einzig hochedle Legierungen auf ihr Korrosionsverhalten hin untersucht.

1.3 Biokompatibilität

Unter Biokompatibilität versteht man die Verträglichkeit eines Werkstoffes gegenüber lebendem Gewebe. Bei fehlender Biokompatibilität kommt es demnach neben der beabsichtigten Hauptwirkung zusätzlich zu einer unerwünschten Nebenwirkung, die durch das Einwirken der eingegliederten Substanz hervorgerufen wird. Zahnärztliche Werkstoffe, die in die Mundhöhle eingebracht werden, sind Biomaterialien und damit Medizinprodukte. Sie unterliegen somit dem Medizinproduktegesetz [Medizinproduktegesetz, 2007] sowie der DIN EN 1641 [1996]. Diese Richtlinien sind die gesetzliche Grundlage für die Markteinführung und den kommerziellen Vertrieb von Medizinprodukten.

Die durch Korrosionsvorgänge aus zahnärztlichen Legierungen herausgelösten Bestandteile dürfen keine systemischen oder lokalen Schäden beim Patienten hervorrufen. Außerdem dürfen sie weder kanzerogen noch mutagen sein. Legierungen müssen gezielt auf das Verhalten jedes einzelnen Legierungsbestandteils hin untersucht werden. Gegenstand dieser Arbeit war daher, verschiedene hochedle Dentallegierungen bezüglich ihrer Korrosionseigenschaften zu untersuchen. Unter den gegebenen variierenden Einflüssen der Mundhöhle sind Korrosionserscheinungen eingegliedert dentaler Werkstoffe zu einem gewissen Grad unvermeidbar [Magnusson et al., 1982]. Allerdings sind hochedle Dentallegierungen korrosionsbeständiger als edle Legierungen [Schmalz, 1999].

1.3.1 Systemische Toxizität

Werden Ionen aus einer in der Mundhöhle befindlichen Dentallegierung freigesetzt, so können diese über verschiedene Wege in den Organismus gelangen. Zum einen können sie durch Verschlucken in den Gastrointestinaltrakt gelangen, zum anderen können sie über das Zahnfleisch oder andere orale Gewebe eintreten. Die biologische Antwort des Organismus hängt davon ab, welches Element freigesetzt wurde, in welchen Mengen es freigesetzt wurde und wie lange das Gewebe in Kontakt damit stand [Wataha et al., 1995]. In den Körper gelangte Metalle lagern sich entweder ab oder werden über Urin, Exkreme oder Lungen ausgeschieden. Dabei ist die Ausscheidungsrate für jedes Element unterschiedlich [Goyer, 1986; Hodgson und Levi, 1987].

Es wurden einige Untersuchungen durchgeführt, die belegen konnten, dass Kationen aus metallischen Restaurationen kurz nach dem Eingliedern systemisch verteilt werden. In einer Studie von *Begerow et al.* [1999] wurde die Ausscheidungsmenge von Platin, Palladium und Gold im Urin von drei nicht-beruflich exponierten Testpersonen vor und drei Monate nach Eingliedern einer hochedlen Dentallegierung untersucht. Zusätzlich wurde neben der *in-vivo*-Untersuchung noch eine *in-vitro*-Untersuchung der Legierungen mit Kunstspeichel- beziehungsweise Milchsäurelösung durchgeführt. Die Konzentration an Au, Pt und Pd wurde mittels Massenspektrometer (SF-ICP-MS) bestimmt. Unmittelbar nach dem Einsetzen stieg die Platinkonzentration um das 12-fache an, drei Monate später war sie immer noch um das 7-fache erhöht. Weder die Gold- noch die Palladiumausscheidung erhöhten sich signifikant nach Insertion. Die *in-vivo*-Ergebnisse wurden durch die *in-vitro*-Ergebnisse gestützt. *Bagusche* [2001] führte eine ähnliche Untersuchung durch, konzentrierte sich allerdings nur auf Platin. Im Rahmen dieser Studie kam man zu dem Ergebnis, dass die Probanden, die zu Beginn der Studie Zahnersatz aus Dentallegierungen trugen, eine um den Faktor 12 höhere mittlere Platinkonzentration im Urin aufwiesen als die Probanden, die zu Beginn noch keinen Zahnersatz trugen. Die Platinkonzentrationen stiegen unmittelbar nach Eingliederung des edelmetallhaltigen Zahnersatzes deutlich an, sanken dann wieder im weiteren Verlauf der Studie ab.

Wataha [2000] sah dagegen trotz der genannten Studie von *Begerow et al.* [1999] insgesamt nur wenig Belege dafür, dass die von Dentallegierung freigesetzten Elemente wesentlich zur Menge der systemisch verteilten Elemente beitragen. In der Regel ist die Menge der aus Dentallegierungen freigesetzten Ionen deutlich unter der täglich, zum Beispiel mit der Nahrung, aufgenommenen Menge. Die genauen Werte lassen sich aus Tab. 2 entnehmen.

| Element | Nahrungsaufnahme in µg/d | Quelle |
|----------------|---------------------------------|---------------|
| Platin | 1,44 | WHO |
| Palladium | 2 | WHO |
| Gold | < 7 | Brune |
| Silber | 25 | Brune |
| Zink | 14250 | Brune |
| Eisen | 23250 | Brune |
| Kupfer | 3110 | Brune |
| Nickel | 400 | Brune |
| Kobald | 250 | Brune |
| Chrom | 240 | Brune |
| Cadmium | 50 | Brune |
| Titan | 750 | Brune |
| Molybdän | 400 | Brune |

Tab. 2: Täglich aufgenommene Menge an Elementen in Mikrogramm pro Tag (µg/d), [Brune, 1986; WHO, 2000; WHO, 2002].

Im Gegensatz zu den oben erwähnten Studien haben Hao et al. [1989] beschrieben, es gäbe keine Informationen darüber, dass systemische Metallspiegel, durch das Eingliedern dentaler Kronen entstehen. Wataha [2000] führte an, dass es fraglich sei, ob die täglich mit der Nahrung aufgenommene Menge eine Bedeutung für die biologische Verträglichkeit hat.

1.3.2 Lokale Toxizität und Allergie

Allergische und toxische Reaktionen sind schwer voneinander zu unterscheiden. Meist ist es unmöglich zu bestimmen, ob eine Entzündung durch einen allergischen oder einen toxischen Mechanismus hervorgerufen wurde [Wataha, 2000]. Der grundlegende Unterschied ist, dass eine allergische Reaktion dosisunabhängig ist [Roitt et al., 1989], wohingegen eine toxische Reaktion von der Dosis abhängt [Goebeler et al., 1993; Wataha et al., 1996; Schmalz et al., 1998b]. Da es unmöglich ist, hier im klinischen Alltag eine Grenze zu ziehen, wird im folgenden Teil nicht zwischen beiden Reaktionen getrennt.

Allgemein scheint die Überempfindlichkeit gegenüber Dentalprodukten recht selten vorzukommen. *Forck* [1976] führte eine dermatologische Untersuchung an 35.550 Patienten durch. Davon wiesen nur 0,5% Beschwerden auf, die auf eine Überempfindlichkeit auf Dentallegierungen zurückzuführen waren. Um eine Reaktion hervorzurufen, muss ein Element aus einer Legierung freigesetzt werden. Das Metallion selbst ist dabei nicht allergen [Goyer, 1986; Roitt et al., 1989]. Erst die Fähigkeit, dass es sich an verschiedene Moleküle, wie Proteine, Kohlenhydrate oder Nucleinsäuren, binden kann und so einen Metallkomplex bildet, scheint die Gewebeantwort hervorzurufen [Basketter, 1995; Silvennoinen-Kasinen et al., 1997; Szepietowski, 1997].

Rechmann [1993; 1994] und *Rechmann et al.* [1994] konnten in verschiedenen Untersuchungen nachweisen, dass in der Nähe von gegossenen Metallrestaurationen metallische Bestandteile und Mikropartikel in der Plaque und im Zahnfleisch vorhanden waren.

Hao et al. [1989] führten Untersuchungen an Hunden durch, um die Aufnahme von Metallionen über das Zahnfleisch zu belegen. Den Versuchshunden wurden hierfür Kupfer-Zink-Kronen eingesetzt. Bei einer sich später anschließenden Untersuchung des Zahnfleisches wurde ein erhöhter Kupferspiegel im Gewebe festgestellt. *Garhammer et al.* [2003] untersuchte den Metallgehalt in oralem Gewebe, welches dauerhafte Entzündungszeichen oder Verfärbungen aufwies und sich in der Nähe einer metallenen Restauration befand. Außerdem untersuchte er bei jedem der 28 Probanden einen unveränderten Gewebeabschnitt, der sich nicht in Nähe einer Restauration befand. Die Zusammensetzung der eingegliederten Legierung wurde untersucht und mit den Legierungsbestandteilen im Gewebe verglichen. Die Gewebeanalyse fand dabei mittels Atomabsorptionsspektrometrie statt. Die Legierung wurde mit energiedispersiver Röntgenanalyse untersucht. In 84 % der Fälle kam mindestens eins der Elemente Au, Ag, Cu oder Pd in der Legierung vor, und herrschte auch im veränderten Gewebe vor. In den gesunden Gewebeabschnitten ließen sich kei-

ne erhöhten Konzentrationen feststellen. In verschiedenen Studien befasste man sich außerdem damit, das allergene Potential verschiedener Elemente zu bestimmen. *Kansu und Aydin* [1996] führten an 60 Probanden einen Epikutantest („Patch test“) durch. Die Probanden wurden Nickelsulfat, Silber- und Kobaltnitrat, Kaliumchlorat, Kupfersulfat sowie Palladium-, Platin- und Goldchlorid ausgesetzt. Nickelsulfat rief hier die heftigsten Hautreaktionen hervor, gefolgt von Kaliumchlorat, Kobaltnitrat, Silbernitrat, Kupfersulfat, Palladiumchlorid und Platinchlorid. Goldchlorid wies das schwächste allergene Potential auf. *Namikoshi et al.* [1990] führte ebenfalls einen Epikutantest durch. Er untersuchte 95 Probanden, von denen 18 % allergisch reagierten. 10,5 % reagierten auf Quecksilber, 2,1 % auf Kupfer und 1,1 % reagierten auf Nickel, Kobalt, Zinn, Gold oder Zink. Bei der Hälfte der Probanden, die allergisch reagierten, war es vorher bereits schon einmal durch Metallkontakt zur Dermatitis gekommen.

Schaffran et al. [1999] untersuchten Patienten mit Epikutantest auf Gold-, Nickel- und Palladiumempfindlichkeit. Es wurden zwei Gruppen untersucht, wovon die eine Goldlegierungen im Mund hatte, die andere nicht. Aus der Goldgruppe reagierten 33,8 % auf Gold, aus der Nicht-Goldgruppe nur 10,8 %. Von denen, die eine positive Reaktion auf Gold aufwiesen, reagierten 38,7 % auch auf Nickel positiv. Von der Goldgruppe reagierten 25,4 % nur auf Nickel positiv und 16,9 % aus der Nicht-Goldgruppe. Interessanterweise reagierten 65,5 % mit einer Nickelreaktion auch auf Palladium, umgekehrt betrug es 86,4 %. *Gawkroder et al.* [2000] kamen in ihren Studien zu ähnlichen Ergebnissen. Nickelallergiker reagierten hier zu 34 % auf Palladium sensibel und zu 10 % auf Gold. Insbesondere bei Palladium liegt aufgrund dieser Studien der Verdacht einer möglichen Kreuzallergie zu Nickel nahe.

Laeijendecker und van Joost [1994] untersuchten, ob Gold Veränderungen wie Lichen, Schmerzen oder Schwellungen hervorrufen kann. Ihre Studie hat gezeigt, dass durch dauerhaftes Entfernen von Gold aus dem Mund einige Patienten geheilt werden konnten, so dass eine Unverträglichkeit auf Gold nicht ausgeschlossen werden durfte. Laut *Wataha* [2000] ist die Inzidenz der Goldunverträglichkeit als gering zu erachten, da nur geringe Mengen freigesetzt werden und die Goldionen auch nur schlecht mit dem Gewebe interagieren können.

1.4 Grundlagen der Korrosion

1.4.1 Definition

Unter Korrosion versteht man, dass es durch Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung zu einer irreversiblen Veränderung der Oberfläche des Werkstoffes kommt, entweder durch chemische oder durch elektrochemische Vorgänge. Korrosionsvorgänge können so zu einer Veränderung der Materialeigenschaften und der biologischen Verträglichkeit führen [DIN/ISO 10271, 2001]. Soweit nicht anders angegeben, sind die folgenden Angaben aus *Bergmann* [2008] entnommen.

1.4.2 Mechanismen der Korrosion

Laut *Weißbach* [1998] kann zwischen metallphysikalischer, chemischer und elektrochemischer Korrosion unterschieden werden. Die metallphysikalische Reaktion ist sehr selten und spielt für Dentallegierungen keine Rolle. Hierunter versteht man den Angriff durch Flüssigmetalle über Legierungsbildung. Die chemische Korrosion findet zwischen Metall und reaktionsfähigen Gasen, wie zum Beispiel Luftsauerstoff, statt. Hierbei wächst das Korrosionsprodukt in Schichten auf dem Grundmetall auf. Diese Schichten sind in der Regel durchlässig, so dass sie durch Diffusion weiter wachsen.

Bei dentalen Legierungen spielt die elektrochemische Korrosion die wichtigste Rolle. Das Korrosionselement selbst besteht aus einer anodischen und einer kathodischen Fläche, die vom selben Elektrolyten benetzt werden und elektronenleitend miteinander verbunden sind [Speckhardt und Gugau, 2001]. Der flüssige Elektrolyt, also das angreifende Medium, ist in Ionen dissoziiert und selbst zur Aufnahme von Ionen des korrodierenden Metalls befähigt [Hornbogen und Warlimont, 2001].

Der in der Mundhöhle befindliche Speichel mit seinen enthaltenen Ionen stellt genau einen derartigen Elektrolyten dar und ermöglicht so die elektrochemische Reaktion.

1.4.3 Grundlagen der elektrolytischen Korrosion

Ein Korrosionssystem besteht aus einer Elektrode und einem Elektrolyt. Bezogen auf die Mundhöhle fungiert die Dentallegierung als Elektrode und der Speichel als Elektrolyt. Die elektrolytische Auflösung von Metallen ist schematisch in Abb. 2 dargestellt.

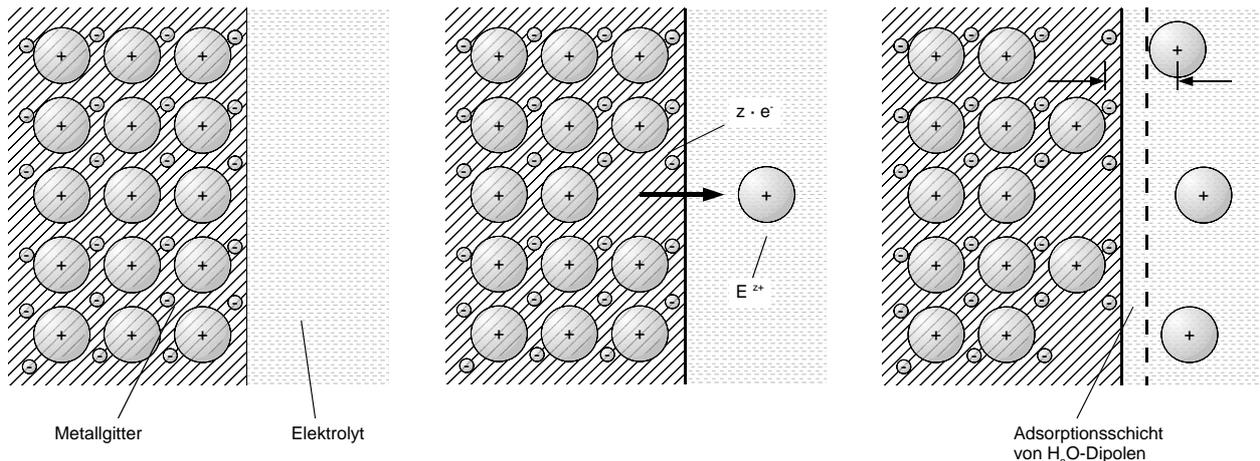


Abb. 2: Der elektrolytische Lösungsvorgang bei Metallen. Links: Das Metall wird in einen Elektrolyten eingetaucht (Ungleichgewicht). Mitte: Es kommt zum elektrolytischen Lösen von Metallionen E^{z+} . Rechts: Phasengrenze Metall/Elektrolyt mit Potentialdifferenz (Gleichgewicht).

Nachdem das Metall in den Elektrolyt eingebracht wurde, verliert das Metallgitter seine elektrische Neutralität. An der Grenzfläche zwischen Metall und Elektrolyt gehen Ionen des Metalls, zum einen aufgrund ihrer eigenen thermischen Bewegung, zum anderen aufgrund der starken Lösungskraft des wässrigen Elektrolyten, in Lösung über. In Abhängigkeit von der Wertigkeit der positiven Metallionen bleiben daraufhin im Metallgitter negativ geladene Elektronen zurück. Die elektrische Neutralität des Gitters wird so durch einen Überschuss an negativen Ladungen gestört. Der eine Teil der gelösten positiv geladenen Metallionen wird mit Anionen des Elektrolyten in ionische Verbindungen überführt, der andere Teil ordnet sich in der Nähe der jetzt negativ geladenen Metalloberfläche an. Mit fortschreitendem Lösungsdruck entsteht an der Grenzfläche Metall/Elektrolyt so eine Doppelschicht ungleicher Ladungen mit einer Potentialdifferenz. Diese Spannungsdifferenz fördert wiederum die Rückreaktion der Abscheidung von Metallen aus dem Elektrolyten an der Metalloberfläche und deren Einbau in das Metallgitter. So stellt sich ein für jedes Metall charakteristisches Gleichgewichtspotential ein. Die Zahl der in Lösung gehenden und der sich wieder abscheidenden Ionen ist hier gleich groß. Dieses Lösungspotential ist ein

Maß für die chemische Beständigkeit eines Metallgitters. Um es zu messen ist eine Bezugs- elektrode nötig. Dadurch wird eine Einordnung in die elektrochemische Spannungsreihe ermöglicht.

1.4.4 Erscheinungsformen der Korrosion

In der Mundhöhle kann man verschiedene Korrosionsarten unterscheiden [Schatt und Worch, 2003]. Sie sind aus Abb. 3 zu entnehmen. Grundsätzlich wird zwischen einem gleichmäßig abtragenden und einem lokalisiert stattfindenden Korrosionsangriff unterschieden. Bei der gleichmäßigen Korrosion kommt es zu einem ebenmäßigen Materialabtrag, bei dem die Materialdicke überall annähernd gleich abgetragen wird. Mit Hilfe der mittleren Korrosionsgeschwindigkeit kann durch eine Prüfung der Korrosionsverlust quantitativ angegeben werden [Bergmann, 2008].

Von lokalisierter Korrosion spricht man, wenn die Korrosion auf bestimmte Stellen konzentriert ist. Es werden Kontaktkorrosion, selektive Korrosion, interkristalline Korrosion, transkristalline Risse, Spaltkorrosion und Lochfraßkorrosion unterschieden. Zur Kontaktkorrosion kommt es, wenn zwei miteinander leitend verbundene Metalle mit unterschiedlichem Lösungspotential über einen Elektrolyten ein Korrosionselement bilden. Das unedlere im Elektrolyten gelöste Metall scheidet sich an der Anode ab, das edlere an der Kathode. Das anodische Material geht mit einer höheren Geschwindigkeit in Lösung als das kathodische, welches weniger beziehungsweise gar nicht korrodiert. Das Ausmaß der Korrosion ist durch verschiedene Parameter beeinflussbar, wie zum Beispiel den Polarisationswiderstand oder die elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten.

Unter selektiver Korrosion versteht man das Herauslösen bestimmter Legierungsbestandteile. Der edlere Legierungsbestandteil bleibt meist als poröses Skelett zurück. Das eigentliche Ausmaß der Korrosion ist oft nicht gut zu erkennen, da die Poren des Skelettes mit Korrosionsprodukten angefüllt sind. Allerdings resultieren Folgen wie Festigkeitsverlust und Dichtigkeitsverlust. Die selektive Korrosion tritt nicht nur an mehrphasigen sondern auch an einphasigen Legierungen auf.

Sonderformen der selektiven Korrosion stellen die interkristallinen Korrosionsrisse und die transkristallinen Korrosionsrisse dar. Interkristalline Risse entstehen, weil entweder die höhere Energie der Korngrenzen die Auflösung fördert oder, weil durch inhomogenen Gefügebau die Kornränder aufgelöst werden. Transkristalline Risse laufen entlang der Gleitebenen, auf denen sich infolge plastischer Verformungen ein höherer Energiezustand eingestellt hat [Bargel und Schulze, 2004].

Unter Spaltkorrosion versteht man einen in engen Spalten verstärkt auftretenden Korrosionsangriff. Im Spalt befindet sich zwar Elektrolytflüssigkeit, allerdings findet kein ständiger Austausch statt, so dass stagnierende Verhältnisse vorherrschen. Es resultiert eine Sauerstoffverarmung sowie eine gravierende Veränderung der Elektrolytzusammensetzung mit Abfall des pH-Wertes.

Unter Lochfraß versteht man lochartige Korrosionsmulden. Er entsteht, wenn es nur an einzelnen Stellen der Metalloberfläche zum Korrosionsangriff kommt. Lochfraßkorrosion ist relativ häufig und tritt dann auf, wenn ein Metall von einer Schutzschicht überzogen ist und diese Schutzschicht einzelne, von einander isolierte, korrosionsaktive Stellen aufweist oder wenn solche Stellen durch Kontakt mit dem Elektrolyten erzeugt werden.

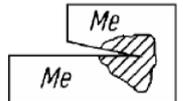
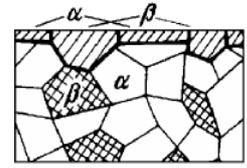
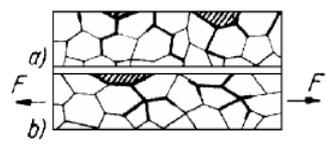
| Angriffsform | | Schema |
|-----------------------------|--|---|
| gleichmäßiger Flächenabtrag | Flächenkorrosion $\Delta h =$ Dickenverlust |  |
| ungleichmäßiger Abtrag | Lochfraß Örtliche Vertiefungen bei praktisch nicht angegriffener Umgebung |  |
| | Kontaktkorrosion Bevorzugter Angriff des unedleren 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. 3: Die wichtigsten Erscheinungsformen der Korrosion bei Metallen [nach Schatt und Worch, 1996]. Dargestellt sind die verschiedenen Angriffsformen der Korrosion. Zum einen der gleichmäßige Flächenabtrag als auch der ungleichmäßige Abtrag. Der gleichmäßige Flächenabtrag tritt nur in Form der Flächenkorrosion in Erscheinung, wohingegen der ungleichmäßige Abtrag viele Erscheinungsformen hat. Zu nennen sind hier Lochfraß, Kontaktkorrosion, Spaltkorrosion, selektive Korrosion, interkristalline Korrosion sowie transkristalline Korrosion.

1.4.5 Passivität

Einige Metalle mit unedlem Standardpotential sind besonders korrosionsbeständig, so zum Beispiel Fe, Al, Ti, Cr, Ni und Zn. Sowohl diese Metalle als auch ihren Legierungen ist gemein, dass sie in bestimmten Angriffsmedien eine Schutzschicht aus Reaktionsprodukten an der Oberfläche bilden, welche zur Verlangsamung des Korrosionsvorgangs bis hin zur Korrosionsbeständigkeit führen kann. Diese dünne, aber dichte Schicht ist vorwiegend oxidischer Zusammensetzung und wird als Passivierungsschicht bezeichnet. Passive Metalle weisen eine gute Beständigkeit gegen einen gleichmäßig abtragenden Korrosionsangriff auf, sind aber unter bestimmten Bedingungen anfällig für lokalisierte Korrosionsformen.

Zur Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens von Korrosionssystemen haben sich Stromdichte-Potential-Kurven bewährt. Hier wird das Lösungs- beziehungsweise Abscheidungsverhalten von Korrosionselementen in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential ermittelt. Eine solche Kurve ist in Abb. 4 zu sehen. Die anodische Stromdichte nimmt zunächst wie bei einem nicht passivierbaren Metall stark zu. Nach Erreichen des Höchstwertes i_{\max} fällt das Potential mit Aufbau einer Passivschicht auf die niedrige Korrosionsstromstärke i_p im passiven Bereich ab. Wird das Durchbruchpotential erreicht, kommt es zum Aufbrechen der Schutzschicht und die Stromdichte kann erneut ansteigen. Je höher das Durchbruchpotential und je eher sich eine Passivschicht ausbildet, desto korrosionsbeständiger ist das Metall.

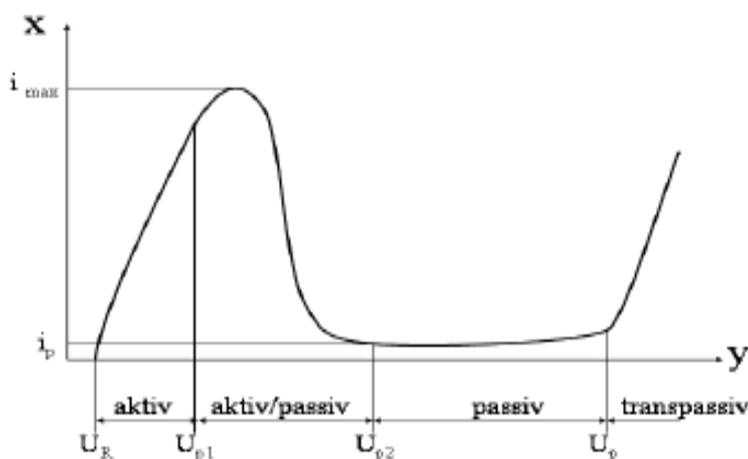


Abb. 4: Anodische Stromdichte-Potential-Kurve eines passivierbaren Metalls [Schatt und Worch, 2003], auf der x-Achse ist die Stromdichte I aufgetragen, auf der y-Achse das Potential U . U_R ist das Ruhepotential, U_{p1} , U_{p2} und U_p sind Werte des Passivierungspotentials, i_{\max} ist der Maximalwert der Stromdichte und i_p ist die Passivstromdichte.

1.4.6 Einflussfaktoren

Das korrosive Medium und seine Wirkung auf metallische Werkstoffe werden durch verschiedene Faktoren beeinflusst. Dabei nimmt der pH-Wert des Elektrolyten entscheidenden Einfluss auf das Korrosionsverhalten. So korrodiert Eisen zum Beispiel im stark sauren Bereich, während es im stark alkalischen Bereich durch Bildung einer stabilen Oxidschicht passiviert wird. Dieses Beispiel kann auch auf andere Elemente übertragen werden, wobei hier natürlich je nach Element Variationen vorliegen. Bezüglich des Säureangriffs muss zwischen reduzierenden und oxidierenden Säuren unterschieden werden. Zu den reduzierenden Säuren zählen neben den in Nahrungsmitteln enthaltenen Säuren (zum Beispiel Essigsäure, Zitronensäure etc.) auch die Säuren, die von Mikroorganismen der Plaque im Mund erzeugt werden (zum Beispiel Laktat, Propionat oder Butyrat). Ein Angriff solcher Säuren läuft meist ohne Ausbildung einer Passivierungsschicht ab, es sei denn, der angegriffene Werkstoff ist durch ein entsprechend edles Potenzial gegenüber diesen Säuren beständig. Werkstoffe mit edlen Potenzialen korrodieren dafür eher in oxidierenden Säuren, wie zum Beispiel Phosphorsäure (in verschiedenen Limonaden) oder Kohlensäure (Mineralwasser).

Eine weitere wichtiger Faktor, der die Korrosion beeinflusst, ist der Sauerstoffgehalt. Sauerstoff wirkt an der Kathode als Oxidationsmittel. Er nimmt gleich doppelt Einfluss auf die Korrosion. Zum einen gewinnt durch ihn der Elektrolyt beachtlich an Korrosivität, zum anderen werden durch ihn meist unlösliche Korrosionsprodukte erzeugt, die korrosionshemmend oder sogar passivierend wirken können. Der Verlauf der Korrosionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt unterscheidet sich, je nachdem ob es sich um ein nichtpassivierendes oder ein passivierendes Metall handelt. Bei nichtpassivierenden Metallen nimmt die Korrosionsgeschwindigkeit mit zunehmenden Sauerstoffgehalt zu, bei passivierenden Metallen nimmt sie dagegen ab. Sie benötigen zum Erhalt ihrer Passivierungsschicht sogar Sauerstoff. Solange die Passivschicht allerdings noch nicht ausreichend stabilisiert ist, kommt es bei Anwesenheit spezieller Anionen zur Lochfraßkorrosion (Abb. 5).

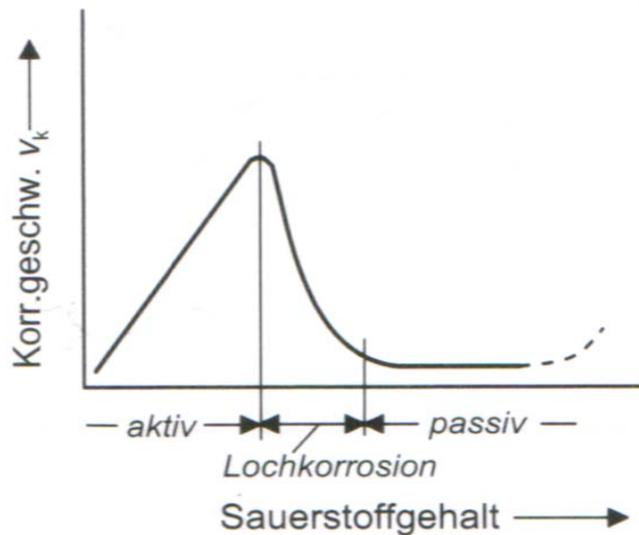


Abb. 5: Einfluss des Sauerstoffgehalts auf die Korrosionsgeschwindigkeit V_k bei einem passivierenden Metall.

Die Temperatur ist ein weiterer Einflussfaktor. Je höher sie ist, desto schneller steigt die Korrosionsgeschwindigkeit an. Da sie aber in der Mundhöhle nahezu konstant bei 37°C liegt, spielt dieser Faktor für die vorliegende Untersuchung keine Rolle.

Der Bewegungszustand des Elektrolyten wirkt sich ebenfalls auf das Korrosionsverhalten eines Metalls aus. Eine verstärkte Bewegung des Elektrolyten wirkt lokalisierter Korrosion entgegen, erhöht aber bei nichtpassiven Metallen die abtragende Korrosion durch verstärkte Sauerstoffzufuhr. Die Speichelfließrate unterscheidet sich zwar von Individuum zu Individuum, trotzdem sollte in der Mundhöhle davon ausgegangen werden, dass der Elektrolyt in der Regel nicht stagniert. Zuletzt ist noch der Salzgehalt des Elektrolyten als Einflussfaktor zu nennen. Gelöste Salze heben die Elektrolytleitfähigkeit an und erhöhen so die Korrosionsgeschwindigkeit. So wird das Zusammenwirken weiter voneinander entfernter Kathoden (zum Beispiel Goldlegierung) und Anoden (zum Beispiel Amalgame) ermöglicht. Da mit steigendem Salzgehalt allerdings die Sauerstofflöslichkeit abnimmt, kommt es bei höheren Salzgehalten wieder zur Abnahme der Korrosionsgeschwindigkeit.

1.5 Korrosionsuntersuchungen von Dentallegierungen

In früheren Studien wurden bereits Untersuchungen zum Korrosionsverhalten von Dentallegierungen durchgeführt. Die internationalen Standards zu Korrosionsuntersuchungen dentaler Werkstoffe sind in der *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. *Manaranche und Hornberger* [2006] führten eine Messung zum Korrosionsverhalten verschiedener Dentallegierungen sowie reiner Metalle nach DIN/ISO 10271 durch. Die Autoren kamen zu dem Ergebnis, dass Legierungen auf Palladium-Basis beziehungsweise Gold-Platin-Palladium Legierungen sowohl der elektrochemischen als auch der chemischen Korrosion den größten Widerstand entgegensezten. Sie waren sogar resistenter als reines Gold.

Ardlin et al. [2003] führten einen statischen Immersionstest und einen Irritationstest durch. Getestet wurden hier eine Eisen-, eine Titan-, zwei Kobalt- und eine Goldlegierung sowie reines Titan. Die eine Hälfte der Proben der Legierungen und des Titans wurden hitzebehandelt, die anderen nicht, und anschließend einem statischen Immersionstest unterzogen. Dabei wurde festgestellt, dass die oxidierte Goldlegierung und eine Kobaltlegierung, die nicht hitzebehandelt wurde, die meisten Metallionen an die Elektrolytlösung abgaben. Das Irritationspotential der im Elektrolyt gefundenen Ionen wurde mittels HET-CAM Verfahren geprüft. Es wurde lediglich für Cu^{2+} ein geringeres Irritationspotential ausgemacht.

Ebenfalls nachgegangen wurde der Frage, welche Rolle der Edelmetallcharakter goldbasierter Dentallegierungen für die Korrosion spielt. *Corso et al.* [1985] untersuchten hierfür sowohl drei kommerzielle goldbasierte Dentallegierungen als auch drei verschiedene Au-Ag-Cu-Dreistofflegierungen mit variierendem Silber- und Kupferanteil bei konstantem Goldanteil. Das Korrosionsverhalten wurde mit einer elektrochemischen Zelle bestimmt. Reines Gold wies die höchste Korrosionsfestigkeit auf. Die Dreistofflegierungen waren umso korrosiver, je höher der Kupferanteil war.

In einer weiteren Untersuchung von *German et al.* [1985], war bereits festgestellt worden, dass in homogenen einphasigen Legierungen die Korrosion direkt mit dem Edelmetallcharakter der Legierung korreliert. In zweiphasigen Legierungen hatten sowohl der Edelmetallcharakter als auch die Mikrostruktur Einfluss auf das Korrosionsverhalten.

Schmalz et al. [1998a] gaben an, dass das biologische Testen eines Korrosionsmediums problematisch ist, da der physiologische pH-Wert mit dem im Test simulierten pH-Wert oft nicht übereinstimmt. Um diesem Problem beizukommen, wurde der Korrosionsprozess vom biologischen Test getrennt. So wurde von verschiedenen Dentallegierungen erst ein Korrosionsmedium gewonnen, das anschließend im ICP-AES chemisch analysiert wurde. Entsprechend der Analyse wurden Salzlösungen vorbereitet, die entweder ein Kation oder verschiedene Kombinationen von zwei metallenen Kationen enthielten. Anschließend wurde die Zytotoxizität dieser ionischen Salzlösungen als auch die des reinen Korrosionsmediums bestimmt. Das reine Korrosionsmedium stellte sich in Mäusefibroblasten als nicht giftig dar. In Form von Chlorid- oder Sulfatsalzen war allerdings eine schwache Zytotoxizität feststellbar.

Brugirard et al. [1973] untersuchten den Einfluß von Legierungsbestandteilen auf eine Goldlegierung mit elektrochemischen Tests. Zink und Cadmiumlegierungen waren am wenigsten korrosionsbeständig, Kupfer war etwas stabiler. Die besten Werte erzielten die Goldlegierungen, Platin- und Palladiumlegierungen verhielten sich ähnlich wie Gold.

2 Problemstellung und Zielsetzung

Die in dieser Studie untersuchten Goldlegierungen finden in der zahnärztlichen Praxis häufig Anwendung, zum einen in Form von Kronen oder Brücken, zum anderen in Form von komplizierten Verankerungselementen wie zum Beispiel Teleskopkronen. Die Teleskopkrone stellt sowohl aus Sicht des Behandlers als auch aus Sicht des Zahntechnikers eine hohe Anforderung dar [Minagi, 1999]. Das schlägt sich in einer relativ hohen finanziellen Belastung für den Patienten nieder. Von daher wird von Seiten des Patienten eine ausreichend lange Lebensdauer des Zahnersatzes erwartet. Die 90 %-ige beziehungsweise die 50%-ige Überlebenswahrscheinlichkeit liegt bei 6,4 beziehungsweise 9,3 Jahren [Rehmann et al., 2006].

Aufgrund der langen Verweildauer im Mund und den hohen Materialanforderungen ist es wichtig, die Dentallegierungen als Teil der Teleskopprothese auf ihre materialtechnischen Eigenschaften hin zu untersuchen. Hierbei sollte insbesondere das Korrosionsverhalten *in-vitro* geprüft werden. Grund hierfür ist, dass es durch Korrosion zu einer irreversiblen Veränderung der Oberfläche der Legierung kommen kann, die eventuell schlechtere Materialeigenschaften und eine veränderte biologische Verträglichkeit zur Folge hat.

Ziel der vorliegenden Untersuchung war daher, die verschiedenen Legierungen auf ihre Korrosionsbeständigkeit zu untersuchen und Ähnlichkeiten sowie Unterschiede zwischen den einzelnen Legierungen auszumachen. Die Legierungen unterschieden sich in verschiedenen Punkten. So waren zum Beispiel neun der verwendeten Legierungen hochgoldhaltig, eine war goldreduziert. Des Weiteren unterschieden sich die Legierungen in ihrer Zusammensetzung (vergleiche Tab. 2) und ihrer Aufbrennfähigkeit. Es stellten sich demnach folgende Fragen:

- Welchen Einfluss nehmen die verschiedenen Materialzusammensetzungen der Goldlegierungen auf ihr Korrosionsverhalten?
- Welche Ionen werden in welcher Menge freigesetzt?
- Gibt es deutliche Unterschiede zwischen den Legierungen in der Ionenabgabe oder weisen sie Ähnlichkeiten auf?

3 Material und Methode

3.1 Auswahl der Legierungen

Für die Fertigung von Zahnersatz werden in großem Umfang metallische Werkstoffe verwendet, auf die wegen ihrer guten mechanischen Belastbarkeit oft nicht verzichtet werden kann. Für zahnärztliche Anwendungen werden neben keramischen Versorgungsmöglichkeiten praktisch ausschließlich Legierungen genutzt. Zahnärztliche Legierungen werden nach ihrem Hauptbestandteil in Edelmetalllegierungen, die Gold, Palladium oder beides enthalten, und in Nichtedelmetalllegierungen mit zum Beispiel Kobalt oder Nickel unterteilt.

Legierungen im Mund korrodieren und setzen deshalb Legierungsbestandteile frei. Die dabei freiwerdenden Bestandteile können lokaltoxisch wirken oder Allergien auslösen. Dentallegierungen müssen daher eine hohe Korrosionsfestigkeit besitzen, die bei den Edelmetalllegierungen auf der Beständigkeit der edlen, und damit korrosionsfesten Hauptkomponente besteht.

Aus medizinischer und biologischer Sicht werden an Dentallegierungen aus den oben genannten Gründen besonders hohe Anforderungen gestellt, die im hohen Maße von hochgoldhaltigen Dentallegierungen erfüllt werden. Dentallegierungen unterliegen dem Medizinproduktegesetz und der DIN EN 1641 [1996], sind aber nicht zulassungspflichtig. Daraus resultiert, dass es ein nahezu unüberschaubares Angebot an Dentallegierungen auf dem Markt gibt, was die Auswahl für den behandelnden Zahnarzt stark erschwert.

Aus diesem Grund wurde von den beteiligten Zahnmedizinern des BONFOR-Projektes „Verschleiß und Korrosion von Halteelementen in der zahnärztlichen Prothetik“, in dessen Rahmen diese Arbeit entstand, ein Anforderungskatalog aufgestellt, der helfen sollte, die Auswahl der Legierungen sinnvoll einzuschränken. Dabei wurden allgemeine, biologische, funktionelle und klinische Eigenschaften der Legierungen mit in Betracht gezogen. Alle Kriterien, die eine in die Untersuchungen aufgenommene Legierung erfüllen sollte, sind im folgenden aufgelistet.

Allgemeine Kriterien zur Legierungsauswahl:

- Die Legierung erfüllt die Vorgaben des Medizinproduktegesetzes.
- Der Hersteller empfiehlt die Legierung (unter anderem) zur Herstellung von Teleskopkronen.
- Möglichst lange Präsenz des Herstellers auf dem Dentalmarkt um eine langfristige Verfügbarkeit der Legierung zu gewährleisten.
- Die Legierung kann sowohl für die Herstellung der Patrize als auch der Matrize verwendet werden.
- Die Legierung weist eine gelbe beziehungsweise goldene Farbe auf.

Biologische Kriterien der Legierungsauswahl:

- Die Legierung enthält nicht mehr als sieben verschiedene Bestandteile.
- Die Legierung weist eine hohe Korrosionsresistenz und eine hohe Löslichkeitsgrenze auf.
- Die Legierung ist frei von potentiell bedenklichen Beimischungen, wie zum Beispiel Cadmium (Cd), Kobalt (Co), Gallium (Ga), Beryllium (Be), Blei (Pb), Nickel (Ni) und Vanadium (V).
- Die Legierung enthält möglichst wenig Indium (In), Eisen (Fe) und Kupfer (Cu).
- Die Legierung ist weder goldreduziert, noch eine Palladium-Kupfer- oder eine Nickel-Basis-Legierung.
- Die Legierung ist hochgoldhaltig, das heißt der Anteil von Gold und Platin liegt über 75 Gewichtsprozent.

Funktionelle und klinische Kriterien zur Legierungsauswahl:

- Die Legierung ist nach DIN EN ISO1562 [2004] vom Härtetyp IV.
- Nach dem Gießen weist die Legierung eine hohe Härte auf (Vickershärte > 200 MPa).
- Die Duktilität ist hoch (0,2% Dehngrenze > 500 MPa).
- Der Elastizitätsmodul ist hoch (E-Modul > 100 GPa).
- Das Indikationsspektrum der Legierung ist breit, dadurch soll vermieden werden, dass das Korrosionspotential durch eine unnötige Vielzahl der im Mund eines Patienten verwendeten verschiedenen Legierungen erhöht wird.

Anhand dieser Kriterien wurden zehn verschiedene Legierungen ausgewählt, wobei einzelne Legierungen davon nicht alle Kriterien erfüllten. Die Legierung Degudent H der Firma Degudent, die bereits ausgiebig an der Bonner Universitätszahnklinik verwendet wird, wurde trotz der weißen Farbe in die Untersuchung mit einbezogen. Die Gold- und Platinbeimischung bei Allround 55 LF aus dem Hause ZL-Microdent liegt deutlich unter den geforderten 75 %, da hier Silber statt Platin beigegeben wurde. Insgesamt liegt der Edelmetallgehalt der Legierung aber bei 86,9 %. Bei Neocast III (Cendres & Métaux), Pontor MPF (Metalor) und Benchmark III (ZL-Microdent) war der Kupferanteil jeweils recht hoch, dies wurde trotzdem toleriert, da die Korrosionsfestigkeit und Toxizität der Legierungen der Norm entsprachen [Keilig, 2007]

Die Probenkörper wurden aus den hochedelmetallhaltigen Legierungen Neocast III (Cendres & Métaux), Estetico Avenir* (Cendres & Métaux), Degudent H* (Degudent), Degudent LTG* (Degudent), Degunorm* (Degudent), Pontor MPF (Metalor), Bio Portadur (Wieland), AGC Spezial* (Wieland) und Benchmark III (ZL-Microdent) hergestellt. Bei Allround 55 LF* (ZL-Microdent) handelte es sich um eine goldreduzierte Legierung. Die mit * gekennzeichneten Legierungen sind aufbrennfähig. Aus den nachfolgenden Tabellen sind Legierung, Hersteller und Legierungszusammensetzung (Tab. 3) sowie physikalische Eigenschaften der Legierungen zu entnehmen (Tab. 4).

| Hersteller | Legierung | Zusammensetzung | | | | | | | | | | | |
|------------------|------------------|-----------------|------|-----|------|------|------|-----|-----|------|-----|-----|-----|
| | | Au | Pt | Pd | Ir | Ag | Zn | Sn | Fe | Cu | Rh | In | Ta |
| Cendres & Métaux | Neocast III | 71,6 | 3,75 | | 0,05 | 12,7 | 1,1 | | | 10,8 | | | |
| Cendres & Métaux | Esteticor Avenir | 84 | 10,9 | 2,4 | 0,1 | 0,2 | 2,2 | | 0,2 | | | | |
| Degudent | Degudent H | 84,4 | 8 | 5 | | | | | | | | 2,5 | 0,1 |
| Degudent | Degunorm | 73,8 | 9 | | 0,1 | 9,2 | 2 | | | 4,4 | | 1,5 | |
| Degudent | Degudent LTG | 73,1 | 1,5 | 5,8 | 0,1 | 16,8 | 3 | 0,5 | | | | | |
| Metalor | Pontor MPF | 72 | 3,6 | | | 13,7 | 0,9 | | | 9,8 | | | |
| Wieland | Bio Portadur | 85,3 | 10 | | | | 3 | | | | 0,7 | 0,1 | |
| Wieland | AGC Special | 85,8 | 11,4 | | | | 1,5 | | 0,4 | | 0,5 | 0,3 | |
| ZL - Microdent | Allround 55 LF | 55,9 | | 8,5 | 0,1 | 31 | 1,6 | | | | 0,1 | 2,8 | |
| ZL - Microdent | Benchmark III | 74 | 4 | | 0,01 | 10,7 | 0,58 | | | 10,7 | | | |

Tab. 3: Elementzusammensetzung der Legierungen. Alle Angaben in Gewichtsprozent.

| Hersteller | Legierung | Dichte (g / cm ³) | Vorwärmtemp. (°C) | Gießtemp. (°C) | Aufbreitfähig | Härte HV 5 HA | Härte HV 5 NG | E – Modul (GPa) | 0,2 % Dehngrenze (N/mm ²) | Löslichkeit. (µg/cm ² ·7d) | Gesamtedelmetallgehalt Gew.% |
|------------------|------------------|-------------------------------|-------------------|----------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|
| Cendres & Métaux | Neocast III | 15,5 | 680° | 1000° | - | 245 | 230 | 97 | 635 | ? | 88 |
| Cendres & Métaux | Esteticor Avenir | 18,7 | 800° | 1290° | X | 210 | 198 | 98 | 670 | ? | 97,5 |
| Degudent | Degudent H | 18,1 | 850° | 1400° | X | 200 | 177 | 95 | 600 | <10 | 97,4 |
| Degudent | Degunorm | 16,7 | 700° | 1200° | X | 200 | 191 | 100 | 620 | <10 | 92 |
| Degudent | Degudent LTG | 15,7 | 750° | 1210° | X | 235 | 227 | 82 | 560 | <10 | 97,2 |
| Metalor | Pontor MPF | 15,6 | 680° | 1160° | - | 220 | 206 | 100 | 450 | <100 | 89,3 |
| Wieland | Bio Portadur | 18,2 | 700° | 1220° | - | 170 | 178 | 99 | 510 | <100 | 95,3 |
| Wieland | AGC Special | 18,8 | 800° | 1250° | X | 170 | 166 | 103 | 530 | ? | 97,2 |
| ZL - Microdent | Allround 55 LF | 13,9 | 760° | 1250° | X | 220 | 193 | k.A. | 441 | ? | 95,4 |
| ZL - Microdent | Benchmark III | 15,8 | 700° | 1090° | - | 220 | 196 | k.A. | 520 | ? | 88,7 |

Tab. 4: Physikalische Eigenschaften der Legierungen nach Herstellerangaben und Gesamtedelmetallgehalt.

3.2 Auswahl des Elektrolyten

Um das Korrosionsverhalten der verschiedenen Legierungen untersuchen zu können, bedarf es eines geeigneten Mediums, das als Elektrolyt fungiert und dabei den Verhältnissen in der Mundhöhle möglichst nahe kommt. Kunstspeichel erfüllt diese Kriterien, weshalb er als Matrix in allen Versuchen verwendet wurde.

Die synthetische Herstellung von Speichel stellt sich als recht schwierig dar. Dies liegt zum einen daran, dass die Zusammensetzung von Individuum zu Individuum variiert, zum anderen gibt es auch signifikante Differenzen im Bereich der täglichen Gesamtmenge an Speichel, die zwischen einem halben und einem Liter liegen kann und durch systemische Erkrankungen, Medikamente oder anderes zusätzlich beeinflusst wird. Neben der Sekretionsmenge kommt es im Bereich der Konzentrationen an anorganischen und organischen Substanzen sowie im Bereich des pH-Wertes ebenfalls zu individuell starken Unterschieden.

Bei Korrosionsuntersuchungen nach *DIN/ISO-Norm 10271* [2001] können mehrere Lösungen als Elektrolyt zum Einsatz kommen. Als Medien werden hier genannt: Milchsäure, Natriumchlorid, Wasser, Ethanol oder Methanol sowie, im Anhang angeführt, auch der modifizierte Kunstspeichel nach Fusayama. Um eine Vergleichbarkeit mit früheren Arbeiten zu ermöglichen, wurde in dieser Untersuchung Fusayama-Kunstspeichel [Fusayama et al., 1963] nach modifizierter Zusammensetzung von *Geis-Gerstorfer* und *Weber* [1985] mit einem pH-Wert von 4,8 verwendet. Entsprechend der pH-Wert nach Herstellung nicht der Forderung, so wurde die Elektrolytlösung verworfen. Die Zusammensetzung des Kunstspeichels ist aus Tab. 5 zu entnehmen.

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

Tab. 5: Modifizierter Kunstspeichel nach Fusayama. Die Mengen sind in mg pro Liter angegeben. Die Reagentien wurden mit destilliertem Wasser auf 1000 ml aufgefüllt.

3.3 Statischer Immersionstest mit Elementanalyse im Massenspektrometer

3.3.1 Versuchsaufbau des statischen Immersionstests

Nach *DIN/ISO-Norm 10271* [2001] wurden je Legierung sechs Behälter aus Borsilikatglas mit einem Volumen von je 10 ml verwendet. Des Weiteren kam ein Wasserbad zum Einsatz, das die Temperatur der Lösung wie gefordert über eine Woche konstant auf 37° C hielt. Der Kunstspeichel wurde nach einer Woche auf seinen Gehalt an verschiedenen Ionen im Massenspektrometer untersucht. Bei dem verwendeten Massenspektrometer (Abb. 6 und 7) handelte es sich um ein induktiv gekoppeltes Massenspektrometer (inductively coupled plasma mass spectrometer, ICP-MS) SCIEX ELAN 5000 (Perkin Elmer). Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass mit Hilfe des ICP-MS eine schnelle qualitative und quantitative Bestimmung von Elementen des Periodensystems und ihrer Isotope möglich ist. Aus der flüssigen Probe wird dabei mittels eines Zerstäubersystems ein Probenaerosol erzeugt, welches mit Hilfe eines Argonplasmas ionisiert wird. Dabei entstehen überwiegend einfach positiv geladene Ionen. Nach Überführung ins Hochvakuum werden die Ionen anschließend nach ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung (m/v) getrennt. Die Stoffidentifizierung erfolgt dadurch, dass jedem Element ein Masse/Ladungsverhältnis zugeordnet werden kann.

Die Identifizierung der Elemente über ihr Masse/Ladungsverhältnis kann jedoch insbesondere durch zwei Effekte verfälscht werden. Elemente, die als verschiedene Isotope auftreten können, zeigen für jedes dieser Isotope ein eigenes Masse/Ladungsverhältnis. Ein Isotop eines anderen Elementes kann dadurch falsch vom ICP-MS interpretiert werden. Man spricht auch von isobarer Überlappung. Der zweite Effekt, der zur Verfälschung der Identifizierung der Elemente führen kann, ist, dass bei der Ionisierung im Massenspektrometer nicht nur ein sondern zwei Elektronen aus einem Atom herausgelöst werden können, das heißt, dass ein solches Ion zweifach positiv geladen ist. Zweifach geladene Ionen verhalten sich im Massenspektrometer wie ein einfach geladenes Ion mit der halben Masse, da sie bei einfacher Massenträgheit alle elektromagnetischen Kräfte doppelt erfahren.

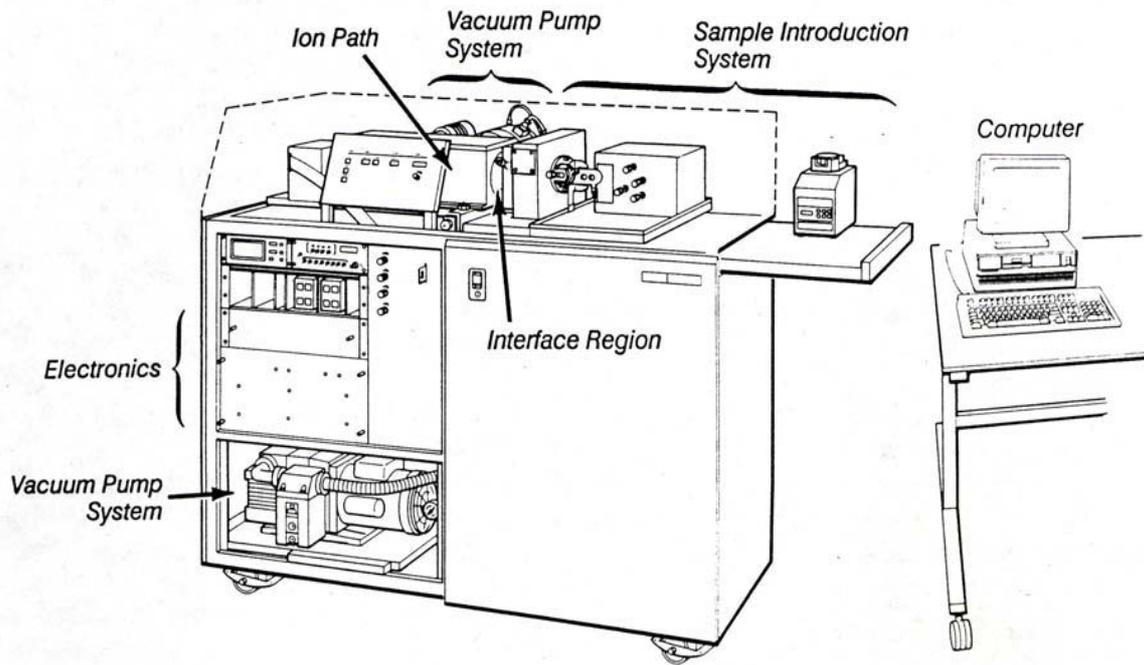


Abb. 6: Hauptbestandteile des ELAN ICP-MS. Die einzelnen Komponenten des Massenspektrometers sind schematisch dargestellt.



Abb. 7: Foto des verwendeten Massenspektrometers SCIEX ELAN 5000 (Perkin Elmer).

3.3.2 Versuchsdurchführung des statischen Immersionstests

Die Vorbereitung der Proben für den statischen Immersionstest erfolgte nach *DIN/ISO-Norm 10271* [2001]. Dort wird gefordert, dass pro Legierung zwei Sets mit jeweils drei Probenkörpern hergestellt werden. Dabei sollte die Fläche eines jeden Sets mindestens 10 cm² betragen. Um dies zu realisieren, wurden die Probenkörper zuerst aus Wachs (BEGO Gusswachs) modelliert. Jede Wachsplatte war quadratisch mit einer Kantenlänge von 1,25 cm bei einer Dicke von 0,08 cm. Die Fläche der Plättchen betrug 3,5 cm². Alle Probenkörper wurden mittels Goldgussverfahren nach Anweisungen des Legierungsherstellers gefertigt. Es wurden 50 % Alt- und 50 % Neugold beim Guss verwendet. Diese Vorgehensweise entspricht der typischen Praxis in zahntechnischen Labors. Die Oberfläche der Plättchen wurde mit 125 µm feinem Aluminiumoxid bei 3,5 bar gesandstrahlt. Für die aufbrennfähigen Legierungen erfolgte die Hitzebehandlung bei einer Temperatur von 950° C für 10 Minuten. Nach dem Nass-Abschleifen der Probenkörper mit SIC-Papier (FEPA 1200) wurde anschließend die Oberfläche der Probenkörper zwei Minuten lang in 98 %-igem Alkohol mittels Ultraschall gereinigt und abschließend mit destilliertem Wasser abgespült. Von der Oberfläche der Metallplättchen wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen vor und nach Korrosion angefertigt und miteinander verglichen.

Damit die Probenkörper von allen Seiten gleichmäßig in Kontakt mit dem Kunstspeichel kommen konnten, wurde darauf geachtet, dass möglichst wenig Kontakt zwischen Probenkörper und Glasbehälter bestand. Der Kunstspeichel wurde nach Fusayama aus den Bestandteilen, die in Tabelle 3 aufgeführt sind, angemischt. Es wurde jeweils verifiziert, dass der pH-Wert bei 4,8 lag. Pro cm² Oberfläche des Probenkörpers wurde ein Milliliter Kunstspeichel nach Fusayama in die Probengläser einpipettiert. Von jeder Legierung wurden auf diese Weise sechs Gläser präpariert. Diese wurden daraufhin für eine Woche im temperierten Wasserbad bei 37° C aufbewahrt. Danach wurden die Proben aus der Lösung entnommen. Die in den Glasbehältern verbliebene Lösung wurde aufbewahrt und später im Massenspektrometer untersucht.

3.3.3 Auswertung der vom Massenspektrometer ermittelten Rohdaten

Das Massenspektrometer führte für jede Probe drei Einzelmessungen aus und lieferte dann als Messwert den Mittelwert und die Standardabweichung aus diesen drei Einzelmessungen. Für jede Legierung wurde die jeweilige Ionenabgabe für die verschiedenen Elemente als gewichteter Mittelwert \bar{x} aus den Einzelmittelwerten \bar{x}_i mit den Gewichten w_i berechnet:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n w_i \cdot x_i}{\sum_{i=1}^n w_i}$$

Die Gewichte wurden dabei aus der vom Massenspektrometer gelieferten Standardabweichung σ_i als

$$w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$$

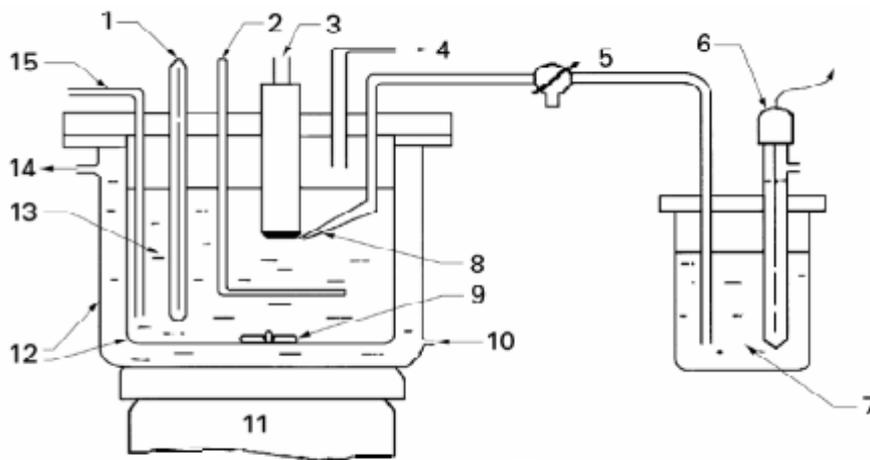
berechnet. Die zum gewichteten Mittelwert gehörende Standardabweichung berechnet sich dann als

$$\sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_i^2}}}$$

3.4 Elektrochemischer Test

3.4.1 Versuchsaufbau des elektrochemischen Tests

Auch hier erfolgte der Versuchsaufbau nach *DIN/ISO-Norm 10271* [2001]. Es wurde modifizierter Kunstspeichel nach Fusayama als Elektrolyt verwendet (Zusammensetzung Tab. 3). In Abb. 8 ist der schematische Aufbau der Apparatur dargestellt.



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

Abb. 8: Schematische Darstellung des elektrochemischen Versuchsaufbaus nach *DIN/ISO-Norm 10271* [2001]. Es sind die verschiedenen Behälter mit den jeweiligen Lösungen dargestellt. Des Weiteren sind die drei verwendeten Elektroden zu sehen.

Der doppelwandige Borsilikatglasbehälter wurde mit Elektrolytlösung befüllt. Um zu gewährleisten, dass der Versuch konstant bei der geforderten Temperatur von 37° C ablaufen konnte, wurde über ein in den Elektrolyten eingebrachtes Thermometer ständig die Temperatur kontrolliert. Über ein Glasrohr erfolgte die Einleitung von Stickstoff, der den in der Apparatur befindlichen Sauerstoff verdrängte und damit verhinderte, dass dieser mit den Elektroden reagierte und es so zu unerwünschten Reaktionen kommt.

Der Versuchsaufbau ermöglichte, das Potential der Arbeitselektrode, die in diesem Fall durch das Probenplättchen verkörpert wurde, gegenüber der Bezugselektrode zu messen. Der Strom fließt dabei zur Gegenelektrode. Als Gegenelektrode diente hier ein in die Elektrolytlösung eingebrachtes Platinblech. Bei der Bezugselektrode handelte es sich um eine Silber-/Silberchloridreferenzelektrode. Sie wurde über eine Hubber-Luggin-Kapillare, die die Funktion einer Elektrolytbrücke übernahm, mit dem System verbunden. Das sich an der Arbeitselektrode einstellende Potential wurde relativ zum Potential der Referenzelektrode gemessen, welche ein konstantes Gleichgewichtspotential besitzt und daher für die Messung relativer Potentiale anderer Elektroden eingesetzt werden kann. Zur eigentlichen Messung der Potentiale kam hier ein rechnergesteuerter Potentiostat (MLab200, Bank, siehe Abb. 9) zur Anwendung.

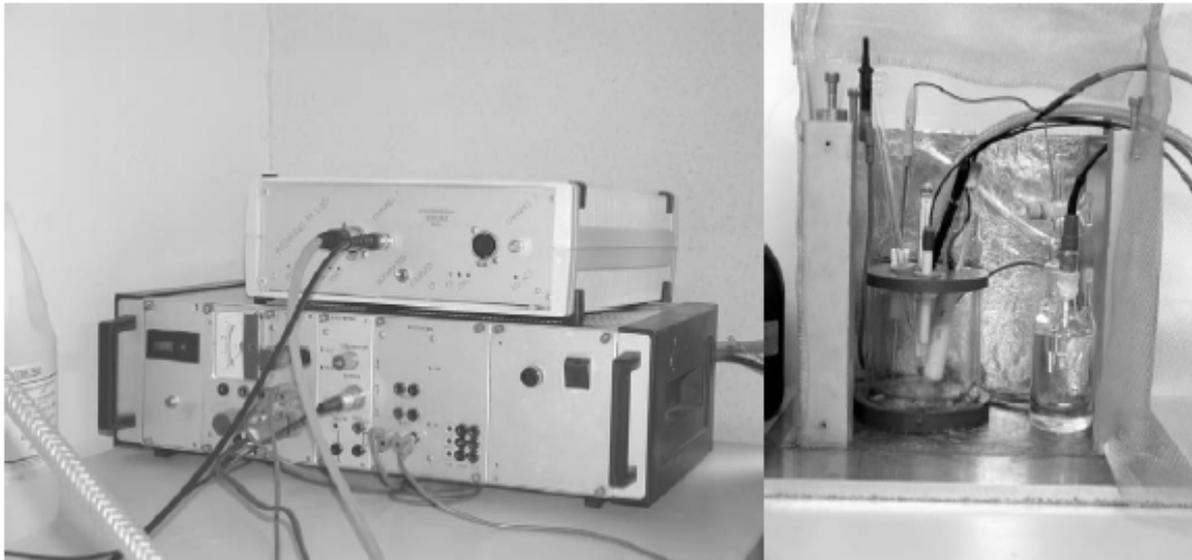


Abb. 9: Potentiostat (oben) und Temperaturregelung (unten) links im Bild. Rechts ist die elektrochemische Zelle dargestellt, bestehend aus einem großen doppelwandigem Borsilikatglasbehälter mit Arbeitselektrode und Gegenelektrode der während des Versuchs mit Kunstspeichel befüllt wurde sowie einem kleinen mit KCl-Lösung gefüllten Behälter in dem sich die Referenzelektrode befand.

3.4.2 Versuchsdurchführung des elektrochemischen Tests

In der *DIN/ISO-Norm 10271* [2001] wird gefordert, dass von jeder Legierung vier Proben mit einer Mindestgröße von je 10 mm² untersucht werden. Bei der Umsetzung wurden zuerst die Probenkörper aus Gusswachs (BEGO) hergestellt. Alle Probenkörper wurde mittels Goldgussverfahren hergestellt. Auch hier wurden 50 % Alt- und 50 % Neugold verwendet. Um die Probenkörper bei der Versuchsdurchführung im Elektrolyten positionieren zu können, wurden Titan-Molybdän-Drähte in die Probenkörper gegossen. Unter diesen Bedingungen wurde der Titan-Molybdän-Draht fest mit der Goldlegierung verbunden. Titan-Molybdän Drähte weisen keine Korrosionserscheinungen auf [Arndt et al., 2005]. Der verwendete Draht hatte eine Dicke von 0,41 mm. Die Goldplättchen waren je 3,5 mm breit und hoch und wiesen eine Dicke von 0,8 mm auf. So betrug die Gesamtoberfläche pro Probenkörper 36 mm². Die Oberfläche wurde mit 125 µm feinem Aluminiumoxid bei 3,5 bar gesandstrahlt. Aufbrennfähige Legierungen wurden bei einer Temperatur von 950° C für 10 Minuten hitzebehandelt. Jeder Probenkörper wurde nass mit SIC-Papier (FEPA 1200) abgeschliffen. Einige der Drähte brachen während der Bearbeitung, so dass die Proben nicht mehr für den Versuch zu gebrauchen waren. Die betroffenen Proben wurden neu hergestellt, analog dem eben beschriebenen Vorgehen, allerdings wurde bei diesen Proben, aufgrund der geringeren Bruchgefahr, diesmal Stahldraht verwendet. Welche Proben mit welchem Draht versehen wurden ist aus Tab. 6 zu entnehmen. Um vollkommen sicher zu stellen, das nur die Goldlegierung korrosiven Vorgängen unterlag wurde der Teil des Drahtes, der sich in der Elektrolytlösung befand, mit zwei Schichten Silikon überzogen. Nachdem der Elektrolyt angerührt worden war, wurde er in den Borsilikatglasbehälter eingebracht und auf die geforderten 37° C erwärmt. Parallel dazu wurde über 30 Minuten lang Stickstoff in die Lösung geleitet um den Sauerstoff zu verdrängen. Unmittelbar vor Start des Versuches wurde die jeweilige Legierung mit dem dazugehörigen Draht in die Lösung getaucht. Am Computer wurde die Messung zur Bestimmung des Ruhepotentials gestartet. Das Ruhepotential wurde über zwei Stunden gemessen. Beim Ruhepotential ist die Summenstromdichte gleich null, das heißt, dass Lösungs- und Abscheidungs Vorgänge bei diesem Potential gleich groß sind. Die gemessene Spannung wird hier vom System selbst aufgebaut. Ausgehend von einem Startwert 150 mV unter dem Ruhepotential wurde danach die Polarisation durchfahren. Daraufhin konnte das Durchbruchpotential der Legierung mittels Messung der Stromdichte bestimmt werden. Beim Durchbruchpotential wird von außen eine Spannung angelegt, ab einer bestimmten Spannung kommt es dann zum Durchbruch.

| Legierung | Stahl-Draht | TMA-Draht |
|------------------|--------------------|------------------|
| AGC Spezial | Probe 1 und 2 | Probe 3 und 4 |
| Allround 55 LF | Probe 1 bis 4 | |
| Benchmark III | | Probe 1 bis 4 |
| Bio Portadur | | Probe 1 bis 4 |
| Degudent H | Probe 1 und 2 | Probe 3 und 4 |
| Degudent LTG | Probe 1 | Probe 2 bis 4 |
| Degunorm | | Probe 1 bis 4 |
| Estetico Avenir | | Probe 1 bis 4 |
| Neocast III | | Probe 1 bis 4 |
| Pontor MPF | | Probe 1 bis 4 |

Tab. 6: Unterscheidung der Proben mit TMA- und mit Stahldraht.

3.5 Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop

3.5.1 Aufnahmen vor und nach statischem Immersionstest

Von allen zehn Legierungen wurde mittels Rasterelektronenmikroskop (XL 30, Philips, Eindhoven) von jedem Set je ein Bild zur Oberflächenanalyse erstellt, das heißt, dass je Legierung insgesamt zwei Probenplättchen untersucht wurden. Zum besseren Vergleich von Veränderungen an der Oberfläche wurde jeweils ein Bild vor und eins nach Korrosion gemacht. Auf diese Weise war es möglich, herstellungsbedingte Oberflächenanomalien von Korrosionsspuren zu unterscheiden. Die Probenplättchen wurden in 98 %-igem Alkohol mit Ultraschall für 2 Minuten gereinigt und anschließend mit öl- und wasserfreier Druckluft getrocknet. Anschließend wurden sie vorsichtig auf die Probenträger aufgeklebt, wie aus Abb. 10 zu entnehmen, und im Rasterelektronenmikroskop positioniert. Das Rasterelektronenmikroskop ist in Abb. 11 zu sehen. Von jedem Probenplättchen wurden Aufnahmen in 100-, 1000- und 4000-facher Vergrößerung angefertigt und gespeichert. So erhielt man vergleichbare Aufnahmen. Es wurde versucht, Stellen auszuwählen und darzustellen, die Korrosionsspuren aufwiesen.

3.5.2 Aufnahmen nach elektrochemischem Test

Hier wurden von jeder der zehn Legierungen Bilder zur Oberflächenanalyse nach forcierter Korrosion erstellt. Ein Vergleich dieser Aufnahmen konnte mit den Aufnahmen der unkorrodierten Plättchen des statischen Immersionstests erfolgen. Die Behandlung der Plättchen erfolgte wie oben für den statischen Immersionstest beschrieben.

3.5.3 EDX-Analyse nach statischem Immersionstest und elektrochemischem Test

Um Beurteilen zu können, ob es während der Versuchsdurchführung zu Ablagerungen oder Materialveränderungen gekommen war, wurde zusätzlich eine Analyse aller Proben mittels energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt. Sie ermöglichte außerdem eine Kontrolle der Legierungszusammensetzung nach Herstellerangaben. Die Proben wurden wie oben beschrieben für das Rasterelektronenmikroskop vorbereitet.



Abb. 10: Auf REM-Probenträger aufgeklebte Probenplättchen mit Nummerierung zur späteren Zuordnung.



Abb. 11: Darstellung des Rasterelektronenmikroskops (XL 30, Philips) und des EDX.

4 Ergebnisse

4.1 Statischer Immersionstest

4.1.1 Ergebnisse des statischen Immersionstests

Die Ionenabgaben in den statischen Immersionstests wurden mittels Massenspektrometrie bestimmt. Die dabei gewonnenen Werte beziehen sich auf die in einer Woche in Lösung gegangenen Ionen. Aus Tab. 7 ist die Ionenabgabe in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ der verschiedenen Legierungen für die untersuchten Elemente zu entnehmen. Hierbei handelt es sich um eine Übersicht über alle Ergebnisse. Einzelbetrachtungen der Ergebnisse werden auf den nachfolgenden Seiten aufgeführt. Aufgetretene Fehler werden der Übersichtlichkeit halber erst im Rahmen der Einzelbetrachtungen dargestellt und finden in der Übersicht keine weitere Beachtung.

| | Au | Pd | Ir | Ag | Zn | Fe | Cu | Rh | In | Ta |
|-----------------|------|------|-----|------|-------|------|------|-----|------|-----|
| AGC Special | 0,14 | 0,02 | 0,0 | 0,10 | 5,56 | 0,03 | 0,00 | 0,0 | 0,01 | 0,0 |
| Allround 55 LF | 0,15 | 0,02 | 0,0 | 0,04 | 11,63 | 0,03 | 0,01 | 0,0 | 0,04 | 0,0 |
| Benchmark III | 0,09 | 0,02 | 0,0 | 0,12 | 0,32 | 0,03 | 0,23 | 0,0 | 0,00 | 0,0 |
| Bio Portadur | 0,15 | 0,01 | 0,0 | 0,18 | 1,04 | 0,02 | 0,00 | 0,0 | 0,00 | 0,0 |
| Degudent H | 0,43 | 0,02 | 0,0 | 0,06 | 0,09 | 0,03 | 0,01 | 0,0 | 0,00 | 0,0 |
| Degudent LTG | 0,34 | 0,02 | 0,0 | 0,12 | 6,94 | 0,02 | 0,00 | 0,0 | 0,00 | 0,0 |
| Degunorm | 0,21 | 0,03 | 0,0 | 0,06 | 12,89 | 0,02 | 0,61 | 0,0 | 0,04 | 0,0 |
| Estetico Avenir | 0,13 | 0,01 | 0,0 | 0,00 | 17,62 | 0,08 | 0,01 | 0,0 | 0,00 | 0,0 |
| Neocast III | 0,06 | 0,02 | 0,0 | 0,06 | 0,30 | 0,03 | 0,18 | 0,0 | 0,00 | 0,0 |
| Pontor MPF | 0,05 | 0,01 | 0,0 | 0,36 | 0,42 | 0,05 | 0,24 | 0,0 | 0,00 | 0,0 |

Tab. 7: Menge der in Lösung gegangenen Ionen bezogen auf eine Woche in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Da es im klinischen Alltag für den Behandler von Interesse sein kann, zu wissen in welcher Größenordnung sich die Ionenabgabe eines beziehungsweise mehrerer Teleskope bewegt, soll an dieser Stelle zusätzlich eine Abschätzung der Ionenabgabe eines Teleskopes geliefert werden. Bei mehreren Teleskopen bedarf diese Abschätzung einer entsprechenden Hochrechnung. Die später aufgeführten Einzelbetrachtungen der Ionenabgabe in den Immersionstests beziehen sich trotz-

dem auf die Abgabe des jeweiligen Elementes in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, da verschiedene zahnärztliche Restaurationen verschieden große Oberflächen aufweisen können. Durch die Angabe in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ist so ein schnelles Umrechnen für verschiedene Restaurationstypen möglich

Um nun eine Aussage tätigen zu können, in welcher Größenordnung sich die Ionenabgabe eines Teleskopes pro Tag bewegt, ist es zunächst nötig, die Fläche des Teleskopes zu berechnen. Für das Innenteleskop muss hierfür die gesamte Außenseite berücksichtigt werden. Für das Außenteleskop hat zusätzlich zur Innenseite dieser Teleskopkomponente auch der nicht verblendete Teil der Außenseite direkten Kontakt zum korrosiven Milieu der Mundhöhle. Möchte man nun eine Angabe zur Teleskopoberfläche machen, ergeben sich allerdings einige Schwierigkeiten, die eine exakte Oberflächenangabe nahezu unmöglich machen. Neben der Tatsache das der Durchmesser je nach Krone individuell variiert, kommt es zusätzlich noch zu einer unterschiedlichen Höhe der Krone im Bereich der vestibulären, der approximalen und der oralen Fläche. Durch die individuelle Anpassung der Präparationsgrenze des Teleskopes auf die intraorale Situation des Patienten ist es außerdem nicht möglich, einen auf konstantem Niveau befindlichen zervikalen Abschluss zu definieren. Trotzdem soll hier versucht werden, einen Orientierungswert für die Oberfläche einer Teleskopkrone anzugeben. Als Referenz wurde das „Standardteleskop“, das in den Verschleißuntersuchungen des dieser Arbeit zugrunde liegenden BONFOR-Projektes verwendet wurde, ausgewählt. Da keine Angaben über die Größe der nichtverblendeten Fläche vorlagen, erfolgte eine Berechnung auf die Kontaktfläche von Innen- und Außenteleskop. Der zervikale Abschluss der Teleskopkrone ist hier idealisiert und befindet sich daher auf einem Niveau. Des Weiteren wurde im Verlauf des BONFOR-Projektes entschieden für das Standardteleskop einen Durchmesser von 4,3 mm, eine vestibuläre Höhe von 7,6 mm und eine orale Höhe von 6,55 mm zu verwenden [Keilig, 2008]. Basierend auf diesen Daten ergibt sich damit eine Kontaktfläche von $3,66 \text{ cm}^2$. Aus den vorliegenden Werten lässt sich so die tägliche Ionenabgabe für das Standardteleskop errechnen. Sie ist aus Tab. 8 zu entnehmen.

| | Au | Pd | Ir | Ag | Zn | Fe | Cu | Rh | In | Ta |
|------------------|------|------|-----|------|-------|------|------|-----|------|-----|
| AGC Special | 0,50 | 0,06 | 0,0 | 0,36 | 20,35 | 0,10 | 0,00 | 0,0 | 0,06 | 0,0 |
| Allround 55 LF | 0,56 | 0,07 | 0,0 | 0,15 | 42,57 | 0,12 | 0,03 | 0,0 | 0,14 | 0,0 |
| Benchmark III | 0,34 | 0,07 | 0,0 | 0,43 | 1,17 | 0,12 | 0,85 | 0,0 | 0,00 | 0,0 |
| Bio Portadur | 0,54 | 0,02 | 0,0 | 0,64 | 3,81 | 0,06 | 0,01 | 0,0 | 0,00 | 0,0 |
| Degudent H | 1,57 | 0,05 | 0,0 | 0,20 | 0,33 | 0,11 | 0,04 | 0,0 | 0,01 | 0,0 |
| Degudent LTG | 1,25 | 0,08 | 0,0 | 0,43 | 25,40 | 0,06 | 0,01 | 0,0 | 0,01 | 0,0 |
| Degunorm | 0,75 | 0,11 | 0,0 | 0,22 | 47,18 | 0,08 | 2,23 | 0,0 | 0,13 | 0,0 |
| Esteticor Avenir | 0,48 | 0,03 | 0,0 | 0,00 | 64,49 | 0,29 | 0,04 | 0,0 | 0,01 | 0,0 |
| Neocast III | 0,22 | 0,08 | 0,0 | 0,21 | 1,10 | 0,12 | 0,64 | 0,0 | 0,00 | 0,0 |
| Pontor MPF | 0,20 | 0,03 | 0,0 | 1,33 | 1,54 | 0,19 | 0,89 | 0,0 | 0,00 | 0,0 |

Tab. 8: Menge der in Lösung gegangenen Ionen in $\mu\text{g}/\text{Woche}$ bezogen auf die Fläche des Standardteleskopes von $3,66 \text{ cm}^2$.

Im folgenden Abschnitt wird die wöchentliche Ionenabgabe der zehn verschiedenen untersuchten Dentallegierungen in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ anhand von Balkendiagrammen veranschaulicht. So ist in Abb. 12 die Goldionenabgabe dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, dass aus allen Legierungen Goldionen in Lösung gingen. Den höchsten Wert wies hier Degudent H auf, mit einer Goldionenabgabe von $0,428 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, gefolgt von Degudent LTG mit $0,341 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Die geringste Ionenabgabe tritt bei Pontor MPF mit $0,054 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ auf, knapp gefolgt von Neocast III mit einer Goldionenabgabe von $0,061 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ und Benchmark III mit $0,094 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

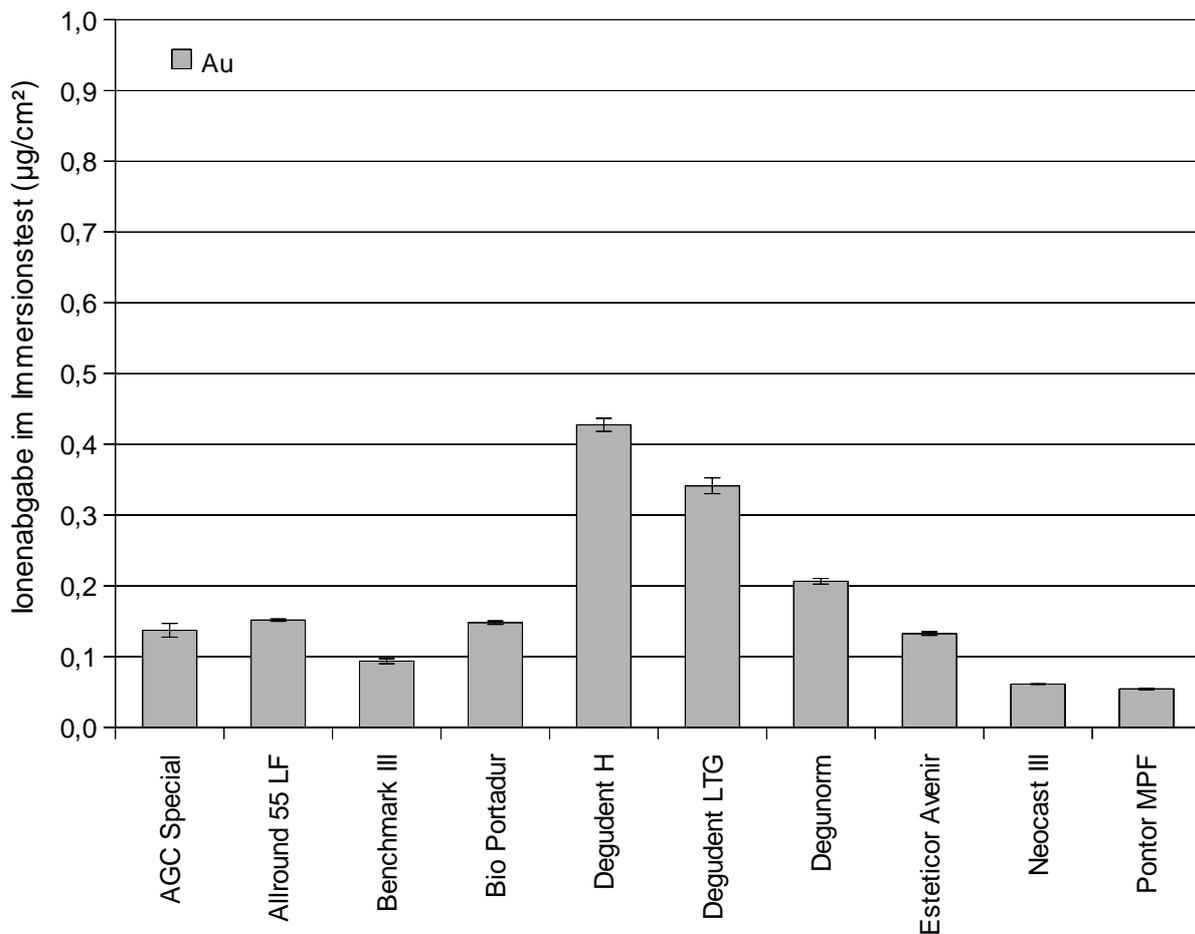


Abb. 12: Wöchentliche Ionenabgabe des Elementes Gold. Auf der y-Achse ist die Ionenabgabe in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ aufgetragen, auf der x-Achse sind die untersuchten Legierungen aufgeführt.

Die Kupferionenabgabe ist in Abb. 13 dargestellt. Kupfer ist nach Herstellerangaben in vier der zehn untersuchten Legierungen enthalten gewesen. In den restlichen sechs Legierungen ist es in vernachlässigbar geringen Menge gemessen worden. Degunorm, laut Hersteller mit dem geringsten Kupferanteil von 4,4 %, wies mit $0,61 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ die höchste wöchentliche Kupferionenabgabe von allen untersuchten Legierungen auf. Mit einem Anteil von 10,8 % besaß Neocast III den größten Kupferanteil, setzte aber mit lediglich $0,176 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ die wenigsten Kupferionen frei. Benchmark III und Pontor MPF lagen beide bei $0,243 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Ihr Kupfergehalt unterschied sich mit 10,7 % beziehungsweise 9,8 % nur geringfügig.

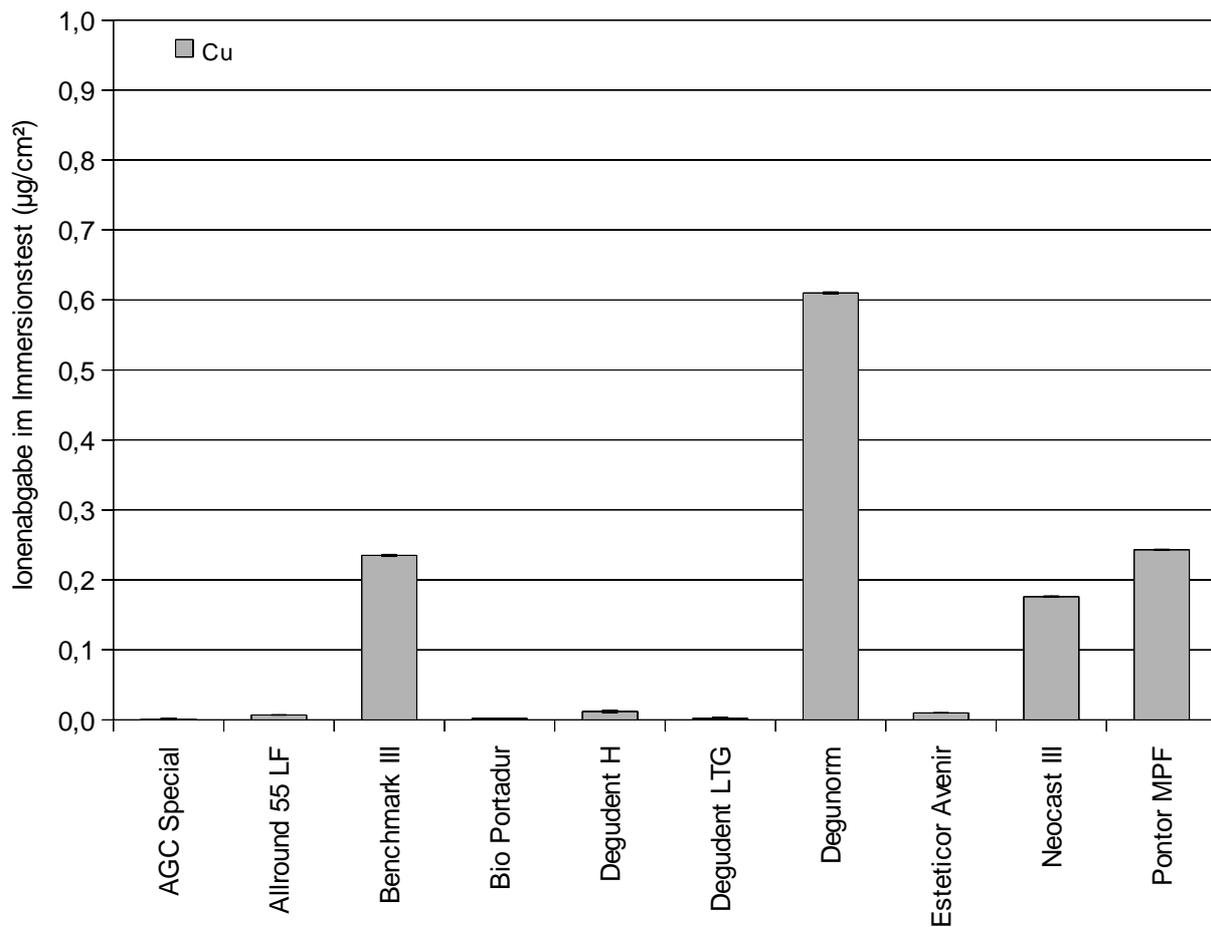


Abb. 13: Wöchentliche Ionenabgabe des Elementes Kupfer. Auf der y-Achse ist die Ionenabgabe in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ aufgetragen, auf der x-Achse sind die untersuchten Legierungen aufgeführt.

In Abb. 14 ist die tägliche Zinkionenabgabe dargestellt. Bis auf Degudent H ist nach Angaben der Hersteller in allen Legierungen Zink enthalten. Dennoch war auch hier eine Zinkionenabgabe zu verzeichnen, die mit $0,085 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ allerdings recht gering ausfällt. Die höchste Zinkionenabgabe wies Esteticor Avenir auf mit $17,624 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Der Zinkgehalt lag laut Hersteller bei 2,2 %. Neocast III, Pontor MPF, Bio Portadur und Benchmark III wiesen eine verhältnismäßig geringe Zinkionenabgabe auf. Sie lag im Schnitt zwischen $0,296 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ und $1,041 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Bio Portadur und Degudent LTG wiesen mit 3,0 % den höchsten Zinkgehalt auf.

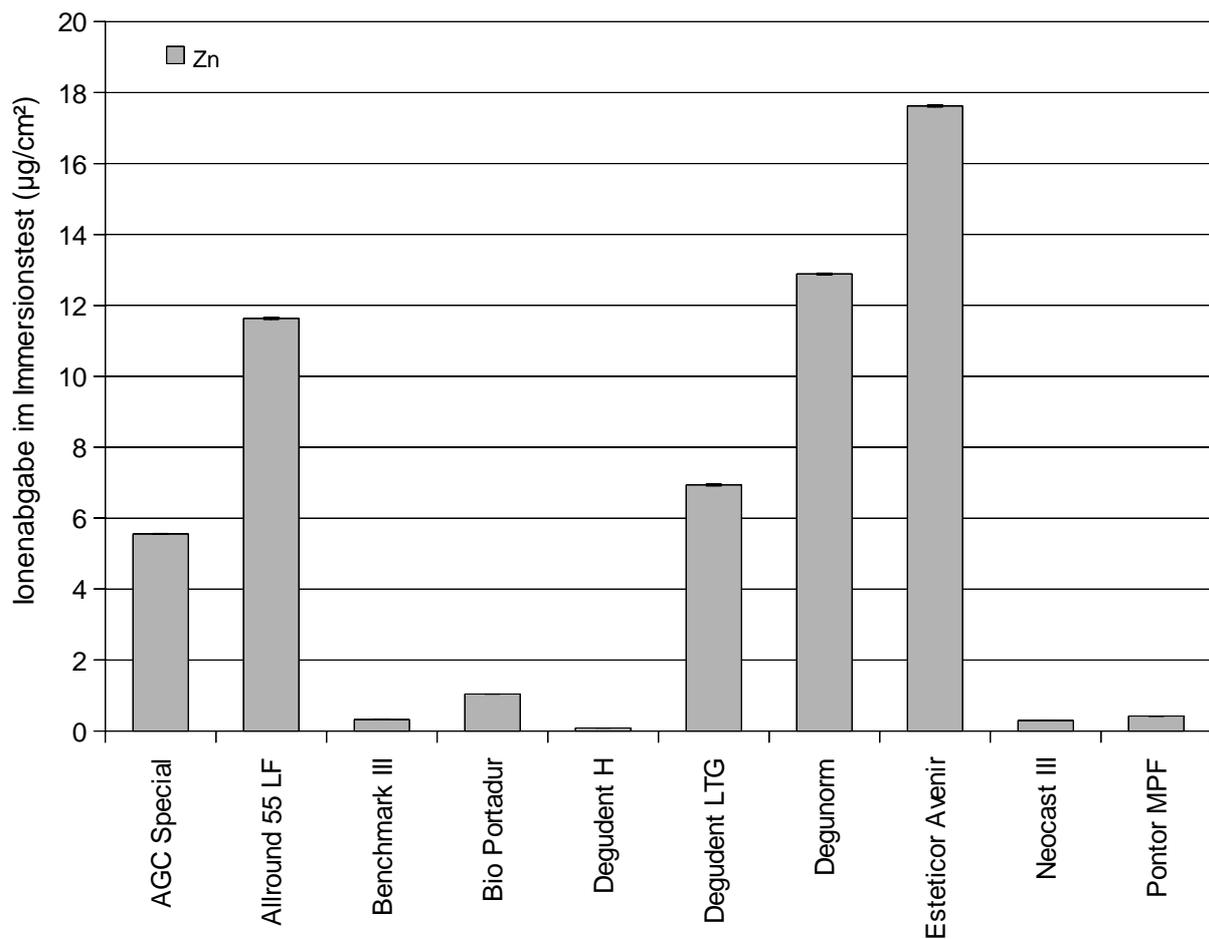


Abb. 14: Wöchentliche Ionenabgabe des Elementes Zink. Auf der y-Achse ist die Ionenabgabe in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ aufgetragen, auf der x-Achse sind die untersuchten Legierungen aufgeführt.

Die tägliche Ionenabgabe von Indium ist aus Abb. 15 zu entnehmen. Indium war in Degudent H, Degunorm, Bio Portadur, AGC Special und Allround LF enthalten. Mit 2,8 % wies Allround 55 LF den höchsten Indiumgehalt auf. Gemessen wurde hier eine Ionenabgabe von $0,037 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Ganz dicht dahinter lag Degunorm mit einer Abgabe von $0,036 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Hier betrug der Anteil an Indium an der Legierung 1,5 %. AGC Special schloß sich mit $0,010 \mu\text{g}/\text{l}$ an. Esteticor Avenir und Degudent LTG sollten nach Herstellerangaben kein Indium enthalten. Gemessen wurde hier dennoch ein Indiumabgabe von $0,002$ beziehungsweise $0,003 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

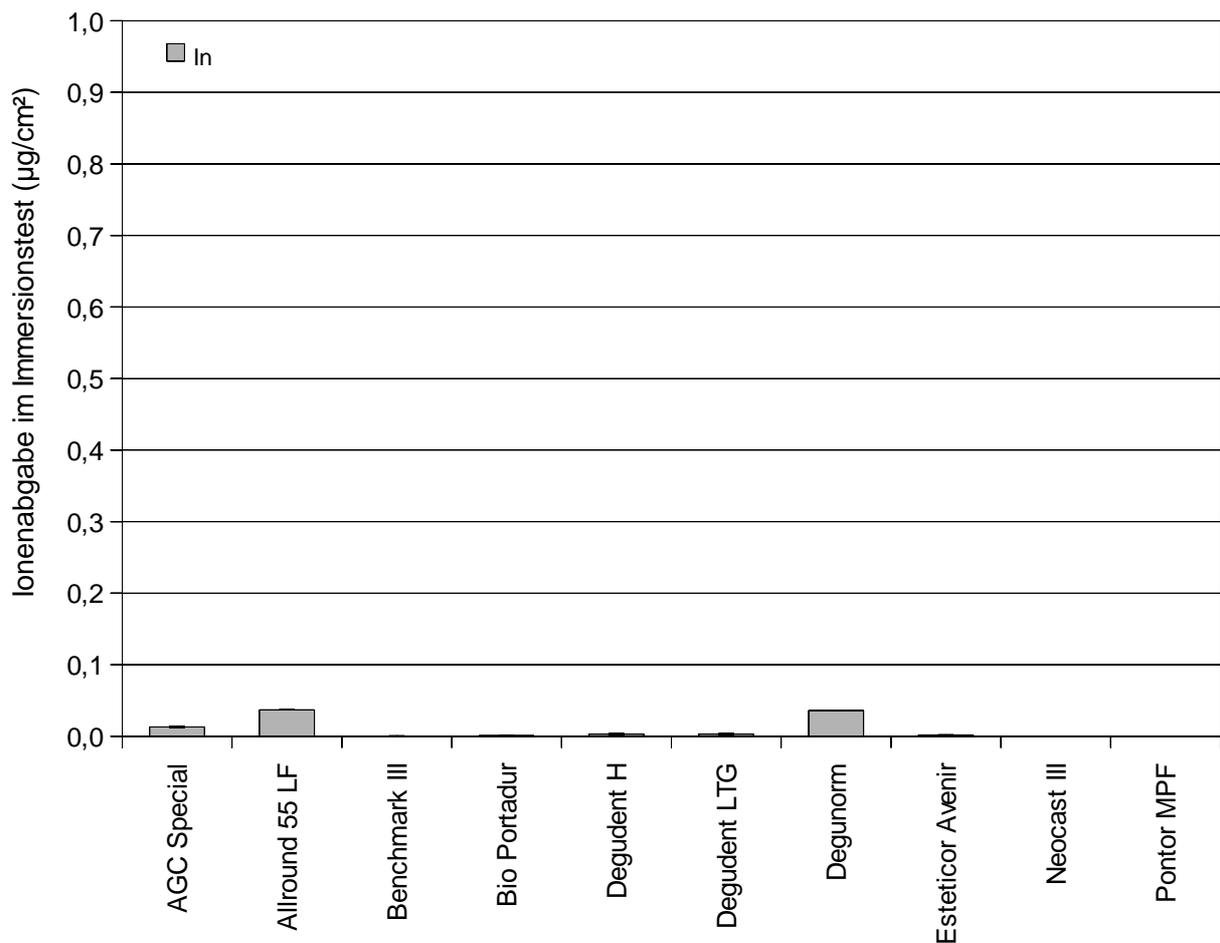


Abb. 15: Wöchentliche Ionenabgabe des Elementes Indium. Auf der y-Achse ist die Ionenabgabe in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ aufgetragen, auf der x-Achse sind die untersuchten Legierungen aufgeführt.

Beim Nachweis von Eisen, siehe Abb. 16, fiel auf, dass es in allen Legierungen nachgewiesen werden konnte, und das, obwohl es nach Herstellerangaben in lediglich zwei der Legierungen vorhanden sein sollte. Dabei sollte Esteticor Avenir einen Eisengehalt von 0,2 % und AGC Special einen Eisengehalt von 0,4 % besitzen. Aus Abb. 16 ist die abgegebene Menge an Eisenionen zu entnehmen. Grund dafür, dass Eisen in allen Proben nachgewiesen wurde, könnten polyatomare Störungen im Massenspektrometer gewesen sein. Des Weiteren könnte es durch das Bearbeiten der Metalloberfläche mit Sandstrahler und Naßschleifpapier zu Ablagerungen von Eisen an der Oberfläche der Probenkörper gekommen sein. Für den Fall, dass dem so gewesen sei, wären solch oberflächliche Ablagerungen recht schnell in Lösung gegangen.

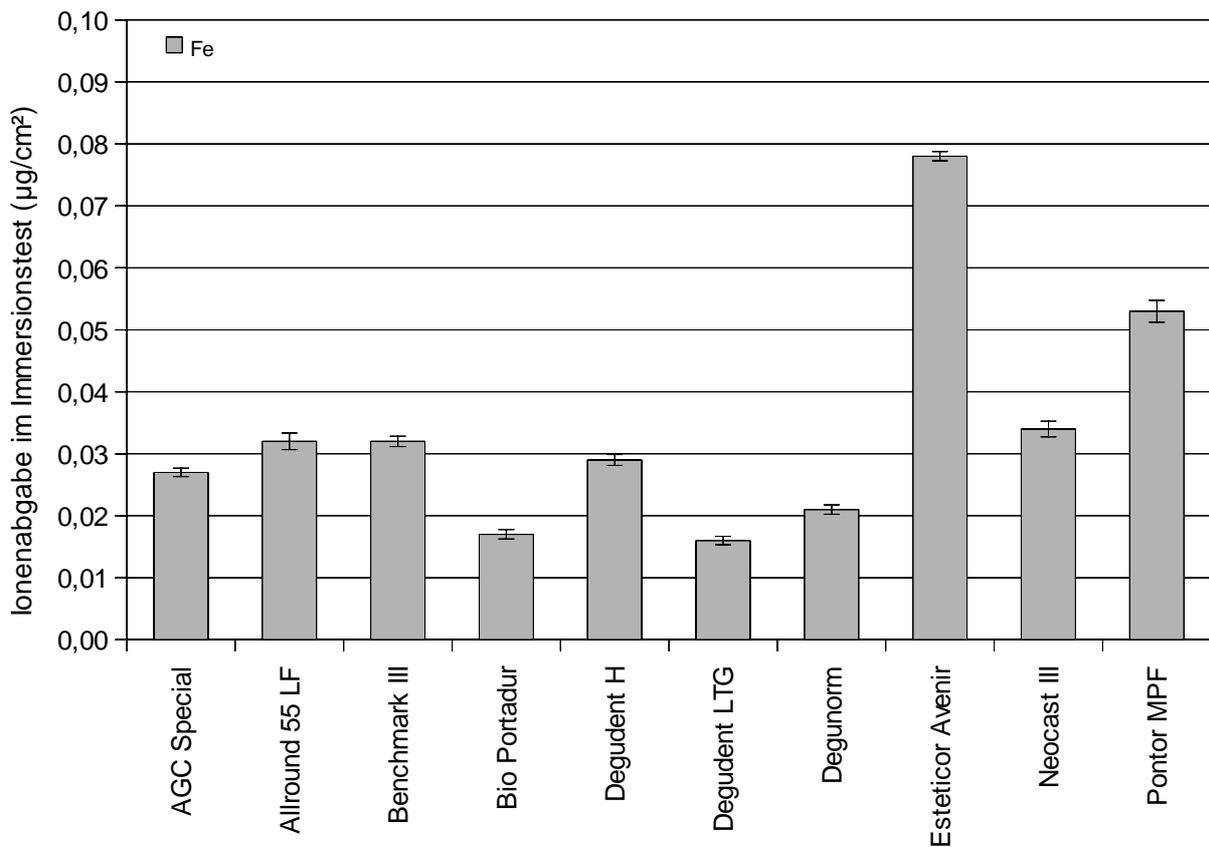


Abb. 16: Wöchentliche Ionenabgabe des Elementes Eisen. Auf der y-Achse ist die Ionenabgabe in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ aufgetragen, auf der x-Achse sind die untersuchten Legierungen aufgeführt.

Bei Palladium, Ionenabgabe siehe Abb. 17, verhielt es sich ähnlich wie bei Eisen. Es sollte in Allround 55 LF, Esteticor Avenir, Degudent H und Degudent LTG enthalten sein. Nach Auswertung der im Versuch gewonnenen Immersionslösungen wurde es allerdings in allen Proben nachgewiesen. Des Weiteren fiel auf, dass die Ionenabgabe aus den Legierungen, die Palladium enthalten sollten, teilweise geringer war, als die Palladiumabgabe aus Legierungen, die nach Hersteller palladiumfrei waren. So weist das palladiumfreie Degunorm mit $0,030 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ den höchsten Wert auf. Erst an zweiter Stelle folgt das palladiumhaltige Degudent LTG mit einer Ionenabgabe von $0,021 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

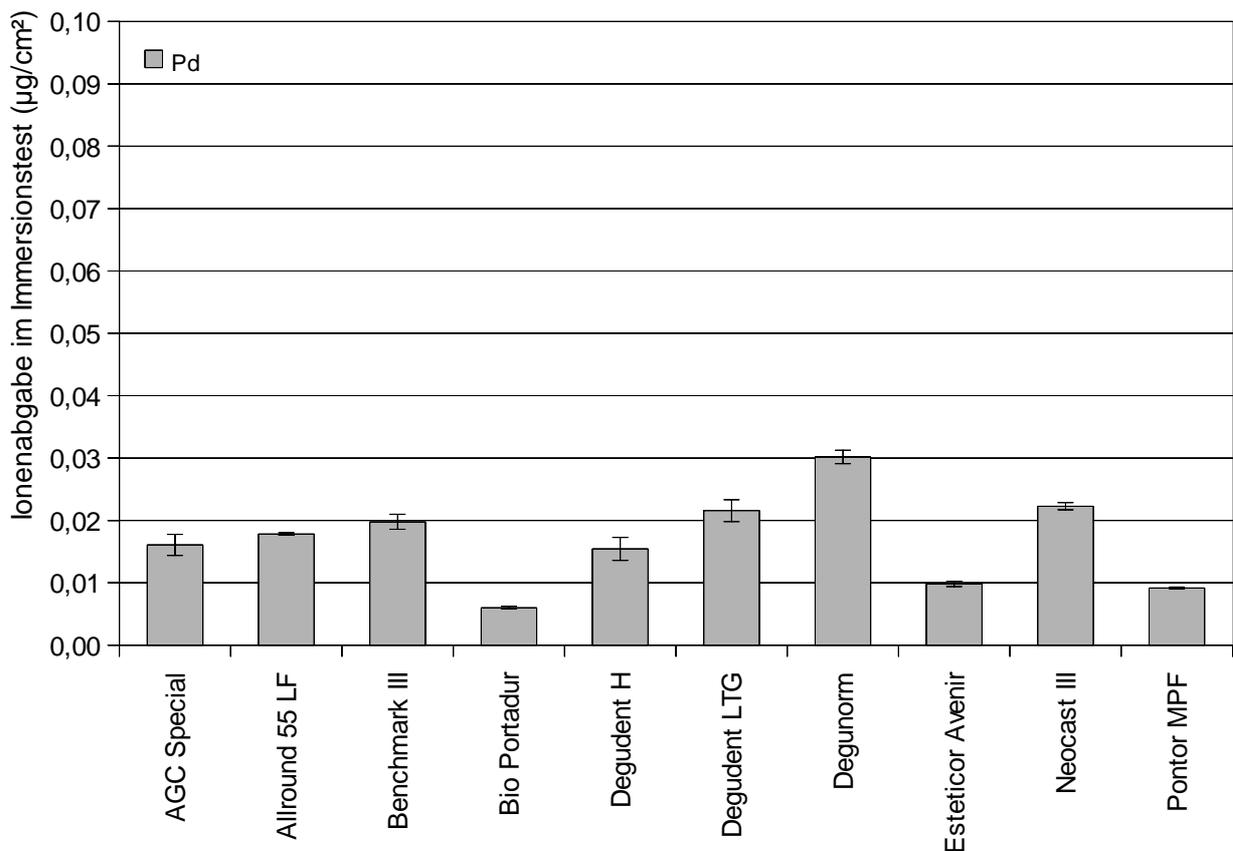


Abb. 17: Wöchentliche Ionenabgabe des Elementes Palladium. Auf der y-Achse ist die Ionenabgabe in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ aufgetragen, auf der x-Achse sind die untersuchten Legierungen aufgeführt.

Auch Silber, Abb. 18, lässt sich in die Reihe der Elemente einordnen, die in Legierungen nachgewiesen wurden, in denen sie laut Hersteller nicht enthalten waren. So sollten Degudent H, Bio Portadur und AGC Special frei von Silber sein. Auch hier fiel auf, dass bei Bio Portadur mit $0,175 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ der zweithöchste Wert dieser Messreihe gemessen wurde. AGC Special und Degudent H lagen zwar mit der wöchentlichen Ionenabgabe deutlich unter dem für Bio Portadur gemessenen Wert, markierten aber auch nicht das untere Ende der Messreihe. Der Spitzenwert für die Silberionenabgabe wurde bei Pontor MPF bestimmt. Er betrug $0,364 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Der niedrigste Wert lag bei $0,001 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ für Esteticor Avenir.

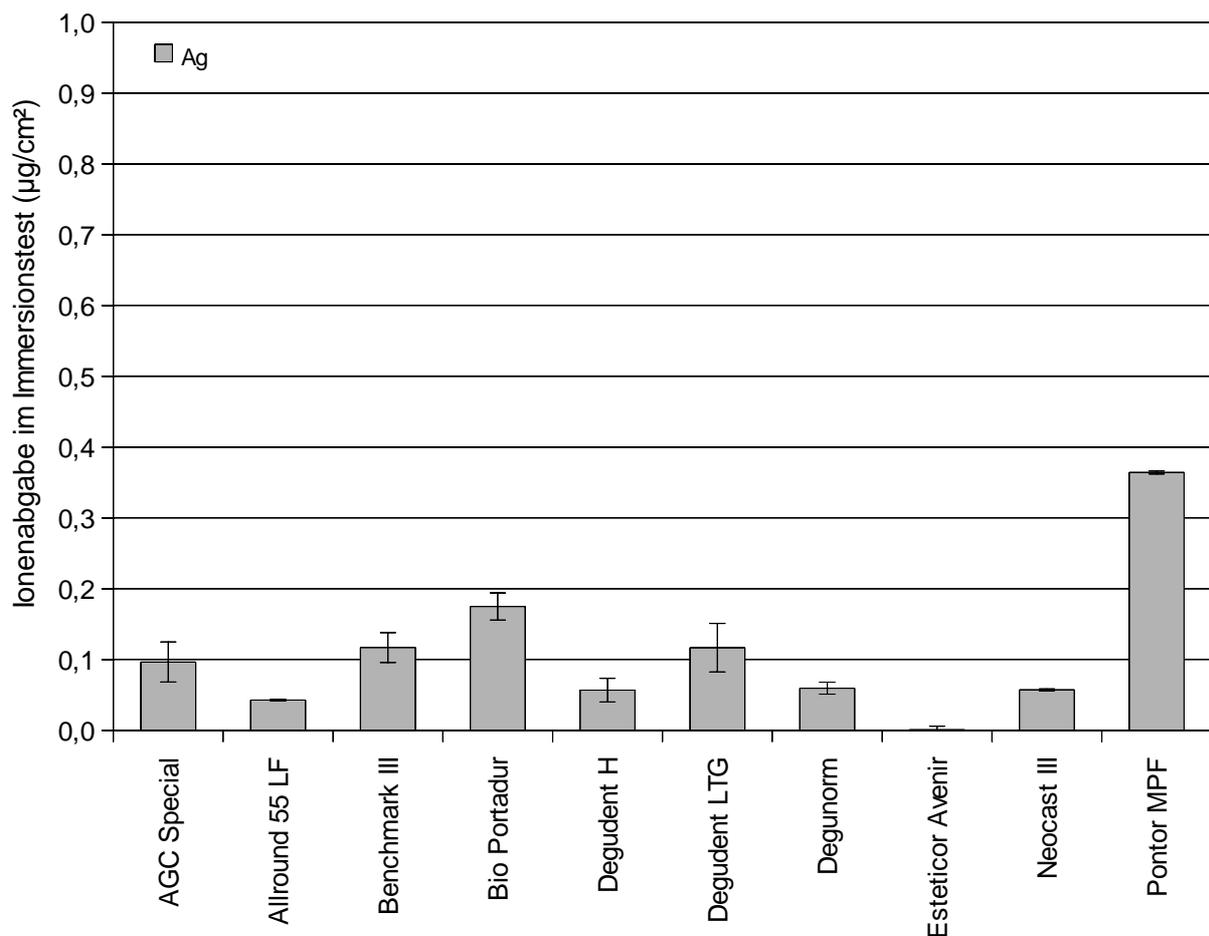


Abb. 18: Wöchentliche Ionenabgabe des Elementes Silber. Auf der y-Achse ist die Ionenabgabe in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ aufgetragen, auf der x-Achse sind die untersuchten Legierungen aufgeführt.

Einige der zu untersuchenden Elemente, so zum Beispiel Iridium, Tantal und Rhodium, waren nur in sehr geringen Konzentrationen in den Legierungen enthalten. Die vom Massenspektrometer ermittelten Zählraten lagen in der gleichen Größenordnung wie das Hintergrundrauschen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Mengen der von diesen Elementen in Lösung gegangenen Ionen unter der Nachweisgrenze des Massenspektrometers lagen. Die Nachweisgrenze der betroffenen Ionen lag bei 0,1 µg/l.

4.1.2 Statistische Auswertung der Ergebnisse des statischen Immersionstests

Die statistische Erhebung der gewonnenen Ergebnisse fand mittels WinStat Excel2003 statt. Der Kolmogorov-Smirnov Test auf Normalverteilung ergab, dass eine Normalverteilung vorlag. Anschließend wurde für alle Ergebnisse ein t-Test durchgeführt. Das Signifikanzniveau lag bei 0,05. Der Übersichtlichkeit halber wurden die einzelnen Legierungsamen abgekürzt. Erläuterungen zu den Abkürzungen sind aus Abb. 19 zu entnehmen.

| | | | |
|----------------|----|------------------|----|
| AGC Special | AS | Degudent LTG | DL |
| Allround 55 LF | AL | Degunorm | DM |
| Benchmark III | BM | Esteticor Avenir | EA |
| Bio Portadur | BP | Neocast III | NC |
| Degudent H | DH | Pontor MPF | PM |

Abb. 19: Abkürzungen der jeweiligen Dentallegierungen.

Bei Gold, Tab. 9, waren nur in zwei Fällen signifikante Unterschiede in der Goldionenabgabe zu erkennen, so zum Beispiel bei Degudent H und Bio Portadur oder bei Degudent LTG und Bio Portadur. Bei der Kupferionenabgabe, dargestellt in Tab. 10, traten bei mehr als der Hälfte signifikante Unterschiede in der Ionenabgabe auf, so zum Beispiel bei Benchmark III und AGC Special oder bei Neocast III und Degudent H. Wie aus Tab. 11 zu entnehmen verhält es sich bei der Zinkionenabgabe ähnlich wie bei der Kupferionenabgabe. Auch hier traten in etwas mehr als der Hälfte aller Fälle signifikante Unterschiede in der Ionenabgabe auf, unter anderem bei Esteticor Avenir und Bio Portadur. Nicht signifikante Unterschiede fanden sich zum Beispiel bei Degunorm und AGC Special.

| | AL | BM | BP | DH | DL | DM | EA | NC | PM |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| AC | ns |
| AL | | ns |
| BM | | | ns |
| BP | | | | s | s | ns | ns | ns | ns |
| DH | | | | | ns | ns | ns | ns | ns |
| DL | | | | | | ns | ns | ns | ns |
| DM | | | | | | | ns | ns | ns |
| EA | | | | | | | | ns | ns |
| NC | | | | | | | | | ns |

Tab. 9: t-Test Ergebnisse der Goldionenabgabe. Verwendete Abkürzungen: s: signifikant und ns: nicht signifikant. Erläuterungen zu den Abkürzungen der jeweiligen Dentallegierungen wie in Abb. 19.

| | AL | BM | BP | DH | DL | DM | EA | NC | PM |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| AC | s | s | ns | ns | ns | s | ns | s | s |
| AL | | s | s | ns | s | s | ns | s | s |
| BM | | | s | s | s | s | s | ns | ns |
| BP | | | | ns | ns | s | ns | s | s |
| DH | | | | | ns | s | ns | s | s |
| DL | | | | | | s | ns | s | s |
| DM | | | | | | | s | s | s |
| EA | | | | | | | | ns | ns |
| NC | | | | | | | | | ns |

Tab. 10: t-Test Ergebnisse der Kupferionenabgabe. Verwendete Abkürzungen: s: signifikant und ns: nicht signifikant. Erläuterungen zu den Abkürzungen der jeweiligen Dentallegierungen wie in Abb. 19.

| | AL | BM | BP | DH | DL | DM | EA | NC | PM |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| AC | ns | s | s | s | ns | ns | ns | s | s |
| AL | | s | s | s | ns | ns | ns | s | s |
| BM | | | ns | ns | s | s | s | ns | ns |
| BP | | | | s | s | s | s | ns | ns |
| DH | | | | | s | s | s | ns | ns |
| DL | | | | | | ns | ns | s | s |
| DM | | | | | | | ns | s | s |
| EA | | | | | | | | s | s |
| NC | | | | | | | | | ns |

Tab. 11: t-Test Ergebnisse der Zinkionenabgabe. Verwendete Abkürzungen: s: signifikant und ns: nicht signifikant. Erläuterungen zu den Abkürzungen der jeweiligen Dentallegierungen wie in Abb. 19.

Die in Tab. 12 dargestellten Ergebnisse des t-Tests für die Indiumionenabgabe ließen erkennen, dass auch hier in über der Hälfte der Fälle signifikante Unterschiede in der Ionenabgabe vorlagen. So unterschieden sich zum Beispiel Pontor MPF und Degudent LTG signifikant. Nicht signifikante Unterschiede ließen sich zum Beispiel bei Esteticor Avenir und Degunorm oder bei Degudent H und AGC Special finden.

| | AL | BM | BP | DH | DL | DM | EA | NC | PM |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| AC | s | ns | s | ns | ns | s | s | s | s |
| AL | | s | ns | s | s | s | ns | s | ns |
| BM | | | s | ns | ns | ns | s | ns | s |
| BP | | | | s | s | ns | s | ns | s |
| DH | | | | | ns | s | s | s | s |
| DL | | | | | | s | s | s | s |
| DM | | | | | | | ns | s | ns |
| EA | | | | | | | | ns | ns |
| NC | | | | | | | | | ns |

Tab. 12: t-Test Ergebnisse der Indiumionenabgabe. Verwendete Abkürzungen: s: signifikant und ns: nicht signifikant. Erläuterungen zu den Abkürzungen der jeweiligen Dentallegierungen wie in Abb. 19.

Bei der statistischen Auswertung der Eisenionenabgabe, Tab. 13, war zu erkennen, dass sich Pon-tor MPF von allen anderen Legierungen signifikant unterschied. Degudent LTG hingegen unter-schied sich von allen anderen Legierungen nicht signifikant. Signifikante Unterschiede waren des Weiteren zum Beispiel bei Neocast III und Bio Portadur zu finden.

| | AL | BM | BP | DH | DL | DM | EA | NC | PM |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| AC | s | ns | ns | ns | ns | ns | ns | s | s |
| AL | | s | s | s | ns | s | s | ns | s |
| BM | | | ns | ns | ns | ns | ns | ns | s |
| BP | | | | ns | ns | ns | ns | s | s |
| DH | | | | | ns | ns | ns | s | s |
| DL | | | | | | ns | ns | ns | s |
| DM | | | | | | | ns | s | s |
| EA | | | | | | | | s | s |
| NC | | | | | | | | | s |

Tab. 13: t-Test Ergebnisse der Eisenionenabgabe. Verwendete Abkürzungen: s: signifikant und ns: nicht signifikant. Erläuterungen zu den Abkürzungen der jeweiligen Dentallegierungen wie in Abb. 19.

| | AL | BM | BP | DH | DL | DM | EA | NC | PM |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| AC | ns | s | s |
| AL | | ns |
| BM | | | ns |
| BP | | | | ns | ns | ns | ns | ns | ns |
| DH | | | | | ns | ns | ns | s | s |
| DL | | | | | | ns | ns | ns | ns |
| DM | | | | | | | ns | ns | ns |
| EA | | | | | | | | ns | ns |
| NC | | | | | | | | | ns |

Tab. 14: t-Test Ergebnisse der Palladiumionenabgabe. Verwendete Abkürzungen: s: signifikant und ns: nicht signifikant. Erläuterungen zu den Abkürzungen der jeweiligen Dentallegierungen wie in Abb. 19.

Die Palladiumionenabgabe, Tab. 14, war überwiegend nicht signifikant. Signifikante Unterschiede imponierten bei AGC Special mit Neocast III beziehungsweise mit Pontor MPF, und bei Degudent H mit Neocast III beziehungsweise Pontor MPF.

Die statistische Auswertung der Silberionenabgabe, aus Tab. 15 zu entnehmen, ergab, dass in den meisten Fällen ein signifikanter Unterschied zwischen den einzelnen Legierungen in der Silberionenabgabe vorlag. Als Beispiel zu nennen wären für diesen Fall Degudent LTG und Allround 55 LF oder Degunorm und Benchmark III. Nicht signifikante Unterschiede fanden sich auch, zum Beispiel bei Degudent H und AGC Special, allerdings traten sie deutlich seltener auf.

| | AL | BM | BP | DH | DL | DM | EA | NC | PM |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| AC | s | ns | s | ns | ns | s | s | s | s |
| AL | | s | ns | s | s | s | ns | ns | ns |
| BM | | | s | ns | ns | s | s | s | s |
| BP | | | | s | s | ns | ns | s | s |
| DH | | | | | s | s | s | s | s |
| DL | | | | | | ns | s | s | s |
| DM | | | | | | | ns | s | s |
| EA | | | | | | | | ns | ns |
| NC | | | | | | | | | ns |

Tab. 15: t-Test Ergebnisse der Silberionenabgabe. Verwendete Abkürzungen: s: signifikant und ns: nicht signifikant. Erläuterungen zu den Abkürzungen der jeweiligen Dentallegierungen wie in Abb. 19

4.2 Elektrochemischer Test

4.2.1 Ergebnisse des elektrochemischen Tests – Ruhepotentiale der Legierungen

Das Ruhepotential wurde über zwei Stunden gemessen. Das Potential, das sich nach diesen zwei Stunden eingestellt hatte, wurde anschließend festgehalten. Die anschließende Bestimmung des Durchbruchpotentials wurde bei einer Spannung begonnen, die 150 mV unter dem ermittelten Ruhepotential lag. Wie aus Tab. 16 und Abb. 20 zu entnehmen, variierten die Werte für das Ruhepotential bei ein- und derselben Legierung zum Teil stark. Die größte Abweichung war bei AGC Special zu finden, dicht gefolgt von Degudent LTG. Die geringsten Abweichungen fanden sich bei Bio Portadur, Degunorm und Neocast III.

| | Median | Mittelwert | Standardab. | Maximum | Minimum |
|------------------|--------|------------|-------------|---------|---------|
| AGC Special | -29 | -34 | 85 | 56 | -133 |
| Allround 55 LF | -20 | -15 | 44 | 43 | -64 |
| Benchmark III | 87 | 86 | 32 | 124 | 46 |
| Bio Portadur | 48 | 46 | 19 | 68 | 21 |
| Degudent H | -37 | -39 | 44 | 0 | -82 |
| Degudent LTG | -57 | -83 | 78 | -24 | -192 |
| Degunorm | 108 | 101 | 24 | 121 | 68 |
| Esteticor Avenir | -54 | -55 | 67 | 20 | -133 |
| Neocast III | 157 | 151 | 27 | 176 | 112 |
| Pontor MPF | 106 | 103 | 32 | 136 | 64 |

Tab. 16: Deskriptive Statistik der Ruhepotentiale der Legierungen in mV.

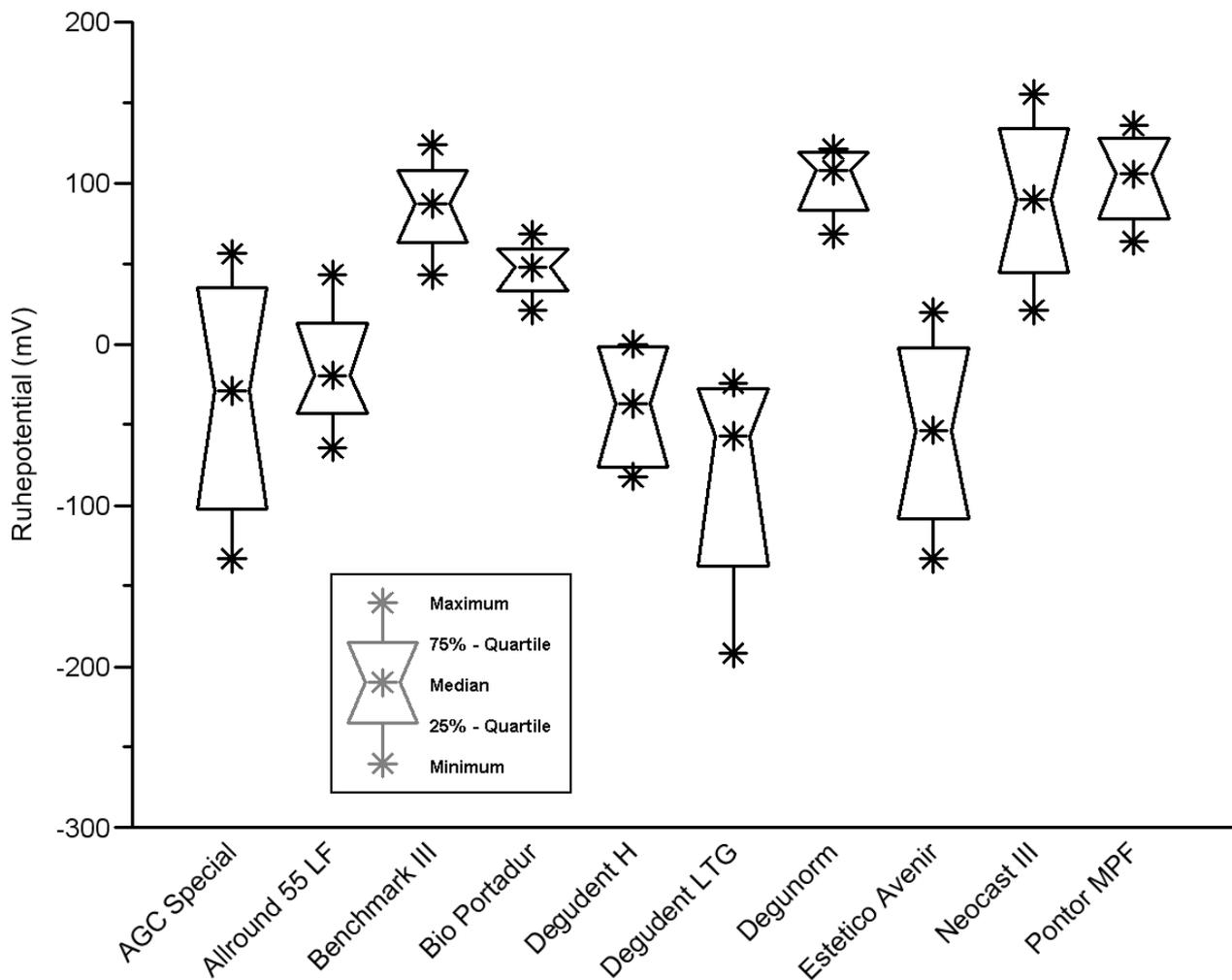


Abb. 20: Ruhepotentiale der Legierungen in mV. Die Bedeutung der Box/Whisker Diagramme ist wie folgt: 50 % der Messergebnisse liegen im Bereich der Box, welche durch das 25 % und das 75 % Quartile begrenzt wird. Der Median wird durch das Sternchen in der Box veranschaulicht. Minimal- und Maximalwert werden durch das untere beziehungsweise das obere Sternchen symbolisiert. Die Whisker stellen die außerhalb der Box liegenden Werte dar.

4.2.2 Statistische Auswertung des elektrochemischen Tests – Ruhepotentiale

In Tab. 17 werden die Ergebnisse für den t-Test für die Ruhepotentiale dargestellt. Meistenfalls unterschieden sich die Ruhepotentiale der einzelnen Legierungen signifikant voneinander. Zur Veranschaulichung können hierfür zum Beispiel Pontor MPF und Bio Portadur aber auch Degudent LTG und Benchmark III aufgeführt werden.

In etwa ein Drittel aller Fälle unterschieden sich die Legierungen untereinander nicht signifikant. So zum Beispiel Degudent LTG und AGC Special, Degunorm und Benchmark III oder Esteticor Avenir und Allround 55 LF.

| | AL | BM | BP | DH | DL | DM | EA | NC | PM |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| AC | ns | s | ns | ns | ns | s | ns | s | s |
| AL | | s | s | ns | ns | s | ns | s | s |
| BM | | | ns | s | s | ns | s | s | ns |
| BP | | | | s | s | s | s | s | s |
| DH | | | | | ns | s | ns | s | s |
| DL | | | | | | s | ns | s | s |
| DM | | | | | | | s | s | ns |
| EA | | | | | | | | s | s |
| NC | | | | | | | | | ns |

Tab. 17: t-Test Ergebnisse der Ruhepotentiale des elektrochemischen Tests. Verwendete Abkürzungen: s: signifikant und ns: nicht signifikant. Erläuterungen zu den Abkürzungen der jeweiligen Dentallegierungen wie in Abb. 19.

4.2.3 Ergebnisse des elektrochemischen Tests – Auswertung der gemessenen Diagramme

Die *DIN ISO 10271* [2001] gibt ein Beispiel für den Verlauf einer Kurve, anhand derer das Durchbruchpotential bestimmt werden soll. Diese Kurve ist schematisch in Abb. 21 dargestellt. Der Strom wird hier logarithmisch auf der y-Achse und die Spannung linear auf der x-Achse aufgetragen. Während der Auswertung der Versuchsergebnisse stellte sich heraus, dass der Kurvenverlauf der untersuchten Legierungen von dem in der DIN-Norm angegebenen abwich. Der abweichende Kurvenverlauf kann sich dadurch erklären, dass der Kurvenverlauf abhängig ist vom untersuchten Material, vom verwendeten Elektrolyten und von der Scangeschwindigkeit. In den meisten Fällen stellte sich die logarithmische Darstellung mit zwei Plateaus dar, wie aus Abb. 22 zu entnehmen. Die Auswertung erfolgte am Ende des zweiten Plateaus. In Abb. 23 bis Abb. 28 sind die ermittelten Strom-Spannungsverläufe für ausgewählte Proben dargestellt. Bei Esteticor Avenir und Pontor MPF fiel auf, dass es nicht zum Auftreten der oben beschriebenen Plateaus in der logarithmischen Auftragung kam, wie aus Abb. 27 am Beispiel von Pontor MPF zu entnehmen.

Die *DIN ISO 10271* gibt vor, dass die Auswertung der Diagramme in der logarithmischen Auftragung zu erfolgen hat. Bei Allround 55 LF, Probe Nummer 3, war dies nicht möglich, da der logarithmische Kurvenverlauf keinerlei Charakteristik aufwies, die eine Interpretation zugelassen hätte (Abb. 24). Hier wurde die Auswertung anhand der linearen Auftragung durchgeführt. Zusätzlich zur logarithmischen Auswertung wurde der Kurvenverlauf zur Absicherung der Ergebnisse immer mit der linearen Auswertung des Kurvenverlaufs verglichen. Bei fast allen Legierungen lieferte die Auswertung der linearen Darstellung ein höheres Durchbruchpotential als die Auswertung der logarithmischen Darstellung. Dies wird in Abb. 25 und Abb. 26 am Beispiel von AGC Special verdeutlicht. Lediglich bei Benchmark III, Degunorm und Pontor MPF ergaben sich für logarithmische und lineare Auswertung die gleichen Ergebnisse, am Beispiel von Pontor MPF dargestellt in Abb. 27 und Abb. 28.

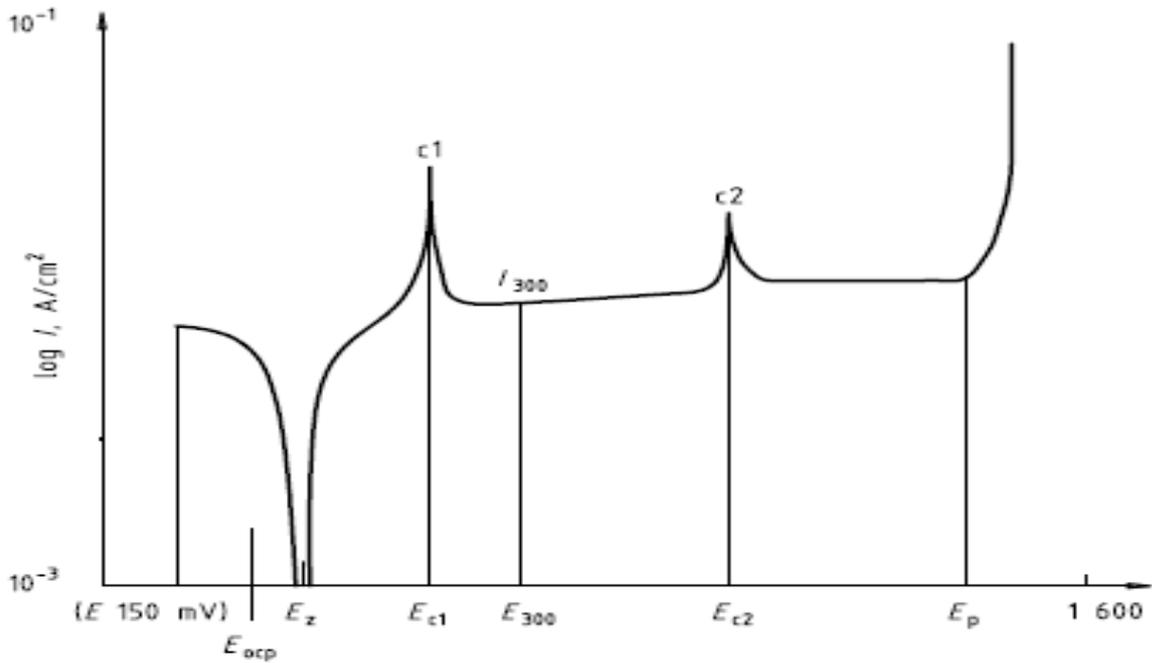


Abb. 21: Graph zur Bestimmung des Durchbruchpotentials nach DIN ISO 10271. Auf der y-Achse ist der Strom logarithmisch aufgetragen. Die Spannung wird linear auf der x-Achse aufgetragen. EP steht für das Durchbruchpotential.

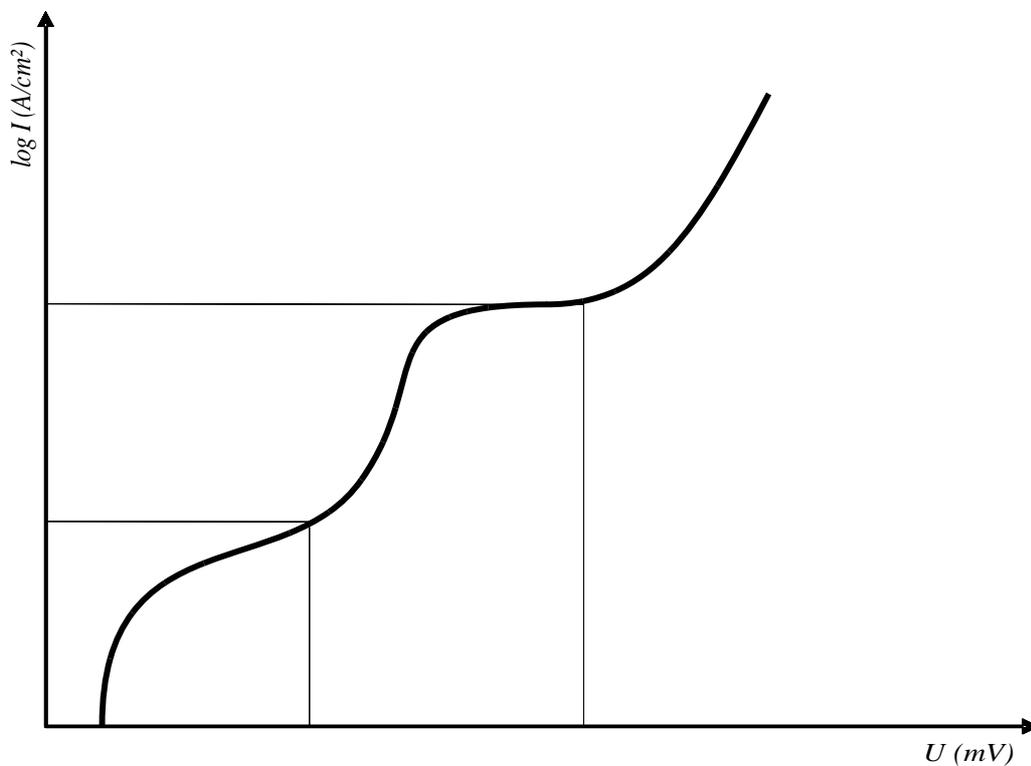


Abb. 22: Schematische Darstellung des Kurvenverlaufs des Durchbruchpotentials in der vorliegenden Untersuchung. Der Durchbruch erfolgt am Ende des zweiten Plateaus im Bereich der Markierung.

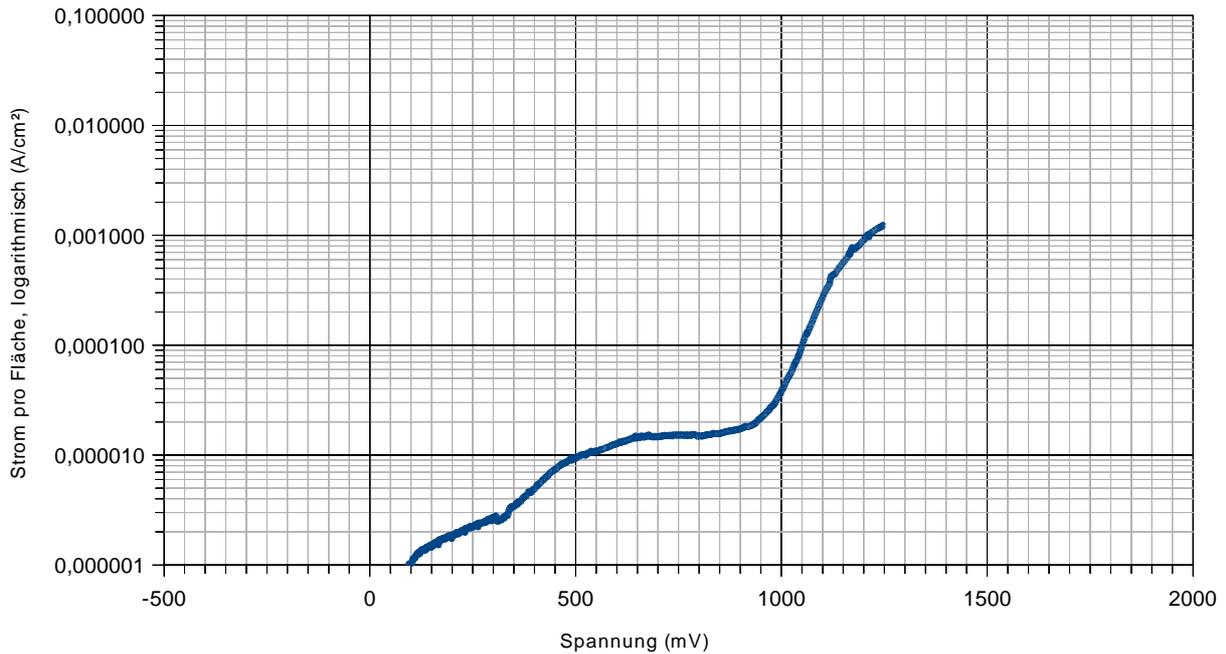


Abb. 23: Darstellung des Strom-Spannungsverlaufs im Versuch am Beispiel von Degudent H, Probennummer 3, logarithmische Auftragung. Deutlich zu erkennen sind die zwei Plateaus. Auf der y-Achse ist der Strom logarithmisch aufgetragen, auf der x-Achse linear die Spannung in mV.

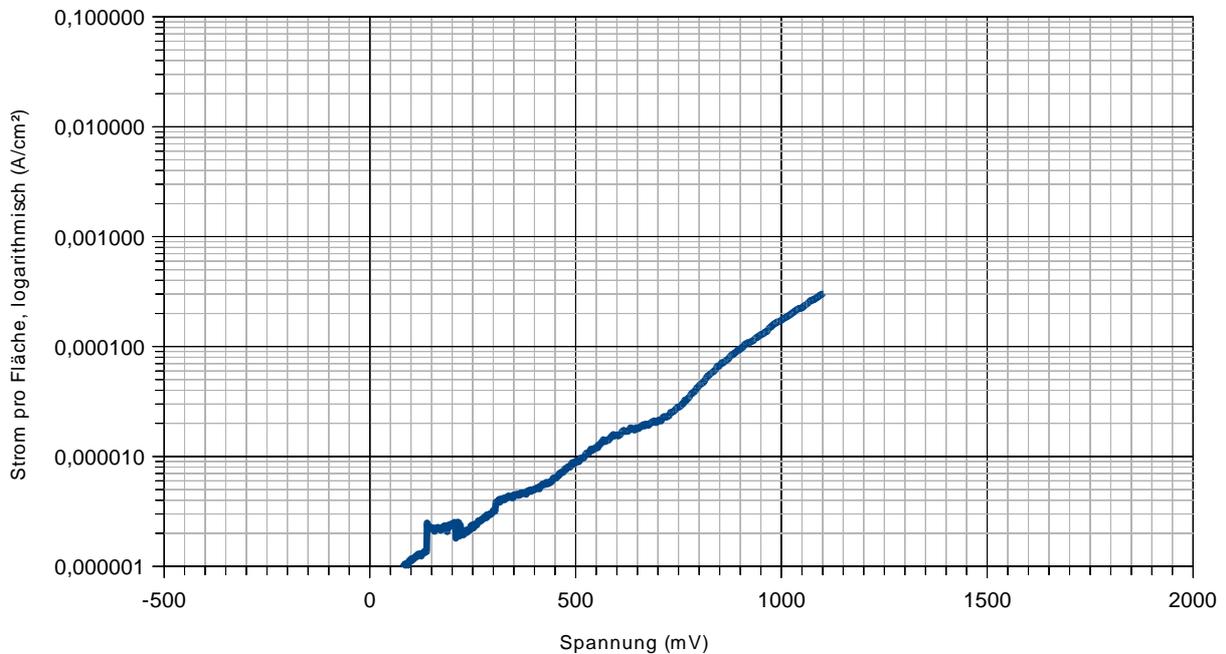


Abb. 24: Darstellung des Strom-Spannungsverlaufs am Beispiel von Allround 55 LF, Probennummer 3, logarithmische Auftragung. Eine Auswertung war hier aufgrund des nicht eindeutigen Kurvenverlaufs nicht möglich.

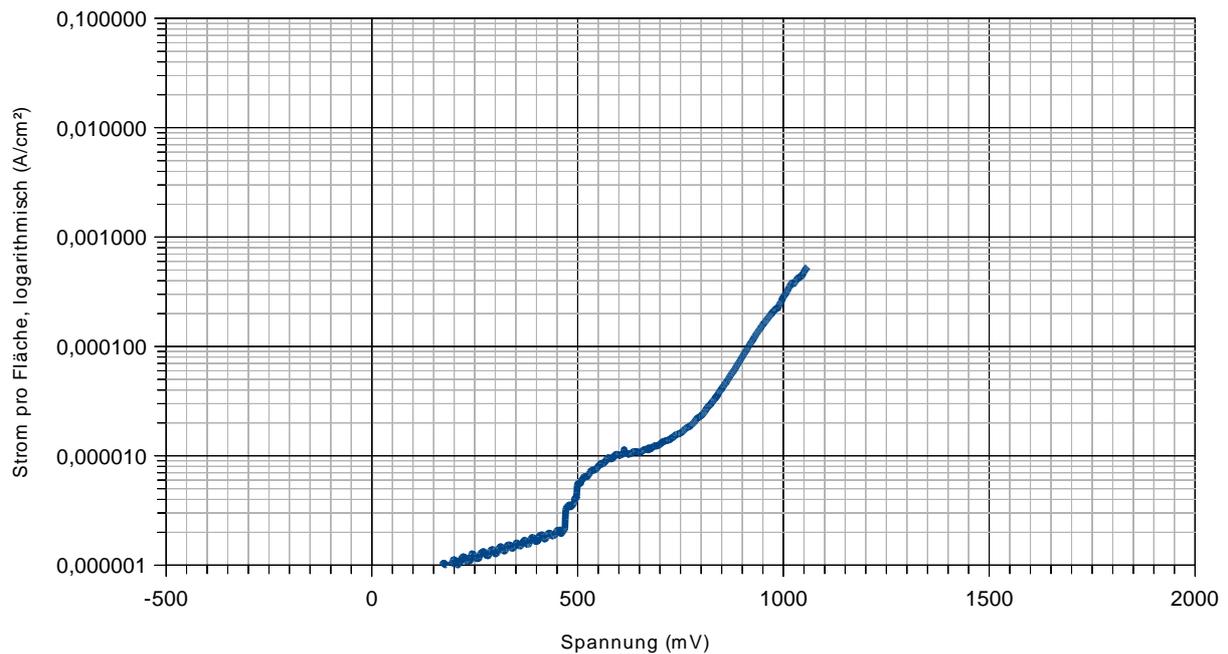


Abb. 25: Schematische Darstellung des Strom-Spannungsverlaufs am Beispiel von AGC Special, Probennummer 4, logarithmische Auftragung.

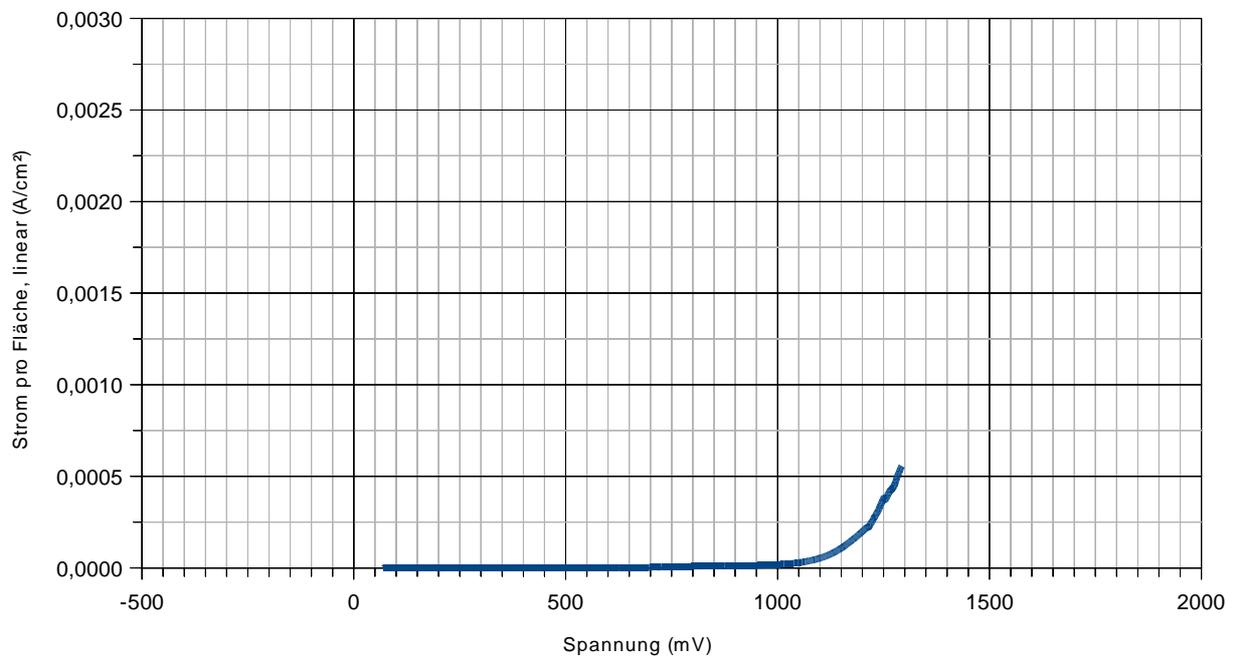


Abb. 26: Schematische Darstellung des Strom-Spannungsverlaufs am Beispiel von AGC Special, Probennummer 4, lineare Auftragung. Der Wert für das Durchbruchpotential ist in der linearen Auftragung höher als in der logarithmischen.

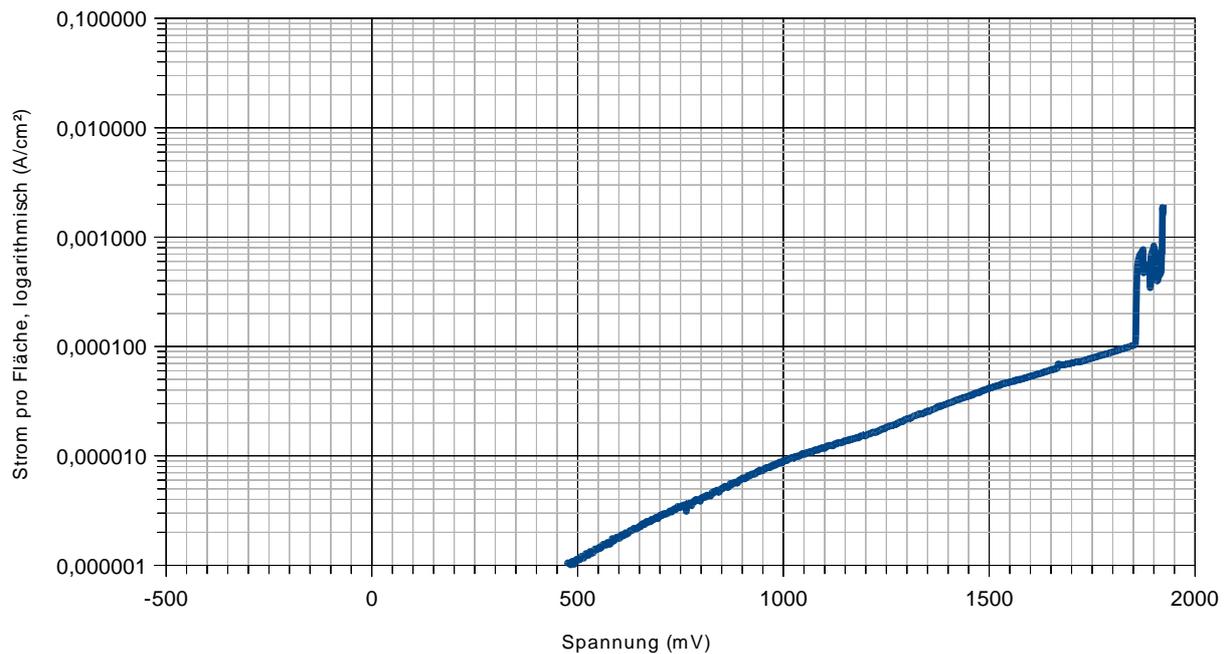


Abb. 27: Schematische Darstellung des Strom-Spannungsverlaufs am Beispiel von Pontor MPF, Probennummer 4, logarithmische Auftragung. Deutlich zu erkennen ist, dass es hier keine Plateaus gibt.

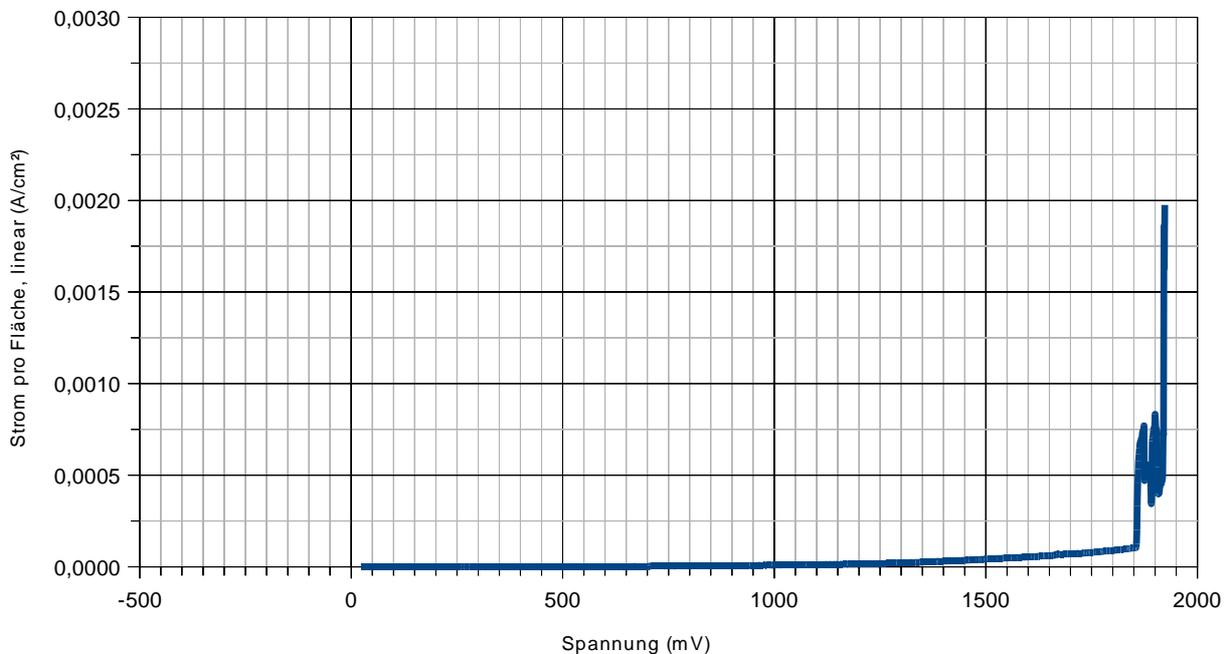


Abb. 28: Schematische Darstellung des Strom-Spannungsverlaufs am Beispiel von Pontor MPF, Probennummer 4, lineare Auftragung. Vergleicht man die logarithmische Auftragung mit der linearen, so ist zu erkennen, dass der Wert für das Durchbruchpotential gleich groß ist.

4.2.4 Ergebnisse des elektrochemischen Tests – Durchbruchpotentiale der Legierungen

Die ermittelten Durchbruchpotentiale der Legierungen sind in Tab. 18 und Abb. 29 dargestellt. Sie lassen sich in verschiedene Bereiche unterteilen. Im Vergleich zu den anderen untersuchten Legierungen weisen Allround 55 LF, Degudent H sowie Neocast III mit Mittelwerten zwischen 558 und 578 mV eher niedrige Durchbruchpotentiale auf.

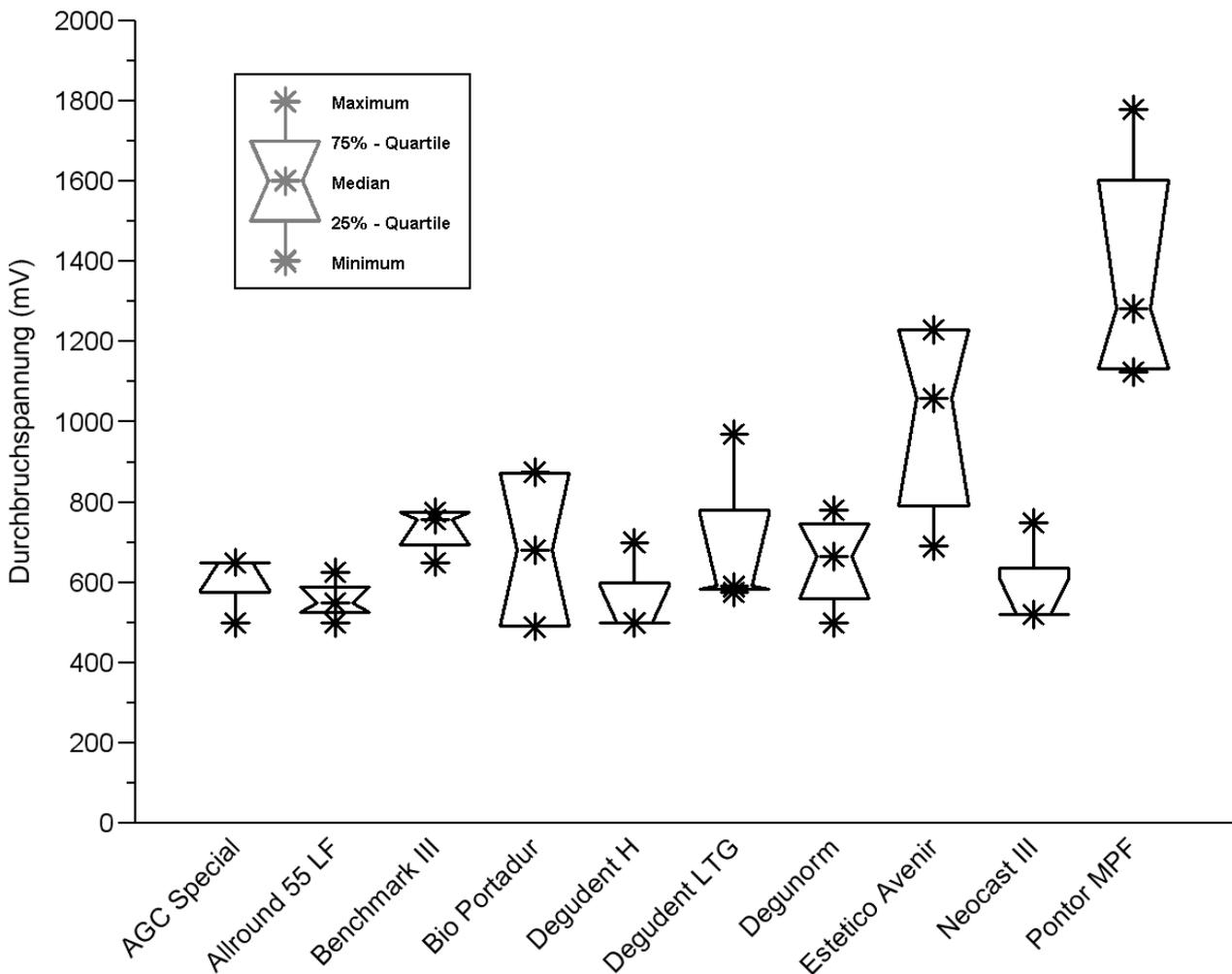


Abb. 29: Durchbruchpotentiale der Legierungen in mV. Die Bedeutung der Box/Whisker Diagramme ist wie folgt: 50 % der Messergebnisse liegen im Bereich der Box, welche durch das 25 % und das 75 % Quartile begrenzt wird. Der Median wird durch das Sternchen in der Box veranschaulicht. Minimal- und Maximalwert werden durch das untere beziehungsweise das obere Sternchen symbolisiert. Die Whisker stellen die außerhalb der Box liegenden Werte dar.

In den Bereich mit mittleren gemessenen Spannungen von 600 bis 735 mV ließen sich AGC Special, Benchmark III, Bio Portadur, Degudent LTG und Degunorm aufnehmen. Besonders hohe

Durchbruchspotentiale stachen bei Esteticor Avenir und Pontor MPF hervor. Die gemessenen Mittelwerte lagen hier im Bereich zwischen 1010 bis 1368 mV.

Das Durchbruchpotential von AGC Special lag im Mittelwert bei 600 mV, die Standardabweichung lag bei 87. Allround 55 LF wies mit einem Mittelwert von 558 mV das niedrigste Durchbruchpotential aller untersuchten Legierungen auf. Seine minimale Durchbruchsspannung lag bei 500 mV, seine höchste bei 625 mV. Die berechnete Standardabweichung lag bei 63.

Untersuchte man Benchmark III erhielt man einen Mittelwert von 735 mV mit einer Standardabweichung von 59. Bei Bio Portadur ergab sich das Problem, dass die eine Hälfte der Werte ein Durchbruchpotential von 490 mV aufwies und die andere Hälfte ein Durchbruchpotential von 875 mV. Hier war es nicht möglich zu bestimmen, welcher der beiden Werte richtig war. Ein Messfehler wurde aufgrund des wiederholten Auftretens ausgeschlossen. Der hieraus resultierende Mittelwert lag bei 681 mV. Mit einem Wert von 221 war die Standardabweichung verhältnismäßig hoch. Degudent H lag mit einem gemessenen durchschnittlichen Durchbruchpotential von 567 mV im unteren Bereich. Die ermittelten Durchbruchspotentiale lagen zwischen 500 und 700 mV.

Die gemessenen Durchbruchspotentiale von Degudent LTG lagen im oberen Bereich der getesteten Legierungen mit einem Mittelwert von 712 mV. Die Ergebnisse lagen zwischen 575 und 970 mV. Die Standardabweichung war mit 224 hoch. Bei Degunorm ergab sich ein Mittelwert von 653 mV und eine Standardabweichung von 121.

Esteticor Avenir besaß mit einem Mittelwert von 1010 mV das zweithöchste Durchbruchpotential der Messreihe. Auffällig ist hier die große Streuung der Ergebnisse mit einem minimalen Durchbruchpotential von 690 und einem maximalen von 1230 mV. Auch hier ist die Standardabweichung mit 267 verhältnismäßig hoch.

Die ermittelten Durchbruchspotentiale für Neocast III lagen zwischen 520 und 750 mV. Daraus ergab sich ein Mittelwert von 578 mV mit einer Standardabweichung von 115. Mit einem minimalen Durchbruchpotential von 1125 und einem maximalen von 1780 mV ist Pontor MPF die Legierung mit dem höchsten Durchbruchpotential. Die großen Schwankungen waren hier auffällig, ebenso die Standardabweichung von 308.

| | Median | Mittelwert | Standardab. | Maximum | Minimum |
|-----------------|--------|------------|-------------|---------|---------|
| AGC Special | 650 | 600 | 87 | 650 | 500 |
| Allround 55 LF | 550 | 558 | 63 | 625 | 500 |
| Benchmark III | 758 | 735 | 59 | 775 | 650 |
| Bio Portadur | 680 | 681 | 221 | 875 | 490 |
| Degudent H | 500 | 567 | 115 | 700 | 500 |
| Degudent LTG | 590 | 712 | 224 | 970 | 575 |
| Degunorm | 665 | 653 | 121 | 780 | 500 |
| Estetico Avenir | 1060 | 1010 | 267 | 1230 | 690 |
| Neocast III | 520 | 578 | 115 | 750 | 520 |
| Pontor MPF | 1283 | 1368 | 308 | 1780 | 1125 |

Tab. 18: Deskriptive Statistik zu den Durchbruchpotentialen der Legierungen in mV.

4.2.5 Statistische Auswertung des elektrochemischen Tests – Durchbruchpotentiale

In Tab. 19 werden die Ergebnisse des t-Tests für die Durchbruchpotentiale dargestellt. Die meisten Legierungen unterscheiden sich nicht signifikant voneinander abgesehen von einigen kleinen Ausnahmen wie zum Beispiel Benchmark III und Allround 55 LF. Lediglich Pontor MPF unterscheidet sich signifikant von allen anderen Legierungen bis auf eine Ausnahme, Estetico Avenir.

| | AL | BM | BP | DH | DL | DM | EA | NC | PM |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| AC | ns | s |
| AL | | s | ns | ns | ns | ns | s | ns | s |
| BM | | | ns | ns | ns | ns | ns | ns | s |
| BP | | | | ns | ns | ns | ns | ns | s |
| DH | | | | | ns | ns | s | ns | s |
| DL | | | | | | ns | ns | ns | s |
| DM | | | | | | | ns | ns | s |
| EA | | | | | | | | s | ns |
| NC | | | | | | | | | s |

Tab. 19: t-Test Ergebnisse der Durchbruchpotentiale. Verwendete Abkürzungen: s: signifikant und ns: nicht signifikant. Erläuterungen zu den Abkürzungen der jeweiligen Dentallegierungen wie in Abb. 19.

4.3 Ergebnisse der Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop

4.3.1 Dokumentation von Oberflächenveränderungen im Rasterelektronenmikroskop vor Korrosion und nach statischem Immersionstest

Von allen Metallegierungen wurden vor Beginn der Korrosionsversuche Bilder im Rasterelektronenmikroskop angefertigt. Nach Beendigung des statischen Immersionsversuchs wurden erneut Bilder angefertigt und mit den Bildern vor Korrosion verglichen. Durch den Vergleich der Bilder, die vor und nach Korrosion erstellt worden waren, war es möglich zwischen herstellungsbedingten Oberflächenstrukturen und Korrosionsspuren zu unterscheiden. Die hier abgebildeten Aufnahmen stellen lediglich eine Auswahl aller erstellten Bilder dar. An ihnen soll exemplarisch verdeutlicht werden, dass es nach einer Woche im Korrosionsmedium zu keiner wesentlichen Veränderung der Metalloberfläche gekommen war. Die Untersuchung der Oberflächen der verschiedenen Proben im Rasterelektronenmikroskop wurde bei 100-, 1000- und 4000-facher Vergrößerung durchgeführt um mögliche Veränderungen erkennen und in ausreichend guter Qualität dokumentieren zu können. Veranschaulichende Beispiele für den Zustand vor und nach Korrosion sind aus Abb. 30, 31 und 32 zu entnehmen.

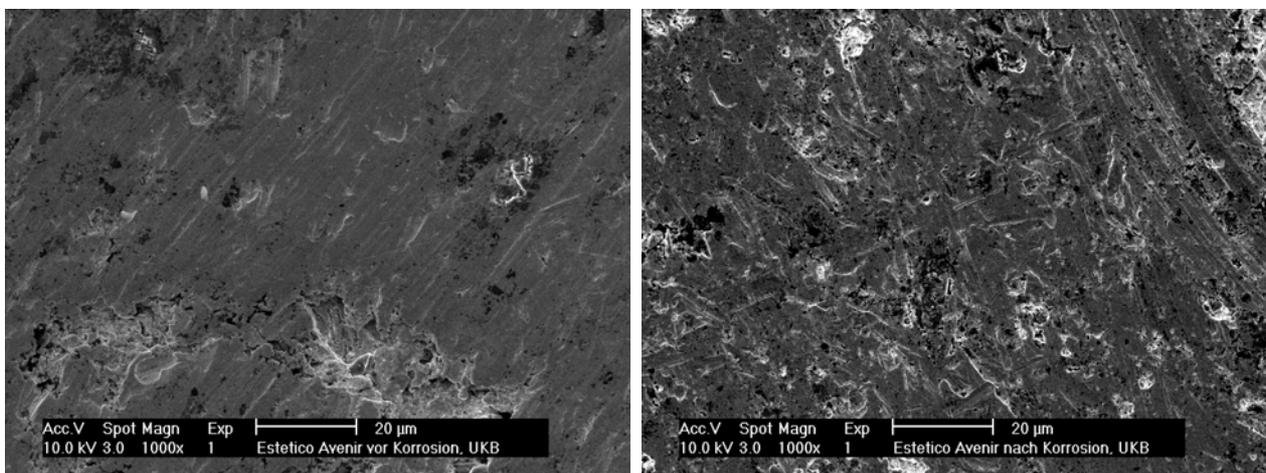


Abb. 30: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Esteticor Avenir vor (links) und nach Korrosion (rechts) bei 1000-facher Vergrößerung.

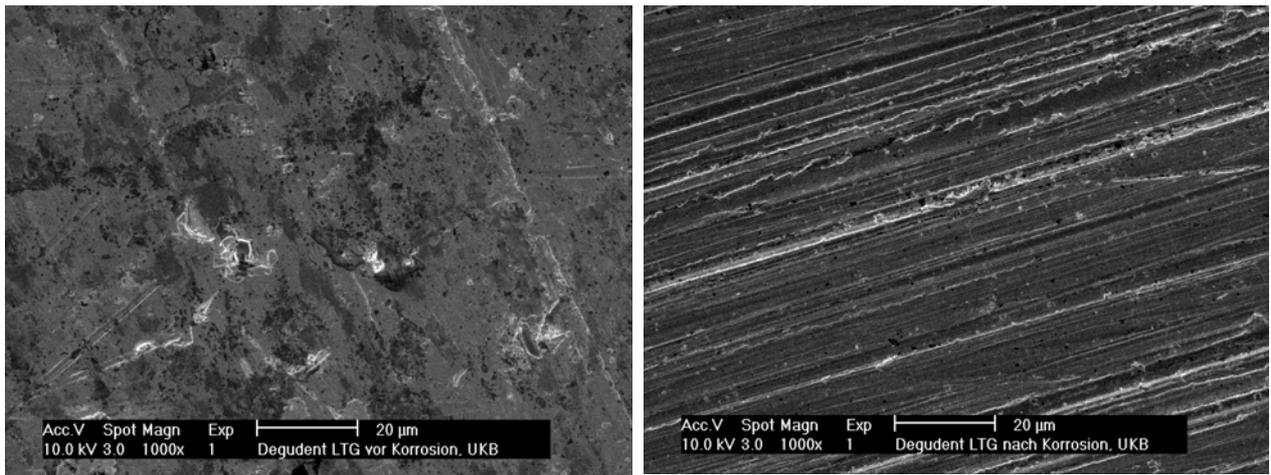


Abb. 31: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Degudent LTG vor (links) und nach Korrosion (rechts) bei 1000-facher Vergrößerung.

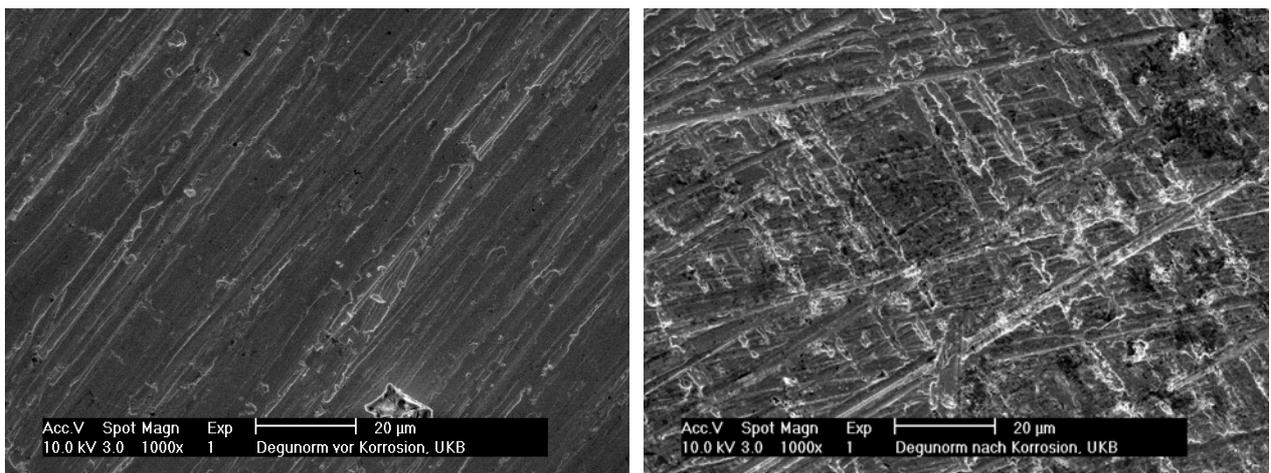
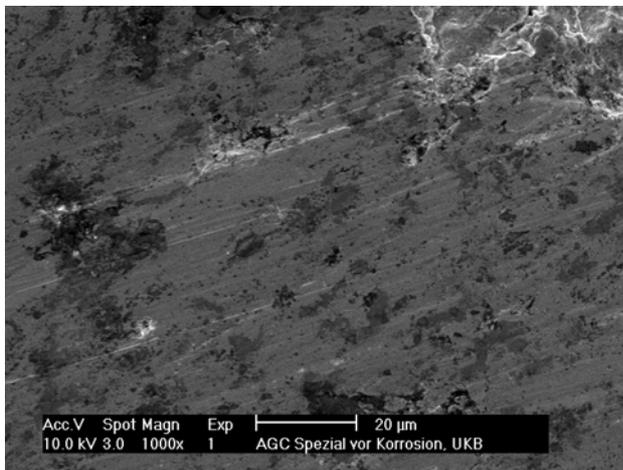


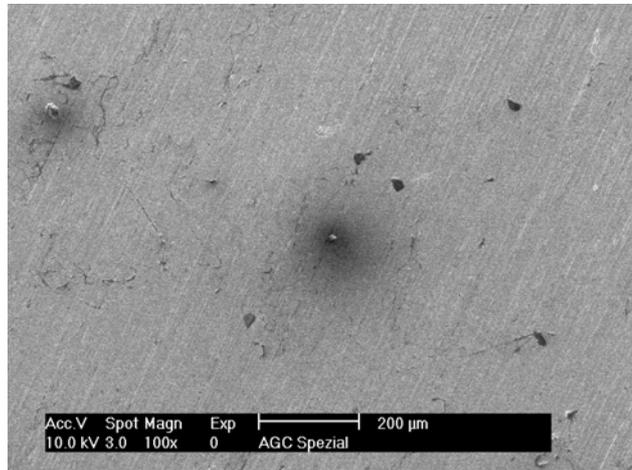
Abb. 32: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Degunorm vor (links) und nach Korrosion (rechts) bei 1000-facher Vergrößerung.

4.3.2 Dokumentation von Oberflächenveränderungen im Rasterelektronenmikroskop vor Korrosion und nach forcierter Korrosion im elektrochemischen Test

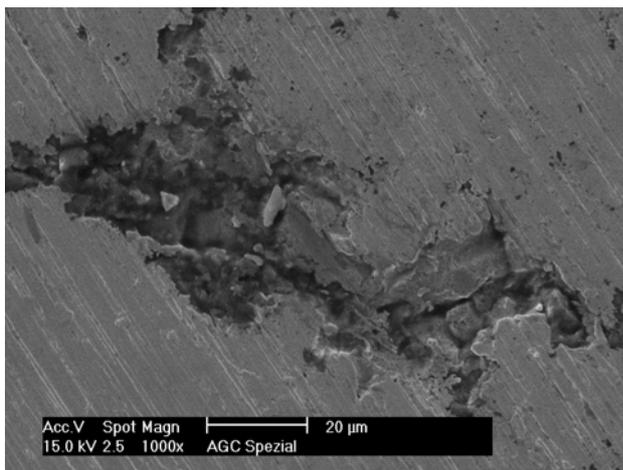
Hier werden die Oberflächenveränderungen nach forcierter Korrosion als Folge des elektrochemischen Test beschrieben. Um herstellungsbedingte Spuren und Korrosionsspuren voneinander unterscheiden zu können, wurden auch hier im Rahmen der Auswertung die Bilder vor Korrosion als Referenz herangezogen. Die einzelnen Legierungen wiesen nach Korrosion einen unterschiedlich starken Korrosionsbefall auf. Veränderte Stellen wurden in 100-, 1000- und 4000-facher Vergrößerung dokumentiert. Beim AGC Special Probenplättchen fanden sich vereinzelt kleine Korrosionsspuren. Der Durchmesser der vom Lochfraß betroffenen Stellen lag meist bei 20 µm. Die Veränderungen waren nur oberflächlich ausgeprägt, wie in Abb. 33 zu erkennen



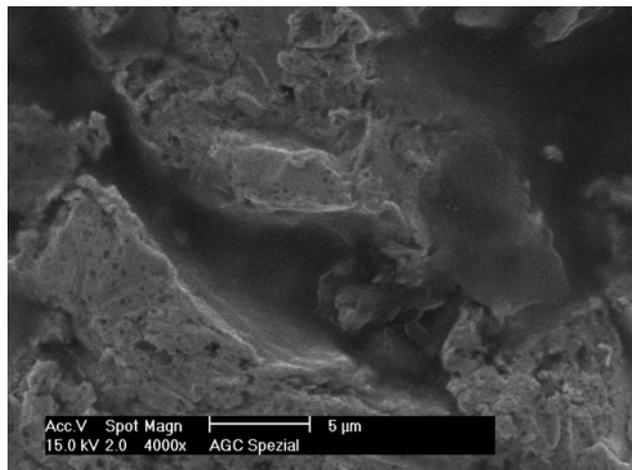
AGC Special vor Korrosion (1000-fach)



AGC Special nach Korrosion (100-fach)

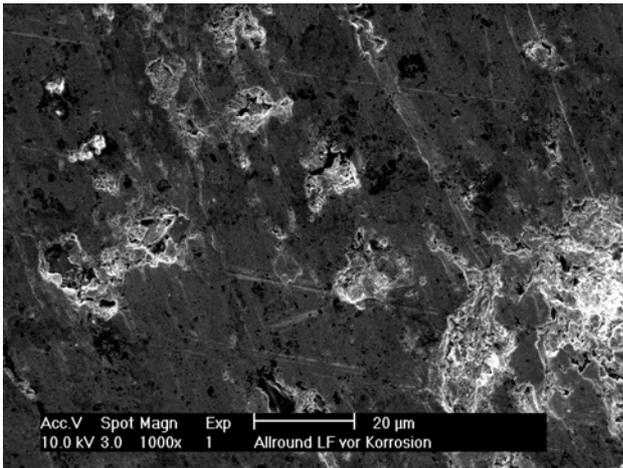


AGC Special nach Korrosion (1000-fach)

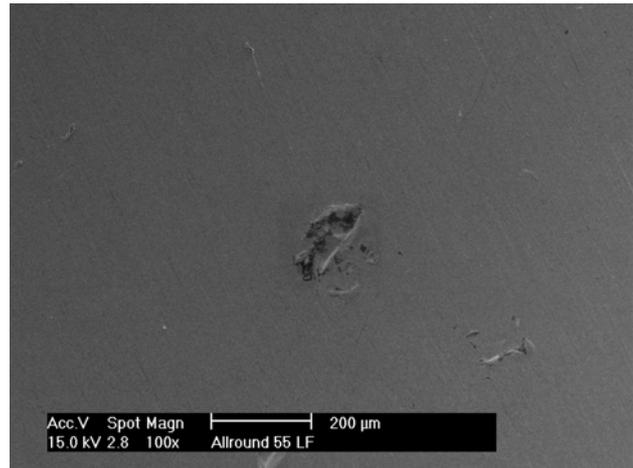


AGC Special nach Korrosion (4000-fach)

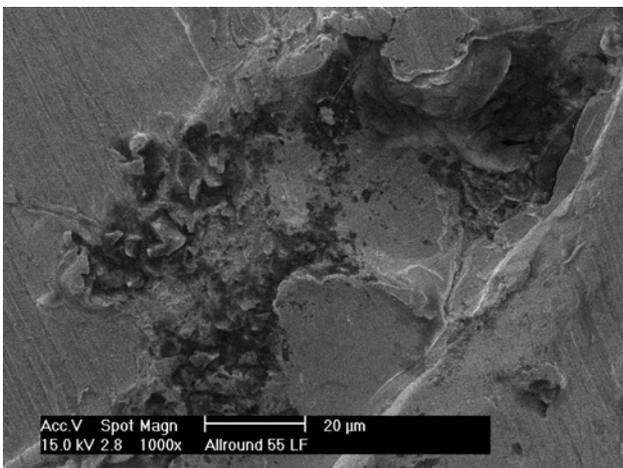
Abb. 33: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von AGC Special vor Korrosion in 1000-facher und nach Korrosion in 100-, 1000- und 4000-facher Vergrößerung.



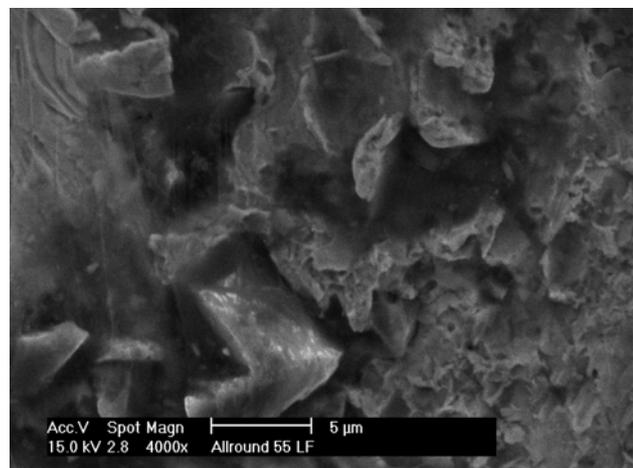
Allround 55 LF vor Korrosion (1000-fach)



Allround 55 LF nach Korrosion (100-fach)



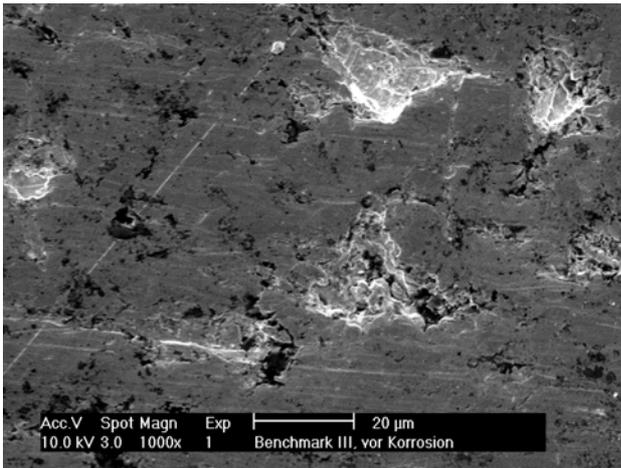
Allround 55 LF nach Korrosion (1000-fach)



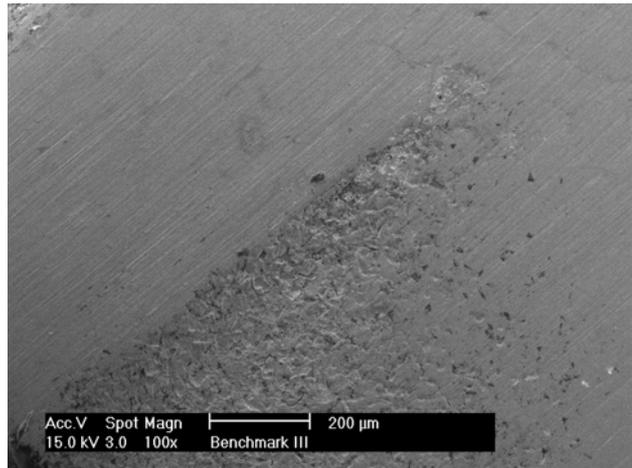
Allround 55 LF nach Korrosion (4000-fach)

Abb. 34: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Allround 55 LF vor Korrosion in 1000-facher und nach Korrosion in 100-, 1000- und 4000-facher Vergrößerung.

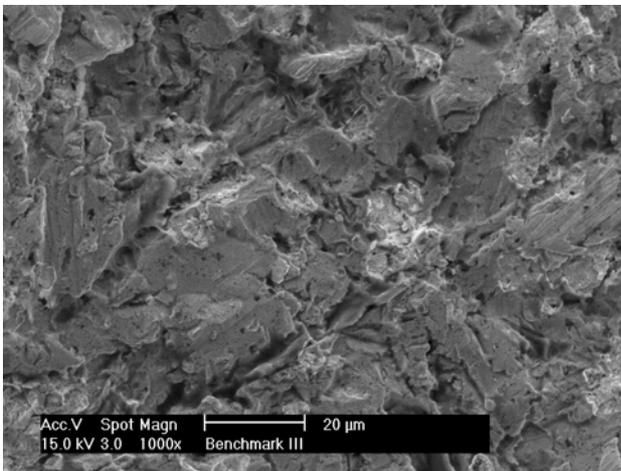
Ebenso fanden sich vereinzelt Korrosionsspuren am Allround 55 LF Probenkörper. Der Durchmesser der Korrosionsspuren war hier mit bis zu 100 µm allerdings größer als bei der obigen Probe. Auch reichten die Veränderungen deutlicher in die Tiefe. Die aufgetretenen Veränderungen sind aus Abb. 34 zu entnehmen.



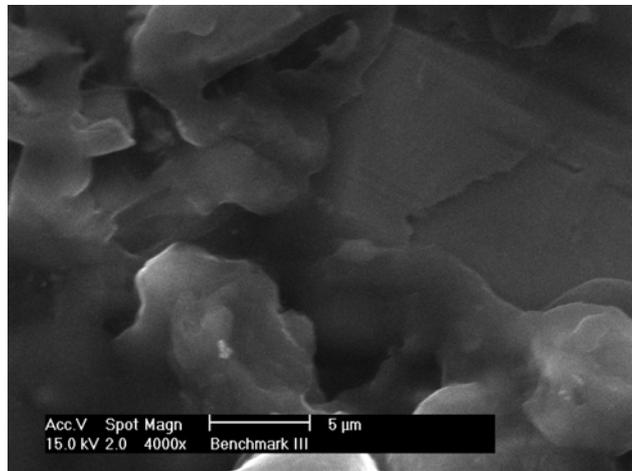
Benchmark III vor Korrosion (1000-fach)



Benchmark III nach Korrosion (100-fach)



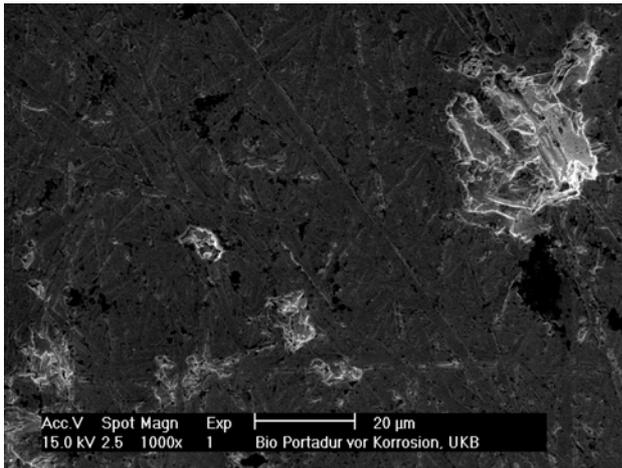
Benchmark III nach Korrosion (1000-fach)



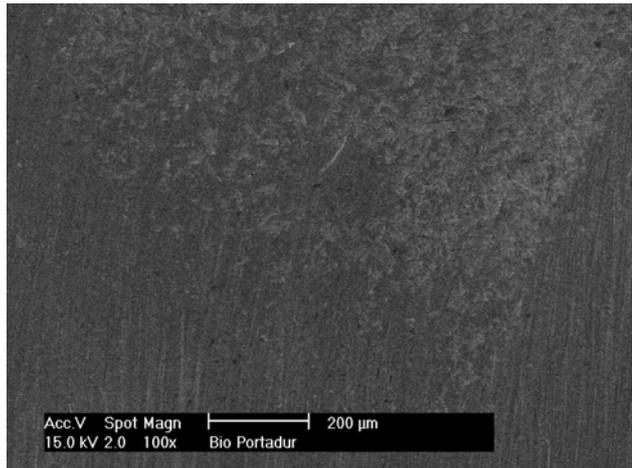
Benchmark III nach Korrosion (4000-fach)

Abb. 35: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Benchmark III vor Korrosion in 1000-facher und nach Korrosion in 100-, 1000- und 4000-facher Vergrößerung.

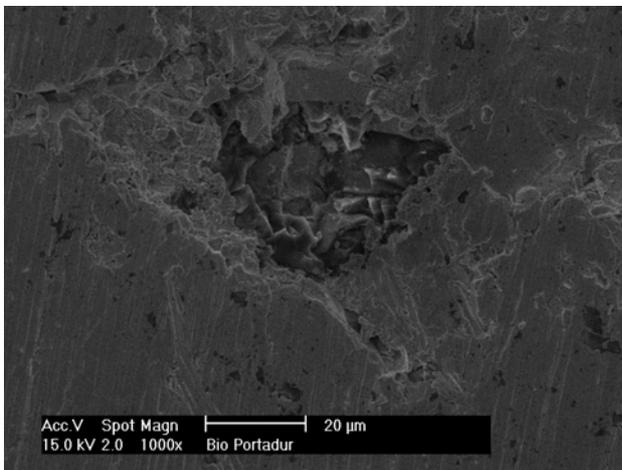
Bei Benchmark III fanden sich großflächige Korrosionsspuren in Form von Flächenkorrosion. Tiefreichende Korrosion im Sinne von Lochfraß trat nicht auf. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Benchmark III Proben sind in Abb. 35 dargestellt.



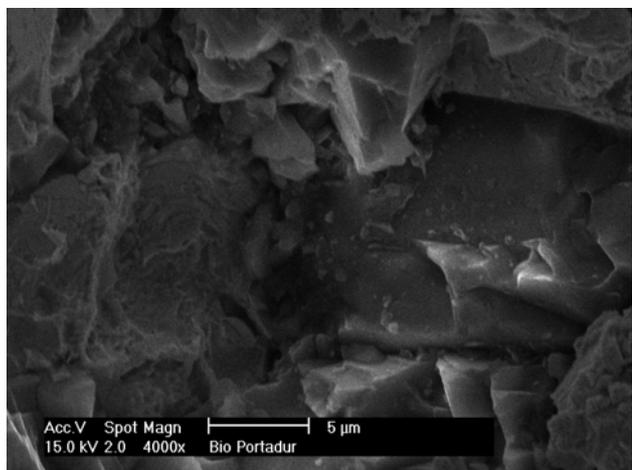
Bio Portadur vor Korrosion (1000-fach)



Bio Portadur nach Korrosion (100-fach)



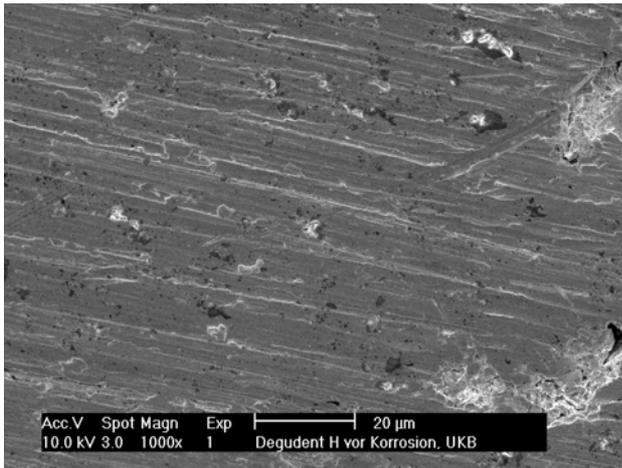
Bio Portadur nach Korrosion (1000-fach)



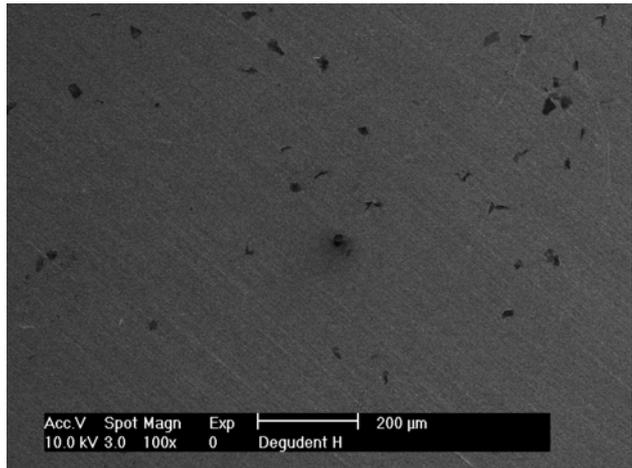
Bio Portadur nach Korrosion (4000-fach)

Abb. 36: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Bio Portadur vor Korrosion in 1000-facher und nach Korrosion in 100-, 1000- und 4000-facher Vergrößerung.

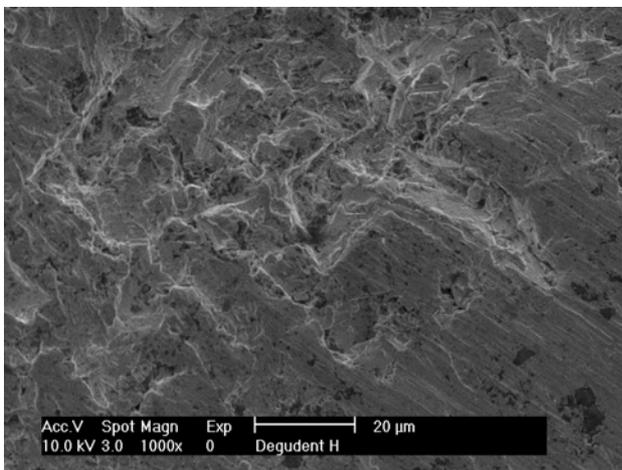
Bio Portadur wies nur wenige tiefgreifende und keine flächigen Korrosionserscheinungen auf (Abb. 36).



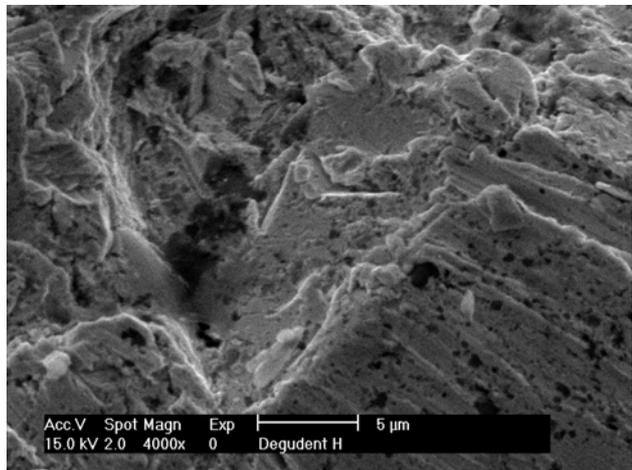
Degudent H vor Korrosion (1000-fach)



Degudent H nach Korrosion (100-fach)



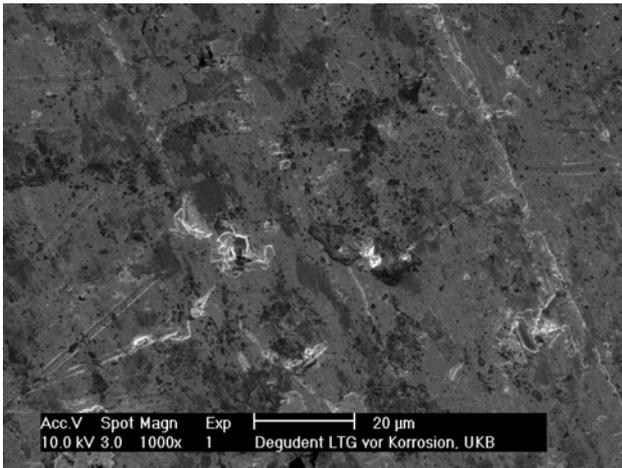
Degudent H nach Korrosion (1000-fach)



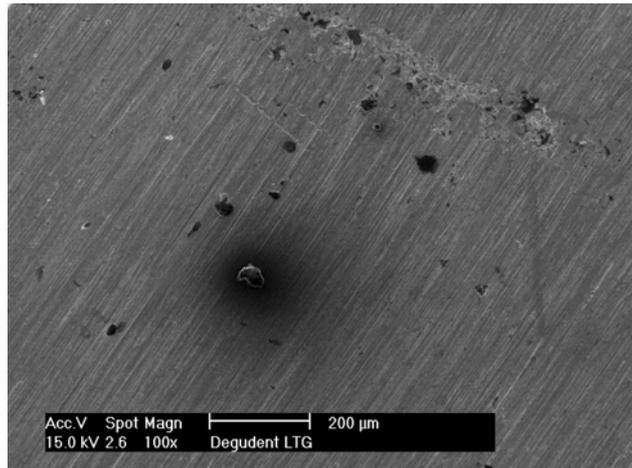
Degudent H nach Korrosion (4000-fach)

Abb. 37: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Degudent H vor Korrosion in 1000-facher und nach Korrosion in 100-, 1000- und 4000-facher Vergrößerung.

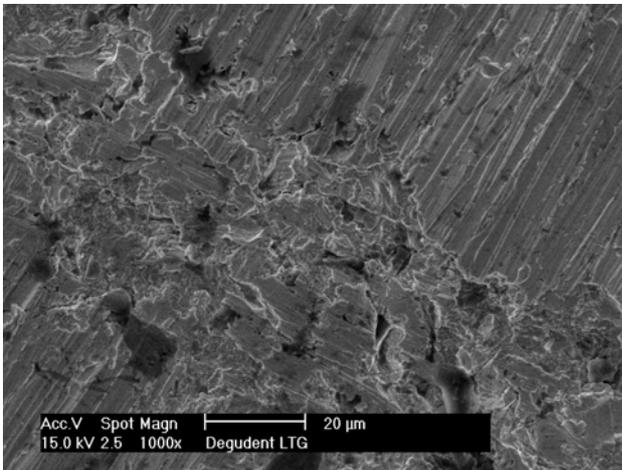
Bei Degudent H fanden sich vereinzelt lokale Korrosionsphänomene, wie Lochfraß, mit einem Durchmesser um 40 µm. Zu flächenabtragender Korrosion kam es hier nicht. Die aufgetretenen Korrosionsphänomene sind in Abb. 37 dargestellt.



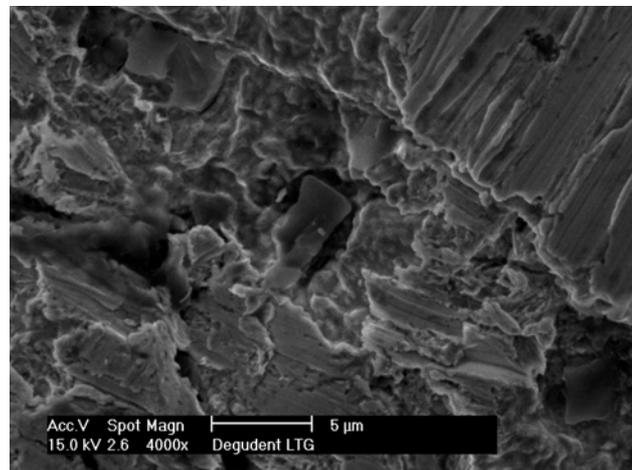
Degudent LTG vor Korrosion (1000-fach)



Degudent LTG nach Korrosion (100-fach)



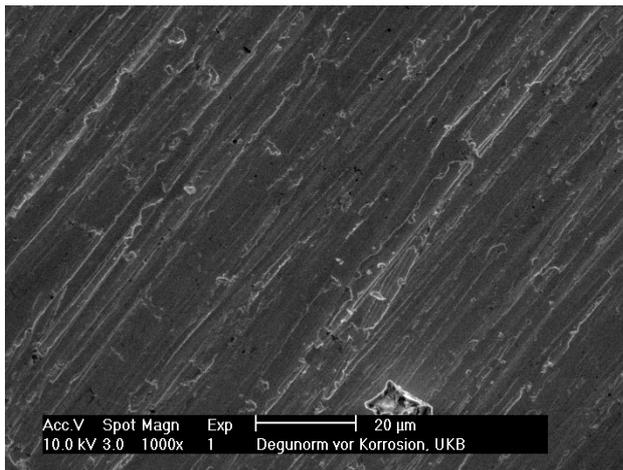
Degudent LTG nach Korrosion (1000-fach)



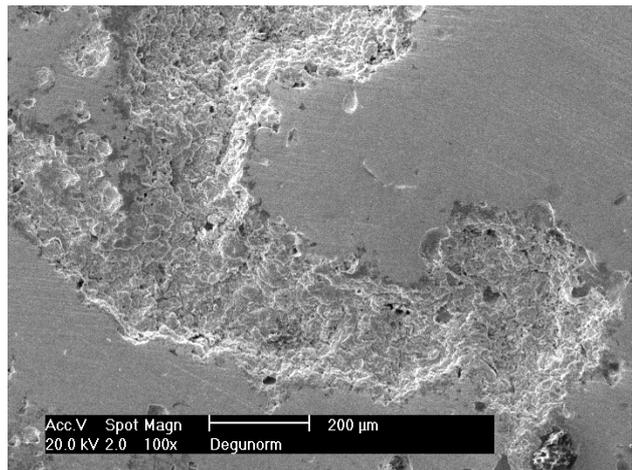
Degudent LTG nach Korrosion (4000-fach)

Abb. 38: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Degudent LTG vor Korrosion in 1000-facher und nach Korrosion in 100-, 1000- und 4000-facher Vergrößerung.

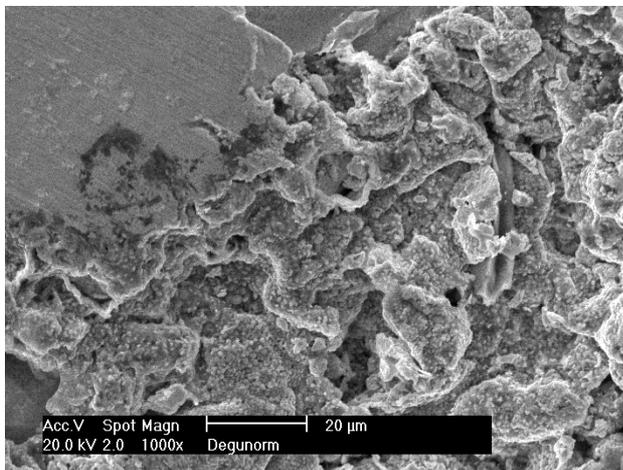
Bei Degudent LTG fanden sich Korrosionsspuren mit einer Länge von bis zu 300 µm, die in die Tiefe ragten, wie aus Abb. 38 zu entnehmen.



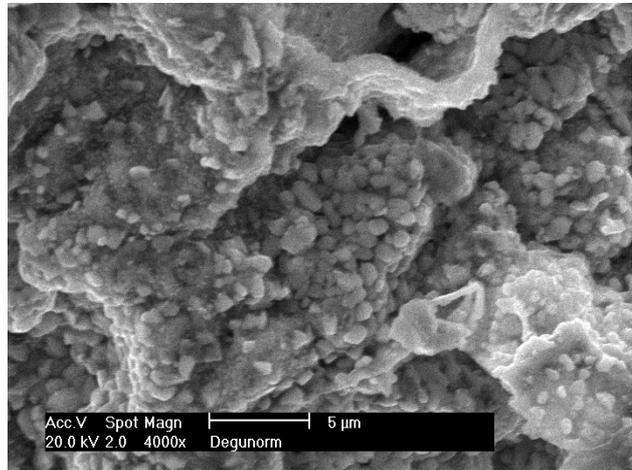
Degunorm vor Korrosion (1000-fach)



Degunorm nach Korrosion (100-fach)



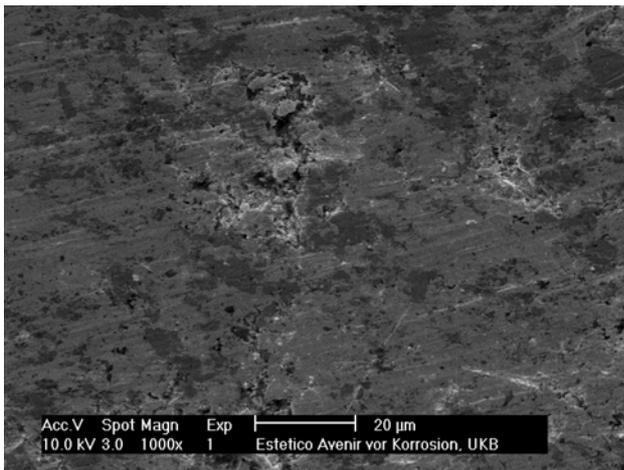
Degunorm nach Korrosion (1000-fach)



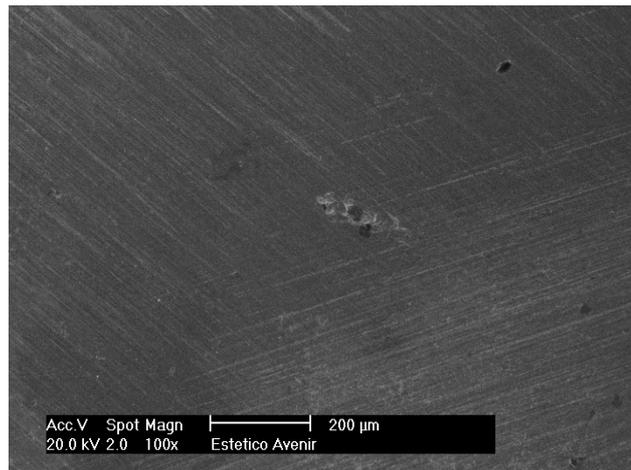
Degunorm nach Korrosion (4000-fach)

Abb. 39: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Degunorm vor Korrosion in 1000-facher und nach Korrosion in 100-, 1000- und 4000-facher Vergrößerung.

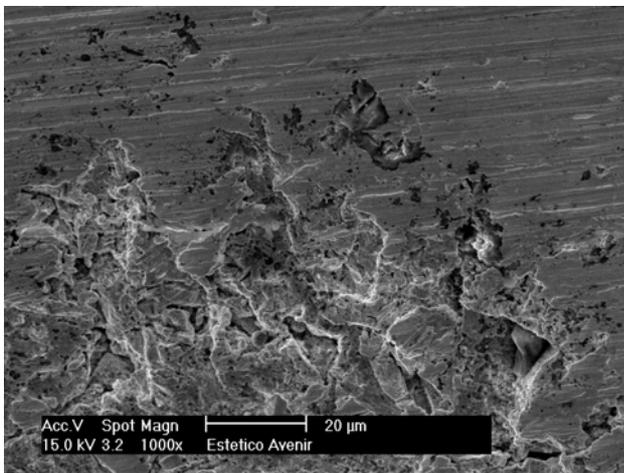
Bei Degunorm kam es zu deutlicher flächenhafter Korrosion mit einem Durchmesser von 1000 µm. Das korrodierte Areal war durchgängig und nicht von unkorrodierten Bereichen unterbrochen. Die Korrosionserscheinungen von Degunorm sind aus Abb. 39 zu entnehmen.



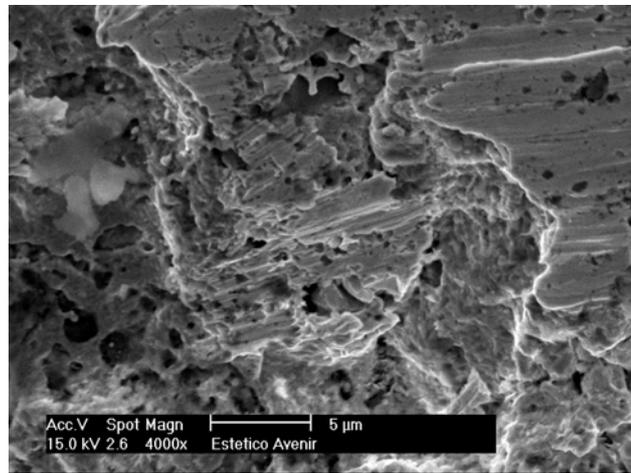
Esteticor Avenir vor Korrosion (1000-fach)



Esteticor Avenir nach Korrosion (100-fach)



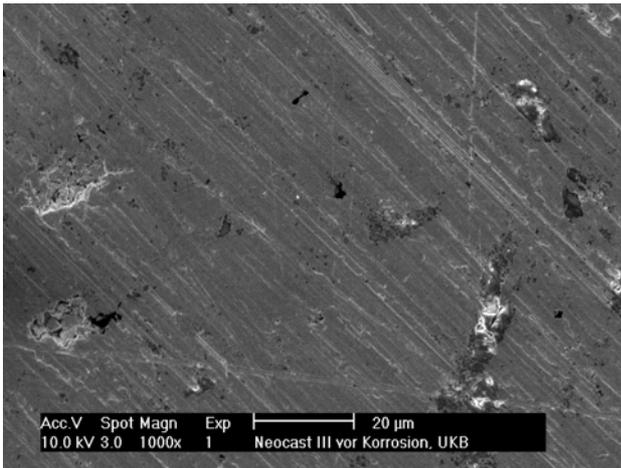
Esteticor Avenir nach Korrosion (1000-fach)



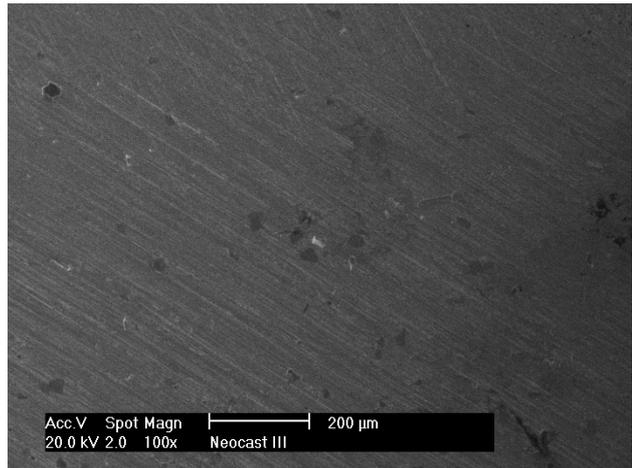
Esteticor Avenir nach Korrosion (4000-fach)

Abb. 40: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Esteticor Avenir vor Korrosion in 1000-facher und nach Korrosion in 100-, 1000- und 4000-facher Vergrößerung.

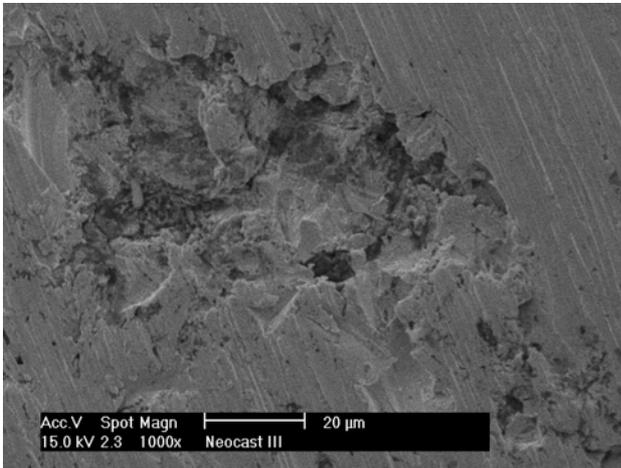
Bei der Analyse des Probenkörpers von Esteticor Avenir waren ebenfalls vereinzelt Lochfraßkorrosionsstellen auffällig. Der Durchmesser lag im Bereich von 100 µm (Abb. 40).



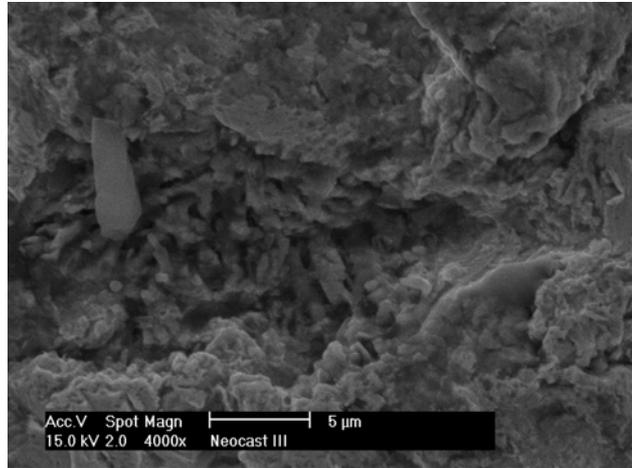
Neocast III vor Korrosion (1000-fach)



Neocast III nach Korrosion (100-fach)



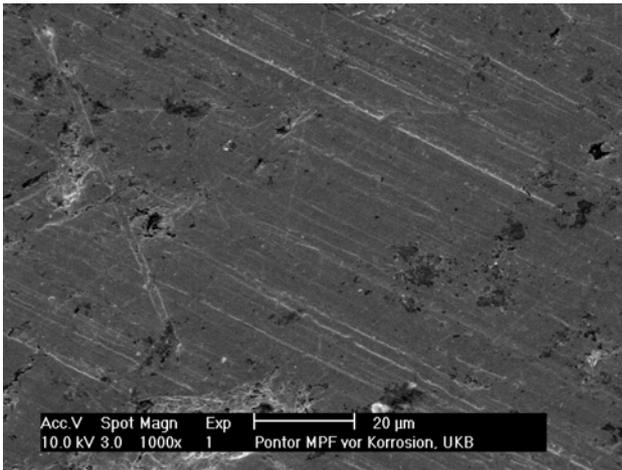
Neocast III nach Korrosion (1000-fach)



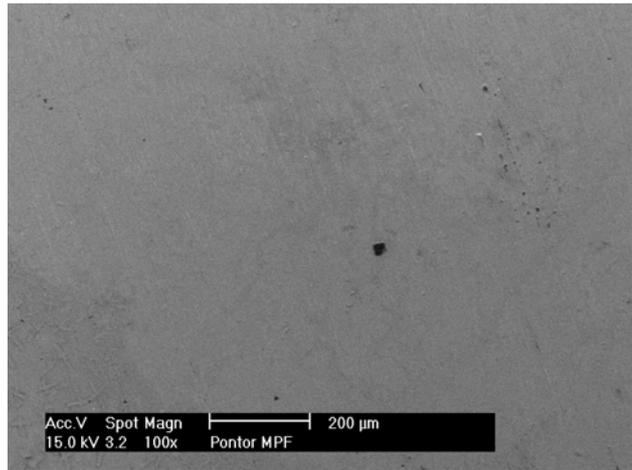
Neocast III nach Korrosion (4000-fach)

Abb. 41: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Neocast III vor Korrosion in 1000-facher und nach Korrosion in 100-, 1000- und 4000-facher Vergrößerung.

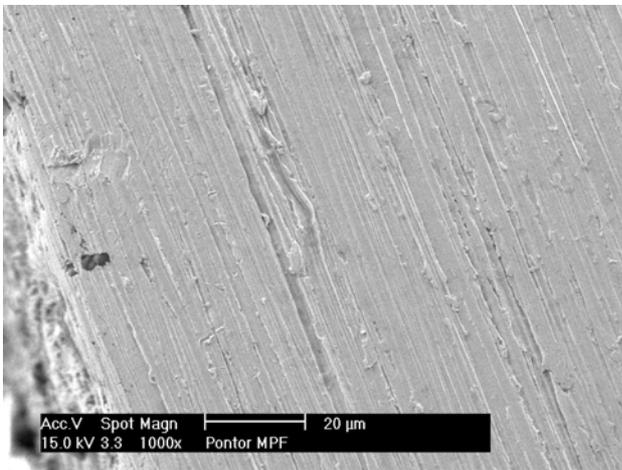
Bei Neocast III fanden sich, wie aus Abb. 41 zu entnehmen, vereinzelt tiefgreifende Korrosionserscheinungen im Sinne von Lochfraß. Hier lag keine flächenhafte Korrosion vor.



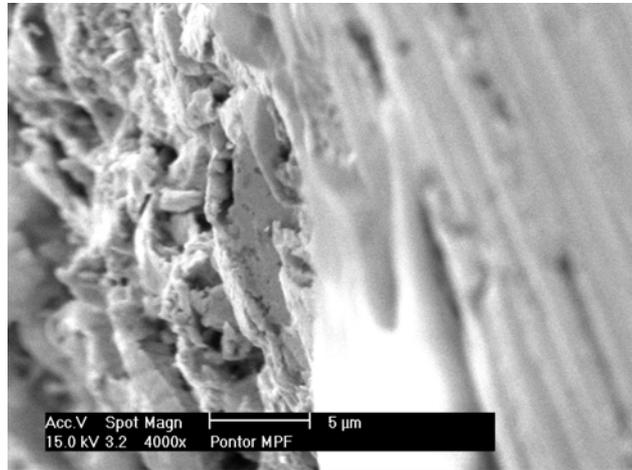
Pontor MPF vor Korrosion (1000-fach)



Pontor MPF nach Korrosion (100-fach)



Pontor MPF nach Korrosion (1000-fach)



Pontor MPF nach Korrosion (4000-fach)

Abb. 42: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Pontor MPF vor Korrosion in 1000-facher und nach Korrosion in 100-, 1000- und 4000-facher Vergrößerung.

Korrosionserscheinungen traten bei Pontor MPF, Abb. 42, insbesondere im Randbereich des Probenplättchens auf, hier allerdings über die gesamte Länge verteilt.

4.3.3 Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenspektroskopie nach statischem Immersionstest und elektrochemischem Test

Alle Proben die im statischen Immersionstest und im elektrochemischen Test untersucht wurden, wurden nach Durchführung des jeweiligen Versuchs mittels EDX-Analyse auf das Vorhandensein von Ablagerungen oder Materialveränderungen untersucht. In keinem der beiden Versuchsabschnitte lag eine der beiden genannten Veränderungen vor.

Da im Rahmen der Auswertung der Ergebnisse des statischen Immersionstest aufgefallen war, dass Elemente, die nach Herstellerangaben nicht in den Legierungen enthalten sein sollten trotzdem gemessen wurden, wurde im Fall des statischen Immersionstest mittels EDX-Analyse zusätzlich noch die Legierungszusammensetzung nach Herstellerangaben kontrolliert. Die gewonnenen Ergebnisse wichen geringfügig von den Herstellerangaben ab (vergleiche Tab. 20 mit Tab. 21), so war zum Beispiel der in dieser Untersuchung gemessene Goldgehalt in Bio Portadur niedriger als der Goldgehalt nach Herstellerangaben, in allen anderen Legierungen war er höher. Dafür war aber wiederum der Silbergehalt in allen Legierungen, bis auf Esteticor Avenir, niedriger als vom Hersteller angegeben. Elemente, die nach Angaben der Hersteller in sehr geringen Konzentrationen in den verschiedenen Legierungen zu finden sein sollten, wurden teilweise nicht gemessen. Zieht man in Betracht, dass bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie die örtliche Genauigkeit einer Messung im Rasterelektronenmikroskop durch die Eindringtiefe des Elektronenstrahls in das Material begrenzt wird, so erklären sich dadurch möglicherweise die leichten Unterschiede zwischen der vorliegenden Messung und den Angaben der Hersteller zur Legierungszusammensetzung. Es ließ sich in jedem Falle festhalten, dass die EDX-Analyse, trotz geringer Abweichungen, die Herstellerangaben stützte und keine Elemente in den Legierungen enthalten waren, die die Hersteller nicht angegeben hatten.

| Hersteller | Legierung | Zusammensetzung | | | | | | | | | | | |
|------------------|------------------|-----------------|------|-----|------|------|------|-----|-----|------|-----|-----|-----|
| | | Au | Pt | Pd | Ir | Ag | Zn | Sn | Fe | Cu | Rh | In | Ta |
| Cendres & Métaux | Neocast III | 71,6 | 3,75 | | 0,05 | 12,7 | 1,1 | | | 10,8 | | | |
| Cendres & Métaux | Esteticor Avenir | 84 | 10,9 | 2,4 | 0,1 | 0,2 | 2,2 | | 0,2 | | | | |
| Degudent | Degudent H | 84,4 | 8 | 5 | | | | | | | | 2,5 | 0,1 |
| Degudent | Degunorm | 73,8 | 9 | | 0,1 | 9,2 | 2 | | | 4,4 | | 1,5 | |
| Degudent | Degudent LTG | 73,1 | 1,5 | 5,8 | 0,1 | 16,8 | 3 | 0,5 | | | | | |
| Metalor | Pontor MPF | 72 | 3,6 | | | 13,7 | 0,9 | | | 9,8 | | | |
| Wieland | Bio Portadur | 85,3 | 10 | | | | 3 | | | | 0,7 | 0,1 | |
| Wieland | AGC Special | 85,8 | 11,4 | | | | 1,5 | | 0,4 | | 0,5 | 0,3 | |
| ZL - Microdent | Allround 55 LF | 55,9 | | 8,5 | 0,1 | 31 | 1,6 | | | | 0,1 | 2,8 | |
| ZL - Microdent | Benchmark III | 74 | 4 | | 0,01 | 10,7 | 0,58 | | | 10,7 | | | |

Tab. 20: Elementzusammensetzung der Legierungen nach Angaben der Hersteller. Alle Angaben in Gewichtsprozent.

| Hersteller | Legierung | Zusammensetzung | | | | | | | | | | | |
|------------------|------------------|-----------------|-------|------|------|-------|------|------|----|-------|------|------|----|
| | | Au | Pt | Pd | Ir | Ag | Zn | Sn | Fe | Cu | Rh | In | Ta |
| Cendres & Métaux | Neocast III | 75,75 | 2,8 | | | 10,99 | 0,28 | | | 10,8 | | | |
| Cendres & Métaux | Esteticor Avenir | 87,58 | 8,93 | 2,49 | | 0,78 | 0,21 | | | | | | |
| Degudent | Degudent H | 88,89 | 5,56 | 4,24 | | | | | | | | 1,36 | |
| Degudent | Degunorm | 74,92 | 6,08 | | | 8,18 | 2,62 | | | 8,19 | | | |
| Degudent | Degudent LTG | 77,85 | 3,01 | 4,12 | | 13,63 | 0,93 | 0,45 | | | | | |
| Metalor | Pontor MPF | 74,99 | 3,64 | | | 11,82 | 0,38 | | | 9,18 | | | |
| Wieland | Bio Portadur | 80,89 | 14,53 | | | | 2,56 | | | | 0,75 | 1,17 | |
| Wieland | AGC Special | 92,78 | 6,37 | | | | | | | | | 0,85 | |
| ZL - Microdent | Allround 55 LF | 59,83 | | 7,3 | | 29,57 | | | | | | 3,3 | |
| ZL - Microdent | Benchmark III | 74,88 | 5,03 | | 0,66 | 8,95 | 0,46 | | | 10,02 | | | |

Tab. 21: Elementzusammensetzung der Legierungen nach EDX-Analyse. Alle Angaben in Gewichtsprozent.

5 Diskussion

5.1 Kritik der Methodik

5.1.1 Korrosionsuntersuchungen

Zu Korrosionsuntersuchungen an dentalen Werkstoffen gab es lange Zeit keine genauen Richtlinien, die die Untersuchungen standardisierten. Dies führte dazu, dass es sowohl zur Anwendung verschiedener Elektrolytlösungen als auch unterschiedlicher Methoden kam. Als Folge dessen ergab sich, dass es bei ein- und derselben Legierungen zu mitunter stark abweichenden Ergebnissen kam [Manaranche und Hornberger, 2007]. Um ermittelte Ergebnisse vergleichen zu können und standardisierte Verfahren zu etablieren, wurden Normen entwickelt. Auch diese Arbeit wurde auf Grundlage einer Norm erstellt, der *DIN/ISO-Norm 10271* [2001].

Gegenstand dieser Arbeit waren der statische Immersionstest und der elektrochemische Test nach dieser Norm. Auf den Tarnish-Test wurde verzichtet. Die DIN 10271 liefert keinerlei Informationen, die Rückschlüsse darauf zulassen würden, ob eine Legierung gute oder schlechte Korrosionseigenschaften aufweist. Beim statischen Immersionstest wurden alle aus der jeweiligen Legierung in Lösung gegangenen Ionen analysiert. Besonderes Augenmerk lag hier auf Gold und Palladium, da es hier, insbesondere bei Allergikern, zu allergischen Reaktionen kommen kann, aber auch zu lichenoiden Veränderungen, Rötungen und Schwellungen [Gawkrodger et al., 2000; Laeijendecker und van Joost, 1994; Schaffran et al., 1999]. Weniger von Interesse waren die Elemente Zink, Kupfer und Eisen, welche als Spurenelemente ohnehin täglich mit der Nahrung zugeführt werden müssen. Die empfohlene Zufuhr pro Tag beträgt dabei für Zink 14 mg, für Kupfer 3 mg und für Eisen 23 mg [Brune, 1986]. Für Silber und Indium werden Allergien nur sehr selten beschrieben. Für die verbleibenden Elemente Iridium, Rhodium und Tantal sind keine Allergien bekannt.

Grundlegend ist festzuhalten, dass es sich bei der vorliegenden Untersuchung um eine *in-vitro*-Untersuchung handelte, das heißt die Untersuchung fand außerhalb eines lebenden Organismus unter kontrollierten Bedingungen statt. Hieraus resultieren sowohl Vorteile als auch Nachteile. Von Vorteil ist, dass so zum einen Einschätzungen bezüglich des Korrosionsverhaltens möglich sind, zum anderen, dass die Systeme untereinander verglichen werden können. Ein weiterer Vorteil ist, dass Materialuntersuchungen hier unabhängig vom Patienten erfolgen können. Nachteilig

ist allerdings, dass Ergebnisse die im Labor unter *in-vitro*-Bedingungen gewonnen wurden, nicht einfach auf den klinischen Einsatz übertragen werden können. Hierfür sind zusätzlich *in-vivo*-Untersuchungen am Patienten nötig.

Einige Parameter erschweren die analoge Übertragung der *in-vitro*-Untersuchungen auf den klinischen Einsatz besonders. Im vorliegenden Fall war das größte Problem die Simulation des Mundhöhlenmilieus. Zwar wurde für die Untersuchung als Korrosionsmedium Kunstspeichel nach Fuyayama gewählt, welcher sich schon in anderen Untersuchungen als geeignetes Medium dargestellt hatte [Geis Gerstorfer und Weber, 1985], allerdings vermag auch er nicht Schwankungen des pH-Werts in der Mundhöhle oder den Einfluss von Plaque und ihren Abbauprodukten auf die Korrosion zu simulieren. Betrachtet man die Ergebnisse des statischen Immersionstests in dieser Arbeit, so muss berücksichtigt werden, dass die für ein Teleskop errechneten Werte der Untersuchung sich auf die Fläche eines idealisierten Standardteleskopes beziehen. Wie beschrieben, ist die Oberflächenbestimmung eines Teleskopes recht schwierig. Hinzu kommt, dass eine Teleskopprothese in der Regel nicht auf lediglich einem Pfeiler abgestützt wird. Üblicher ist die Abstützung auf zwei oder mehreren Pfeilern [Henners und Walther, 1988]. Hieraus resultiert, dass die Ergebnisse aus dem statischen Immersionstest einer Umbeziehungsweise Hochrechnung bedürfen. Eine für das Individuum gültige Aussage kann mit den vorliegenden Werten für das Standardteleskop nur schwer getätigt werden. Sollten zusätzlich noch andere Gussrestorationen vorhanden sein, so müssten diese ebenfalls in die Rechnung einbezogen werden. Fraglich bleibt auch, inwieweit die in einer Woche bestimmten Mengen für die Ionenabgabe repräsentativ sind. Möglich wäre es, dass sich die Ionenabgabe, betrachtet auf einen längeren Zeitraum, ändert. *Petoumenou* [2006] und *Gjerdet et al.* [1991] wiesen zum Beispiel nach, dass die Nickelionenabgabe unmittelbar zu Beginn am höchsten ist und dann wiederum abfällt. Von daher ist ein genauer Rückschluss auf die tägliche Ionenabgabe durch die innerhalb einer Woche gewonnenen Ergebnisse nicht möglich.

Den zweiten Versuchsteil der Korrosionsuntersuchungen stellte der elektrochemische Test dar. Hier wurde zuerst das Ruhepotential bestimmt. Allgemeinhin gilt, dass ein hohes Ruhepotential mit einer hohen Korrosionsresistenz einhergeht. Gründe für ein niedriges Ruhepotential können sein, dass ein Metall die Tendenz zur Oxidation besitzt oder zur Ausbildung löslicher Verbindungen neigt, so zum Beispiel Zink [Manaranche und Hornberger, 2007]. Gemäß der DIN 10271 erfolgte die Messung des Ruhepotentials über zwei Stunden. In der Studie von *Manaranche und Hornberger* [2007] wurde allerdings festgestellt, dass zwei Stunden für die Bestimmung des Ru-

hepotentials oftmals nicht reichten und sich erst nach 24 Stunden ein konstantes Ruhepotential einstellte. Hieraus könnten sich die Schwankungen in der Bestimmung des Ruhepotentials bei ein- und derselben Legierung erklären, die in der vorliegenden Arbeit auftraten sowie die mangelnde Korrelation zwischen der Höhe des Ruhepotentials und der Korrosionsresistenz. Ein weiterer Erklärungsansatz wäre, dass durch das manuelle Anmischen des Kunstspeichels trotz gleichen pH-Wertes leichte Unterschiede in der Menge der einzelnen Substanzen vorlagen, welche dann einen Einfluss auf die Messung genommen haben könnten. Ebenso könnten kleinste Defekte auf der Probenkörperoberfläche oder minimale Schwankungen der Temperatur zu einer Beeinflussung der Messergebnisse geführt haben.

Die Bestimmung des Ruhepotentials alleine ist zur Bestimmung der Korrosionsresistenz nicht ausreichend. Von daher wird von der *DIN/ISO-Norm 10271* [2001] zusätzlich die Messung des Durchbruchpotentials verlangt. Es wurde unmittelbar nach Messung des Ruhepotentials ermittelt. Hier wird Korrosion forciert herbeigeführt. Das ermöglicht zum einen eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse unter Normbedingungen, zum anderen wird die Korrosion hier dermaßen schnell herbeigeführt, dass die Übertragung der gewonnenen Ergebnisse auf den klinischen Einsatz fraglich ist. Erschwerend kam hinzu, dass bei ein- und derselben Legierung mitunter stark divergierende Ergebnisse auftraten. Fraglich ist, inwieweit die Ergebnisse aus diesem Versuch mit denen des statischen Immersionstests korrelieren. Ein Zusammenhang wäre zu erwarten [Luft, 2008]. Allerdings wiesen schon *Arndt et al.* [2005] auf eine eingeschränkte Korrelation zwischen beiden Versuchen hin. Trägt man all diesen Faktoren Rechnung, so lässt sich daraus schließen, dass die Korrosionsstabilität nicht alleine durch den elektrochemischen Test beurteilt werden kann, sondern dass nur die Kombination beider beschriebener Versuchsaufbauten eine Einschätzung des Korrosionsverhaltens ermöglicht [Luft, 2008].

5.1.2 Diskussion der rasterelektronenmikroskopischen Oberflächenbetrachtung

Nach *Berger und Kloos* [2002] eignet sich das Rasterelektronenmikroskop aufgrund seiner großen Tiefenschärfe besonders zur Untersuchung der Morphologie technischer Oberflächen. Ebenfalls lassen sich Veränderungen, wie sie zum Beispiel durch Korrosions- oder Verschleißvorgänge auftreten, gut darstellen. Der Vergrößerungsbereich des Rasterelektronenmikroskops liegt hier bei 5- bis 100000-fach. In der vorliegenden Studie wurde sich auf den Vergrößerungsbereich zwischen 100- und 4000-facher Vergrößerung konzentriert, da er für die Darstellung der korrosiv veränderten Areale vollkommen ausreichte. Es lässt sich damit festhalten, dass die Untersuchung der Legierungsoberflächen im Rasterlektronenmikroskop einen Überblick über die Korrosionsstabilität der verschiedenen in dieser Studie untersuchten Legierungen verschaffte. Die Untersuchungen fanden vor und nach statischem Immersionstest beziehungsweise nach elektrochemischem Test statt. Die vor Korrosion angefertigten Bilder erlaubten es, mögliche aufgetretene Veränderungen zu erkennen und zu bewerten. Bei der Bewertung der Bilder sollte allerdings in Betracht gezogen werden, dass es kaum möglich ist, die aufgetretenen Veränderungen rein objektiv zu bewerten. Die Auswertung der Bilder ist dabei bis zu einem bestimmten Grad vom Untersucher und von dessen Einschätzung abhängig [Luft, 2008]. Grundsätzlich liegt die enorme Bedeutung der Oberflächenanalyse darin, dass es durch Oberflächendefekte und Rauheiten zu erhöhten Korrosionserscheinungen kommen kann [Huang, 2003]. An einer rauen Oberfläche kommt es wesentlich schneller zu Ablagerungen. Diese Ablagerungen können zum beschleunigten Auftreten von korrosiven Veränderungen beitragen. Aus dieser Tatsache heraus erklärt sich die enorme Wichtigkeit der Politur dentaler Werkstoffe. Im Rasterlektronenmikroskop waren auch auf den Bildern vor Korrosion vereinzelt Rauheiten zu sehen. Die Politur erfolgte nach Vorgaben der Norm. Fraglich ist, ob diese Maßnahmen ausreichend sind, um eine Hochglanzpolitur, wie sie bei Arbeiten vom Zahntechniker vorliegt, zu erreichen. Unterstützend wurde bei Proben aus dem statischen Immersionstest und dem elektrochemischen Test neben der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung noch eine EDX-Analyse durchgeführt. Sie erlaubt eine schnelle Elementanalyse. In diesem Fall ermöglichte sie die Beurteilung, ob es zum Vorliegen von Ablagerungen oder Materialveränderungen gekommen war.

5.2 Diskussion der Ergebnisse im Vergleich mit bestehender Literatur

5.2.1 Korrosionsuntersuchungen

Das Korrosionsverhalten dentaler Werkstoffe wurde schon in vielen Studien untersucht. Neben hochedlen Legierungen wurden oftmals auch edle beziehungsweise Nicht-Edelmetall-Legierungen untersucht. Grundlegend ist festzuhalten, dass nur wenige Korrosionsuntersuchungen anhand der durch *DIN/ISO-Norm 10271* [2001] angegebenen Versuchsdurchführungen erfolgten. Die Korrosionsuntersuchungen, die nach ihr erfolgten, beschäftigten sich nicht ausschließlich mit edlen Legierungen, wie es in dieser Arbeit der Fall war. Außerdem lässt die *DIN/ISO-Norm 10271* [2001] immer noch, allein durch die Wahl des Korrosionsmediums, einige Unterschiede zu. Möchte man also bestehende Literaturergebnisse zur Ionenabgabe aus Dentallegierungen mit der vorliegenden Arbeit vergleichen, so ist es von enormer Bedeutung, Versuchsaufbau und -durchführung genau zu begutachten.

So untersuchten *Manaranche und Hornberger* [2007] neben hochedlen Metallen, die unter anderem auf Palladium-, Gold-Platin-, Gold-Platin-Palladium-Basis etc. waren, auch reine Metalle, wie zum Beispiel Gold, Palladium, Silber, Kupfer etc. Zum Vergleich wurden zusätzlich noch unedle Legierungen auf ihr Korrosionsverhalten getestet. Die Umsetzung der Forderungen der *DIN/ISO-Norm 10271* [2001] erfolgte hier teilweise anders als in der vorliegenden Studie. Die Probenkörper wurden im statischen Immersionstest nicht Kunstspeichel ausgesetzt, sondern einer Mischung aus Natriumchlorid und Milchsäure mit einem pH-Wert von 2,3. In der sich anschließenden Auswertung mittels ICP-MS, kam man zu dem Ergebnis, dass aufbrennfähige Legierungen, die Palladium enthielten, in einer Woche weniger als $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ an Ionen freisetzen. Alle anderen untersuchten Legierungen setzten zwischen $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ und $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ frei. Eine genaue Auftrennung auf die Abgabe der einzelnen Ionen wurde nicht angegeben.

Die für den elektrochemischen Test hergestellten Probenkörper wurden in Epoxidharz eingebettet und so in die Elektrolytlösung eingebracht. Hierbei handelte es sich um Kochsalzlösung die mit Natriumhydroxid und Milchsäure auf einen pH-Wert von 7,4 gebracht wurde. Nach Auswertung der Ergebnisse kam man zu dem Schluss, dass hochedle Legierungen mit 150-200 mV das höchste Ruhepotential aufwiesen. Unedle Legierungen sowie unedle Metalle wiesen ein negatives Ruhepotential auf. Ähnliche Charakteristika spiegelten sich bei Bestimmung des Durchbruchpotentials wieder. Es lag bei den hochedlen Legierungen im Bereich von 900 mV, mit abnehmendem

Edelmetallgehalt sank auch das Durchbruchpotential. Auch wenn sich Teile der Versuchsdurchführung von der in dieser Arbeit unterschieden, lagen die gewonnenen Ergebnisse der vorgenannten Arbeit im Bereich der Ergebnisse dieser Arbeit.

Boeckler et al. [2009] führten ebenfalls eine Korrosionsuntersuchung anhand von *DIN/ISO-Norm 10271* [2001] durch. Untersucht wurden magnetische Attachments. Die hier untersuchten Legierungen enthielten alle keine edlen Metalle. Das Korrosionsmedium des statischen Immersionstests wurde am ersten, am vierten, am siebten und am 21 Tag mittels optischer Emissionsspektrometrie untersucht. Die Ionenabgabe unterschied sich an allen Tagen. Bei allen untersuchten Magneten überschritt die Gesamtionenabgabe jedoch nicht den Wert von $200 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Da hier keine hochedlen Legierungen untersucht wurden, war eine direkte Übertragung der in dieser Untersuchung gewonnenen Ergebnisse auf die Ergebnisse dieser Arbeit nicht möglich. Trotzdem waren die gewonnenen Erkenntnisse von Interesse, da zu erkennen war, dass die Ionenabgabe einer unedlen Legierung im Immersionstest mit unter $200 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ deutlich über der einer hochedlen Legierung lag.

Zhu et al. [2002] untersuchten inwieweit sich eine Kältebehandlung auf die Korrosionseigenschaften einer Legierung auswirkt. Beim statischen Immersionstest betrug die Versuchsdauer lediglich 24 Stunden. Der elektrochemische Test wurde hier in mit 37°C temperiertem Kunstspeichel durchgeführt. Es wurde festgestellt, dass die Kältebehandlung zwar die Korrosionsrate senkt, allerdings konnte sie Lochfraßkorrosion nichts entgegensetzen.

Von *Luft* [2008] wurden ebenfalls Korrosionsuntersuchungen nach Vorgaben der *DIN/ISO-Norm 10271* [2001] durchgeführt. Hier wurden neun verschiedene Brackets auf Korrosionsverhalten und Biokompatibilität untersucht. Von besonderem Interesse war hier die Nickelionenabgabe. Die Durchführung von statischem Immersionstest und elektrochemischen Test erfolgten genau wie in der vorliegenden Arbeit. Ebenfalls wurde eine rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Proben vor und nach Korrosion durchgeführt. Die Nickelionenabgabe lag zwischen $0,06 \mu\text{g}$ und $1,82 \mu\text{g}$ pro Tag. Nach Auswertung der Testergebnisse kam man zu dem Schluss, dass zur Beurteilung der Biokompatibilität eine Kombination aus statischem Immersionstest und Messung der Nickelionenabgabe bedeutender ist, als der elektrochemische Test.

Neben den wenigen Korrosionsuntersuchungen anhand von *DIN/ISO-Norm 10271* [2001], gibt es weitere zahlreiche Untersuchungen zum Korrosionsverhalten dentaler Werkstoffe. So untersuchten zum Beispiel *Joska et al.* [2008] das Korrosionsverhalten von Palladium-Silber-Kupfer-Legierungen in Kunstspeichel. Ziel war es, den Einfluss von Kupfer auf die Korrosionseigenschaf-

ten dieses Legierungstyps zu bestimmen. Dazu wurde das Korrosionsverhalten von Palladium-Silber-Kupfer-Legierungen mit dem von Palladium-Silber-Legierungen im elektrochemischen Test verglichen. Der verwendete Kunstspeichel hatte einen pH-Wert von 6,8. Man kam zu dem Ergebnis, dass Kupfer die Legierung für die Entstehung von Lochfraß anfälliger macht.

Viennot et al. [2006] machten ebenfalls einen in Kunstspeichel durchgeführten elektrochemischen Test. Der pH-Wert des Elektrolyten betrug 5,3. Es wurde geprüft, inwieweit sich Oberflächendefekte einer Palladium-Silber- beziehungsweise einer Silber-Palladium-Legierung auf das Verhalten im elektrochemischen Test auswirken. Zur Kontrolle wurden außerdem noch das Ruhepotential und der Durchbruchwiderstand einer hochgoldhaltigen Legierung, Degudent H, ohne Oberflächendefekt bestimmt. Das Ruhepotential wurde über 24 Stunden bestimmt. Für Degudent H lag es bei 173 ± 14 mV. Bei den Legierungen mit Oberflächendefekten ließ sich feststellen, dass der Widerstand der dem Durchbruch entgegengesetzt wurde, verglichen mit der Kontrollgruppe ohne Oberflächendefekte, deutlich gesunken war. Bei der Silber-Palladium-Legierung fiel er zum Beispiel von 103 ± 15 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ auf 59 ± 9 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$. Für Degudent H ergab sich ein Widerstand von 277 ± 23 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$.

Dong et al. [2003] untersuchten neben Goldlegierungen auch Silber- und Gold-Palladium-Silber-Legierungen. Der über sieben Tage durchgeführte statische Immersionstest wurde in drei verschiedenen Korrosionsmedien durchgeführt, in stark saurem, schwach saurem und neutralem Wasser. Je saurer das Medium war, desto mehr Gold ging in Lösung.

Tuna et al. [2008] führten ebenfalls einen Immersionstest durch. Neben reinen Metallen wurden auch je eine Gold- und eine Palladium-Legierung untersucht. Zuerst wurde der elektrochemische Test bei 37°C mit Fusayama-Speichel durchgeführt. Das Durchbruchpotential für reines Palladium lag bei 1100 mV, für reines Gold bei 650 mV. Für die Palladium- beziehungsweise die Gold-Legierung lag es bei 779 mV beziehungsweise 630 mV. Der Kunstspeichel aus der elektrochemischen Untersuchung wurde anschließend im Massenspektrometer untersucht. Pro cm^2 Oberfläche gingen aus der Palladium-Legierung $0,25$ μg Gold, 6 μg Palladium, $1,3$ μg Kupfer und 2 μg Zink in Lösung. Bei der Gold-Legierung gingen $5,5$ μg Gold, $0,9$ μg Palladium und $0,13$ μg Rhodium in Lösung. Vergleicht man die Messergebnisse des elektrochemischen Tests mit denen in dieser Arbeit, so stellt man fest, dass auch hier die Werte in der Größenordnung der Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung lagen. Die Ergebnisse für die Ionenabgabe im statischen Immersionstests sind verglichen mit dieser Untersuchung erhöht. Dies dürfte sich durch die abweichende Gewinnung der Immersionlösung durch forcierte Korrosion erklären.

In diesem Abschnitt wird auf die Ergebnisse des statischen Immersionstests eingegangen. Bei einigen Legierungen wurden Elemente nachgewiesen, die nach Herstellerangaben nicht enthalten sein sollten. Durch eine im Rahmen dieser Studie zusätzlich durchgeführte EDX-Analyse konnten die Herstellerangaben zur Legierungszusammensetzung bestätigt werden. Auf möglichen Ursachen, die zu den vorliegenden Ergebnissen geführt haben können wird im folgenden Textabschnitt noch genauer eingegangen.

Gold ging aus allen Legierungen in Lösung. Die gemessenen Werte für die Goldionenabgabe lagen zwischen 0,05 und 0,43 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Kupfer wurde bei den Legierungen, in denen es nach Angaben der Hersteller enthalten war, in Konzentrationen zwischen 0,18 und 0,24 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ gemessenen. Bei einigen Legierungen in denen es nicht vorhanden war, wurde es in geringen Konzentrationen gemessen. Möglicherweise können hier nahe der Nachweisgrenze, bedingt durch das Untergrundrauschen während der Messung, Störsignale jeglicher Art aufgetreten sein, die letztendlich zu den Messergebnissen führten. Bei Rhodium, Iridium und Tantal waren, wenn überhaupt, so geringe Konzentrationen in Lösung gegangen, dass sie unterhalb der Nachweisgrenze lagen.

Zink war in Konzentrationen von bis zu 17,62 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ gemessen worden. Denkbar wäre, dass die Zinkbindung im Legierungsverbund schlecht ist. Möglich ist auch, dass es zu Verunreinigungen gekommen ist. Diese Verunreinigungen könnten entweder während des Herstellungsprozesses erfolgt sein, durch die Verwendung von Schleifpapier und durch Sandstrahlen, oder aber die verwendeten Chemikalien oder das zur Verdünnung benötigte Ampuwa waren nicht ausreichend rein. Des Weiteren könnte auch einfach ein Fehler im Messgerät zu diesen Ergebnissen geführt haben. Fraglich bleibt auch, ob die Zinkionenabgabe vielleicht initial sehr hoch ist, aber später stark abfällt.

Eisen war nur in zwei Legierungen in geringsten Mengen enthalten, wurde aber in allen zehn Legierungen in einer Konzentration zwischen 0,02 und 0,05 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ nachgewiesen. Es ist wahrscheinlich, dass es hier zu einer polyatomaren Störung des Messergebnisses durch Argonoxid gekommen ist, welches die selbe Masse wie Eisen besitzt. Außerdem kann es auch hier durch Schleifpapier oder Sandstrahlen zu Auflagerungen gekommen sein, welche das Messergebnis beeinflusst haben könnten.

Palladium und Silber wurden in Legierungen nachgewiesen, in denen sie nach Herstellerangaben nicht enthalten sein sollten. Um bestätigen zu können, dass die Herstellerangaben korrekt waren, schloss sich eine EDX-Analyse an die Auswertung der Ergebnisse des Immersionstests an. Sie bestätigte alle Herstellerangaben und ermöglichte so auszuschließen, dass die Angaben der Her-

steller fehlerhaft gewesen sein könnten. In Bezug auf Palladium und Silber, lag die Vermutung nahe, dass Silber fälschlicherweise als Palladium interpretiert wurde und umgekehrt, da ihre Isotope sehr nah beieinander liegen. Diese Theorie zerschlug sich, da zwei der untersuchten Legierungen weder Silber noch Palladium enthielten, es aber in beiden Legierungen gemessen wurde. Auch hier bleibt nur die Möglichkeit, dass es zu einer Verunreinigung der Immersionsflüssigkeit gekommen war.

Bei Indium ist es wahrscheinlich, dass es auch hier, wie schon bei Kupfer vermutet, zum Auftreten von Störsignalen gekommen ist, aufgrund der Nähe zur Nachweisgrenze. Die Versuchsdurchführung sollte bei zukünftigen Untersuchungen weiter optimiert werden um erwähnte mögliche Fehlerquellen bestmöglichst ausschließen zu können. Es lässt sich trotz erwähnter möglicher Fehlerquellen festhalten, dass die Gesamtionenabgabe pro Woche der nicht aufbrennfähigen Legierungen im Bereich von 0,64 bis 1,39 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ liegt. Für aufbrennfähige Legierungen liegt sie bei 5,85 bis 17,74 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Verglichen mit anderen Studien liegen damit alle Legierungen in einem guten Ergebnisbereich.

Im zweiten Versuchsteil zur Bestimmung der Korrosionsneigung der Dentallegierungen wurde das Durchbruchpotential im elektrochemischen Test bestimmt. Die Durchbruchspannungen lagen im Mittelwert zwischen 558 mV und 1368 mV und wiesen damit ein recht breites Spektrum auf. Vergleicht man diese Werte mit denen von *Manaranche und Hornberger* [2007], so lässt sich feststellen, dass die von ihnen ermittelten Werte für das Durchbruchpotential bei den hochedlen Goldlegierungen zwischen 608 mV und 1930 mV lagen und damit im Schnitt etwas höher als bei der vorliegenden Untersuchung. Allerdings ist wie bereits erwähnt zu beachten, dass sowohl die Durchführung als auch die untersuchten Legierungen nicht identisch sind. Besonderen Einfluss dürfte hier der höhere pH-Wert genommen haben. Durch ihn ließen sich die höheren Ergebnisse gut erklären. Grundsätzlich gelten Dentallegierungen mit einem Durchbruchpotential von 550 mV als ausreichend korrosionsresistent. In dieser Studie lagen einige Legierungen mit ihrem Minimalwert unterhalb dieser Grenze. Allerdings wurden mehrere Messungen durchgeführt aus denen dann ein Mittelwert gebildet wurde. Keiner dieser Mittelwerte lag unter den geforderten 550 mV. Mit 558 mV hatte Allround 55 LF das geringste Durchbruchpotential, knapp gefolgt von Degudent H mit 567 mV. Esteticor Avenir mit 1010 mV und Pontor MPF mit 1368 mV bildeten die Spitze der gemessenen Ergebnisse. Es ist also davon auszugehen, dass alle untersuchten Legierungen dem elektrochemischen Test nach zu urteilen, ausreichend korrosionsstabil sind.

Zu beachten ist, dass nur bedingt Korrelation besteht zwischen den gemessenen Durchbruchpotentialen und der ermittelten Ionenabgabe. Korrelation ließ sich nachweisen bei Benchmark III und Bio Portadur. Benchmark III hatte die drittgeringste Gesamtionenabgabe und zeigte ebenfalls das drittbeste Ergebnis für den Durchbruch. Bei Bio Portadur verhält es sich genauso, nur dass die Werte genau in der Mitte der erhobenen Daten liegen. In einigen Fällen, wie zum Beispiel bei Neocast III, war keinerlei Korrelation zu erkennen. Es hatte den zweitbesten Wert für die Ionenabgabe aber eins der schlechteren Ergebnisse beim Durchbruch. Gleiches gilt für Degudent H. Die Gesamtionenabgabe ist hier am geringsten, der Wert für das Durchbruchpotential ist der vorletzte im unteren Ergebnisbereich.

Des Weiteren sollte auf eine Korrelation zwischen den rasterelektronenmikroskopisch bestimmten Korrosionsspuren und den Durchbruchpotentialen eingegangen werden. Eine Korrelation wäre anzunehmen, allerdings ist das hier nicht in allen Fällen ersichtlich. Degunorm wies die ausgeprägteste korrosiv veränderte Oberfläche auf, allerdings lag es mit dem Wert für das Durchbruchpotential im Mittelfeld der Ergebnisse. Auch bei Benchmark III fanden sich recht großflächige Korrosionserscheinungen, trotzdem wies es den drittbesten Wert für das Durchbruchpotential auf. Bei Pontor MPF allerdings, welches das höchste Durchbruchpotential besaß, fanden sich nur sehr wenig Korrosionsspuren, so dass hier eine Korrelation zu erkennen war. Das Gleiche gilt für Neocast III. Es zeigte tiefreichende korrosive Veränderungen mit einem Durchmesser von bis zu 200 μm auf und besaß mit 578 mV auch ein eher geringes Durchbruchpotential.

5.3 Klinische Schlussfolgerung

Nach Abschluss der vorliegenden Untersuchung lässt sich festhalten, dass alle Legierungen bezüglich der Ionenabgabe im für den klinischen Einsatz geeigneten Bereich liegen. Die gemessenen Werte für die Durchbruchpotentiale lagen im Mittel alle über dem für Dentallegierungen geforderten Bereich von 550 mV. Eine Korrelation der Ergebnisse aus statischem Immersionstest und elektrochemischem Test lag allerdings nur in wenigen Fällen vor. Die Ionenabgabe lag in allen Fällen deutlich unter der täglich mit der Nahrung aufgenommenen Menge.

Bei nachgewiesener Überempfindlichkeit eines Patienten gegen einen der Legierungsbestandteile sollte dennoch das Eingliedern einer Teleskopprothese genau abgewägt werden und gegebenenfalls auf eine Legierung mit einer geringen Abgabe des die Überempfindlichkeit verursachenden Legierungsbestandteils ausgewichen werden. Zum Tätigen einer definitiven Aussage bezüglich dieser Thematik sollte sich an diese Studie allerdings noch eine klinische *in-vivo*-Studie anschließen, um die Frage der Biokompatibilität genau zu klären.

6 Zusammenfassung

Der Zahnarzt kann heute aus einem großen Angebot an Dentallegierungen frei wählen. Neben NEM-Legierungen und edlen Legierungen gibt es noch die Möglichkeit, sich für hochedle Dentallegierungen zu entscheiden. Da sich diese Studie besonders auf Teleskopkronen konzentrierte und hochedle Dentallegierungen die besten Löslichkeitseigenschaften haben sollen, wurden in dieser Untersuchung nur hochedle Legierungen untersucht. Insgesamt wurden zehn Goldlegierungen untersucht. Neun der zehn Legierungen waren hochgoldhaltig (AGC Special, Benchmark III, Bio Portadur, Degudent H, Degudent LTG, Degunorm, Estetico Avenir, Neocast III, Pontor MPF), eine war goldreduziert (Allround 55 LF), aber durch den Anteil anderer Edelmetalle immer noch hochedel.

Gegenstand dieser Arbeit waren Korrosionsuntersuchungen auf Grundlage der *DIN/ISO 10271* [2001], die mittels statischem Immersionstest und elektrochemischem Test erfolgten. Mit Hilfe der erlangten Ergebnisse sollten Rückschlüsse auf die Biokompatibilität der Legierungen geschlossen werden können. Die Biokompatibilität stellt für den klinischen Einsatz dentaler Werkstoffe ein entscheidendes Kriterium dar. Bei hochedlen Legierungen sind allergische Reaktionen besonders auf Palladium aber auch, wenn auch in geringerem Maße, auf Gold bekannt. Zusätzlich zu den Korrosionsuntersuchungen wurde der Zustand der Proben vor und nach Korrosion im Rasterelektronenmikroskop dokumentiert.

Die Korrosionsanalyse erfolgte einerseits mittels statischem Immersionstest mit Analyse der in Lösung gegangenen Legierungsbestandteile, und andererseits durch elektrochemischen Test, bei dem die Durchbruchsspannungen der Legierungen bestimmt wurden.

Die Ergebnisse des statischen Immersionstests lagen für alle Legierungen bei allen untersuchten Elementen im gewünschten Bereich. Die Ionenabgabe lag deutlich unter der täglich mit der Nahrung aufgenommenen Menge. Die Gesamtionenabgabe für nicht aufbrennfähige Legierungen bewegte sich im Bereich von 0,64 bis 1,39 $\mu\text{g/l}$, für aufbrennfähige Legierungen im Bereich von 5,85 bis 17,74 $\mu\text{g/l}$. Messungenauigkeiten ließen sich in wenigen Fällen nicht vollständig ausschließen, ebenso wenig wie ein nach einer längeren Messperiode deutlicher Abfall der Ionenmenge.

Die bestimmten Werte für das Durchbruchpotential im elektrochemischen Test lagen im Mittel zwischen 558 mV (Allround 55 LF) und 1368 mV (Pontor MPF). Damit erreichten alle zehn Legierungen den für Dentallegierungen geforderten Wert von 550 mV. Da die Bestimmung des

Durchbruchspotentials allein zur Beurteilung der Korrosionsstabilität nicht ausreichend ist, wurde zusätzlich der statische Immersionstest durchgeführt und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Sie ließen nach statischem Immersionstest unwesentliche Korrosionsspuren und nach elektrochemischem Versuch deutliche Korrosionsspuren erkennen.

Diese Untersuchung hat einen wichtigen Beitrag zur Einstufung der Korrosionseigenschaften der zehn verschiedenen Dentallegierungen geliefert. Allerdings ist es nicht möglich, eine exakte Aussage zur Biokompatibilität der Legierungen zu tätigen, da es sich um eine *in-vitro*-Studie handelt. Eine parallele *in-vivo*-Studie könnte Helfen, die Ergebnisse der *in-vitro*-Studie mit der klinischen Situation besser zu korrelieren.

7 Literaturverzeichnis

1. Anusavice KJ. Phillips Science of Dental Materials. Saunders (Hrsg.): St. Louis: 2003; 580-604, 11. Auflage
2. Ardlin B, Dahl JE, Tibbals JE. Static Immersion and irritation test of dental metal-ceramic alloys. Eur J Oral Sci 2005; 113: 83-89
3. 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
4. Bagusche P. Bestimmung von Platin-Legierungsbestandteilen im Urin bei Eingliederung edelmetallhaltiger Dentallegierungen - eine *in-vivo*-Studie. Med Diss, Universität Düsseldorf, 2001
5. Bargel HJ. Werkstoffprüfung. In: Bargel HJ, Schulze G, Hrsg. Werkstoffkunde. Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag; 2004, 8. Auflage
6. Basketter D, Dooms-Goossens A, Karlberg AT, Lepoittevin JR. The chemistry of contact allergy: why is a molecule allergenic. Contact Dermatitis 1995; 32: 65-73
7. Becker H. Das Haftverhalten eines Zylinderteleskops mit „gezogenen“ Reibflächen. Zahnärztl Welt 1984; 93: 474-480
8. Begerow J, Neuendorf J, Turfeld M, Raab W, Dunemann L. Longterm urinary platinum, palladium and gold excretion of patients after insertion of noble-metal dental alloys. Biomarkers 1999; 4: 27-36
9. Berger C, Kloos KH. Werkstoffprüfungen. In: Beitz und Grote (Hrsg), Dubbel-Taschenbuch für den Maschinenbau 2. Berlin-Heidelberg-New York: Springer, 2002: E 2.2.4.

10. Bergmann W. Werkstofftechnik Teil 1: Grundlagen. In: Bergmann Hrsg. Werkstoffkunde Teil 1. München: Carl Hanser Verlag; 2008, 6. Auflage
11. Berstein A, Bernauer I, Marx R, Geurtsen W. Human cell culture studies with dental metallic materials. *Biomaterials* 1992; 13: 98-100
12. Boeckler AF, Ehring C, Morton D, Geis-Gerstorfer J, Setz JM. Corrosion of dental magnet attachments for removable protheses on teeth and implants. *J Prosthodont* 2009; im Druck
13. Böttger H. Die prothetische Versorgung des Lückengebisses mit Teleskopprothesen. *Zahnärztl Rundsch* 1953; 62: 18-23
14. Böttger H. Langjährige Erfahrungen mit dem Teleskopsystem und der heutige Stand der Teleskoptechnik. *Österr Z Stomatol* 1969; 66: 162-167
15. Böttger H. Das Teleskopsystem in der zahnärztlichen Praxis. Quintessenz, Berlin 1977
16. Böttger H, Engelhardt JP. Das Teleskopsystem in der zahnärztlichen Praxis - Prothetische Behandlung eines parodontal geschädigten Restgebisses im Unterkiefer mit einer Teleskop-Prothese. Einfügen von Kronen und Brücken im Oberkiefer. *Quintessenz* 1969; 20: 59-66
17. Böttger H, Engelhardt JP. Das Teleskopsystem in der zahnärztlichen Praxis - Teleskopprothese im Unterkiefer (anteriores Restgebiß). Abstützung einer Oberkieferprothese auf einen letzten, parodontal geschwächten Zahn durch Kugelanker. *Quintessenz* 1971; 22: 61-66
18. Böttger H, Rosenbauer KA. Rasterelektronenmikroskopische und röntgenmikroanalytische Untersuchungen der Oberfläche teleskopierender Anker. *Österr Z Stomatol* 1978; 75: 42-47
19. Brugirard J, Bargain R, Dupuy JC, Mazille H, Monnier G. Study of the electrochemical behavior of gold dental alloys. *J Dent Res* 1973; 52: 828-836
20. Brune D. Metal release from dental biomaterial. *Biomaterials* 1986; 7: 163-175

21. Brune D, Kjaerheim A, Hensten-Petterson A, Marion L. Corrosion of dental alloys studied by implantation and nuclear tracer technique. *Acta Odontol Scand* 1983; 41: 129-134
22. Corso PP, German RM, Simmons HD. Corrosion evaluation of gold-based dental alloys. *J Dent Res* 1985; 64: 854-859
23. Dental Vademekum. Bundeszahnärztekammer und Kassenzahnärztliche Bundesvereinigung (Hrsg.): Das Dental Vademekum 7. Deutscher Zahnärzte Verlag (2000).
24. Diedrichs G. Ist das Teleskopsystem noch zeitgemäß. *Zahnärztl Welt* 1990; 99: 78-82
25. DIN EN ISO 1562: Zahnheilkunde – Goldgusslegierungen. Berlin: Beuth Verlag GmbH, 2004
26. DIN EN 1641. Zahnheilkunde – Medizinprodukte für die Zahnheilkunde – Werkstoffe. Berlin: Beuth Verlag GmbH, 1996
27. DIN/ISO-Norm 10271. Dental metallic materials- Corrosion test methods. Technical Committee ISO TC 106/SC2/WG 12. Geneva: Beuth-Verlag; 2001
28. Dong H, Nagamatsu Y, Chen KK, Tajima H, Shi S, Kozono Y. Corrosion behaviour of dental alloys in various types of electrolyzed water. *Dent Mater J* 2003; 22: 482-493
29. Eichner K. Edelmetall-Legierungen. In: Eichner, K. (Hrsg): *Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung*. Bd. 1, 5. Aufl., Dr. Alfred Hüthig Verlag GmbH Heidelberg 1988: S. 219
30. Eisenburger M, Gray G, Tschernischek H. Long-term results of telescopic crown retained dentures - a retrospective study. *Eur J Prosthodont Restor Dent* 2000; 8: 87-91
31. Forck G. Allergische Reaktionen der Mundschleimhaut bei Prothesenträgern. *Dtsch Zahnärztl Z* 1976; 31: 10-12

32. Fusayama T, Katayori T, Nomoto S. Corrosion of gold and amalgam placed in contact with each other. *J Dent Res* 1963; 42: 1183-1197
33. Garhammer P, Schmalz G, Hiller KA, Reitinger T. Metal content of biopsies adjacent to dental cast alloys. *Clin Oral Investig*. 2003; 7: 92-97
34. Gawkrödger DJ, Lewis FM, Shah M. Contact sensitivity to nickel and other metals in jewelry reactors. *J Am Acad Dermatol* 2000; 43: 31-36
35. Geis-Gerstörfer J, Weber H. Der Einfluss von Kaliumrhodanid auf das Korrosionsverhalten edelmetallfreier Dentallegierungen. *Dtsch zahnärztl Z* 1985; 40: 87-91
36. German RM, Corso PP, Simmons HD. Corrosion evaluation of gold-based dental alloys. *Precious metals* 1985; 64: 854-859
37. Geurtsen W. Metallic restorations as an alternative to amalgam. *Dtsch Zahnärztl Z* 1994; 49: 853-858.
38. 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
39. Goebeler M, Meinardus-Hager G, Roth J, Goerdts S, Sorg C. Nickel chloride and cobalt chloride, two common contact sensitizers, directly induce expression of intercellular adhesion molecule-1 (ICAM-1), vascular cell adhesion molecule-1 (VCAM-1), and endothelial leukocyte adhesion molecule-1 (ELAM-1) by endothelial cells. *J Invest Dermatol* 1993; 100: 759-765
40. Goyer RA. Toxic effects of metals. In: Klaassen CD, Amdur MO, Doull J, (Hrsg.): *Cassarett and Doull's toxicology*. Dritte Auflage. New York: Macmillan; 1986: 582-635
41. Hao SQ, Johansson BI, Lemons JE. Corrosion of dental copper, nickel, and gold alloys in artificial saliva and saline solutions. *Dent Mater* 1989; 5: 324-328

42. Häupel K. Das Teleskop im Dienste der Behandlung der Zahnlockerung. *Öster Z Stomatol* 1959; 9: 56-73
43. Häupel K, Reichborn-Kjennerud J. *Moderne zahnärztliche Kronen und Brückenarbeiten*. Berlin: Hermann Meuser, 1929
44. Henners M, Walther W. Die Prognose von Pfeilerzähnen bei stark reduziertem Restzahnbestand. *Dtsch Zahnärztl Z* 1988; 43: 1122-1126
45. Hodgson E, Levi PE. *Modern toxicology*. New York: Elsevier; 1987: 123-131
46. Hornbogen E, Warlimont H. *Metallkunde - Aufbau und Eigenschaften von Metallen und Legierungen*. In: Hornbogen E, Warlimont H Hrsg. *Metallkunde-Aufbau und Eigenschaften von Metallen und Legierungen* Springer-Verlag; 2001, 4. Auflage
47. Huang HH. Corrosion resistance of stressed NiTi and stainless steel orthodontic wires in acid artificial saliva. *J Biomed Mater Res A* 2003; 66: 829-839
48. ISO 8891: 1998. Dental casting alloys with noble metal content of at least 25% but less than 75%. ISO, 1998
49. Izumi AK. Allergic contact gingivostomatitis due to gold. *Arch Dermatol Res* 1982; 272: 387-391
50. Joska L, Poddana M, Leitner J. Corrosion behaviour of palladium-silver-copper alloys in model saliva. *Dent Mater* 2008; 24: 1009-1016
51. Kansu G, Aydin AK. Evaluation of the biocompatibility of various dental alloys: Part 2—Allergenic potentials. *Eur J Prosthodont Restor Dent* 1996; 4: 155-160
52. Keilig L. *Experimentelle und numerische Untersuchungen zum Verschleiß von Halteelementen in der zahnärztlichen Prothetik*. Nat Diss, Universität Bonn, 2007

53. Krämer A, Weber H. Präzisionselemente in der Teilprothetik - Teleskopierende Systeme. Zahnärztl Mitt 1990; 80: 2328-2331
54. Klötzer WT. Biologische Aspekte der Korrosion. Dtsch Zahnärztl Z 1985; 40: 1141-1145
55. Laeijendecker R, Van Joost T. Oral manifestation of gold allergy. J Am Acad Dermatol 1994; 30: 205-209
56. Luft S. Materialtechnische Untersuchungen an selbstlegierenden und konventionellen Brackets. Med Diss, Universität Bonn, 2008
57. Luthardt R, Spieckermann J, Böning K, Walter M. Therapie der verkürzten Zahnreihe. Eine systematische Literaturübersicht. Dtsch Zahnärztl Z 2000; 55: 592-609
58. Magnusson B, Bergman M, Bergman B, Sørenmark R. Nickel allergy and nickel-containing dental alloys. Scand J Dent Res 1982; 90: 163-167
59. Manaranche C, Hornberger H. A proposal for the classification of dental alloys according to their resistance to corrosion. Dent Mat 2007; 23: 1428-1437
60. Marek M. Corrosion in a biological environment. In: Lang BR, Morris HF, Razzoog ME. International Workshop: biocompatibility, toxicity and hypersensitivity to alloy systems used in dentistry. University of Michigan, Ann Arbor 1985
61. Medizinproduktegesetz (MPG) der Bundesrepublik Deutschland. Stand: 2. August 1994, Neugefasst durch Bekanntgabe vom 7. 8. 2002 I 3146; geändert durch Art. 1 G vom 14. Juni 2007 I 1066
62. Micheelis W. Vierte Deutsche Mundgesundheitsstudie (DMS IV). Institut der deutschen Zahnärzte (Hrsg.): Vierte Deutsche Mundgesundheitsstudie (DMS IV). Köln 2006, 17–21

63. Minagi S. New telescopic crown design for removable partial dentures. *J Prosthet Dent* 1999; 81: 684-688
64. Mock FR, Schrenker H, Stark HK. Eine klinische Langzeitstudie zur Bewährung von Teleskopprothesen. *Dtsch Zahnärztl Z* 2005; 60: 148-153
65. Namikoshi T, Yoshimatsu T, Suga K, Fujii H, Yasuda K. The prevalence of sensitivity to constituents of dental alloys. *J Oral Rehabil* 1990; 17: 377-381
66. Petoumenou E. Analyse der Nickelionen-Konzentration im Speichel kieferorthopädisch behandelter Patienten. Med Diss Universität Bonn, 2006
67. Rechmann P. Demonstration of metallic restorative materials in clinically healthy gingiva. *Dtsch Zahnärztl Z* 1993; 48: 270-275
68. Rechmann P. Demonstration of mercury and selenium in amalgam tattoos. *Dtsch Zahnärztl Z* 1994; 49: 151-153
69. Rechmann P, von Bohlen A, Tourmann JL. Demonstration of metallic components in microbial plaque. *Dtsch Zahnärztl Z* 1994; 49: 377-380
70. Rehm H. Über die Möglichkeit der prothetischen Auswertung einzelner Frontzähne. *Zahnärztl Welt* 1952; 5: 115-117
71. Rehm H, Körber E, Körber KH. Biophysikalischer Beitrag zur Problematik starr abgestützter Freiidprothesen. *Dtsch Zahnärztl Z* 1962; 17: 963-975
72. Rechmann P, Weber A, Balkenhol M, Wöstmann B, Ferger P. Retrospektive Longitudinalstudie über die Bewährung von Teleskopprothesen unter besonderer Berücksichtigung der Instandhaltungskosten. *Dtsch Zahnärztl Z* 2006; 61: 403-409
73. Roitt IM, Brostoff J, Male DK. *Immunology*. St Louis: CV Mosby; 1989; 22: 1-9

74. Schaffran RM, Storrs FJ, Schalock P. Prevalence of gold sensitivity in asymptomatic individuals with gold restorations. *Am J Contact Dermatit* 1999; 10: 201-206
75. Schatt W, Worch H. *Werkstoffwissenschaft*. Weinheim Wiley-VCH Verlag, 2003
76. Schmalz G. *Die Gewebeverträglichkeit zahnärztlicher Materialien – Möglichkeit einer standardisierten Prüfung in der Zellkultur*. Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag, 1981
77. Schmalz G, Langer H, Schweikl H. Cytotoxicity of dental alloy extracts and corresponding metal salt solutions. *J Dent Res* 1998a; 77: 1772-1778
78. Schmalz G, Schuster U, Schweikl H. Influence of metals on IL-6 release in-vitro. *Biomaterials* 1998b;19:1689-1694.
79. Schmalz G. Biological interactions of dental cast alloys with oral tissues. *Trans Acad Dent Mater* 1999; 13: 97-114
80. Schmalz G, Garhammer P. Biological interactions of dental casting alloys with oral tissues. *Dent Mater* 2002; 18: 396-406
81. Silvennoinen-Kasinen S, Ikaheimo I, Tiilikainen A. TAP1 and TAP2 genes in nickel allergy. *Int Arch Allergy Immunol* 1997; 114: 94-96
82. Söremark R. Some biological effects caused by prosthetic materials. *Swed Dent J* 1979; 3:1-7
83. Speckhardt H, Gugau M. *Korrosion und Korrosionsschutz von Metallen*. In: *Dubbel, Taschenbuch für den Maschinenbau*. Springer-Verlag; 2001, 20. Auflage: E91-E96
84. Stanford JW. Recommendations for determining biocompatibility and safety for the clinical use of metals in dentistry. *Int Dent J* 1986; 36: 45-48

85. Stark, H. Klinische und werkstoffkundliche Untersuchungen zur Bewährung von Teleskopprothesen und zum Verschleißverhalten von Teleskopkronen. Habil Schr Würzburg 1996
86. Szepietowski JC, McKenzie RC, Keohane SG, Aldridge RD, Hunter JA. Atopic and non-atopic individuals react to nickel challenge in a similar way. A study of the cytokine profile in nickel-induced contact dermatitis. *Br J Dermatol* 1997; 137: 195-200
87. Tostmann KH. Korrosion Ursachen und Vermeidung. Weinheim: Wiley-VHC Verlag, 2001
88. Tuna SH, Pekmez NÖ, Keyf F, Canli F. The influence of pure metall components of four different casting alloys on the electrochemical properties of the alloys. *Dent Mater* 2009; 1483: im Druck
89. Viennot S, Lissac M, Malquarti G, Dalard F, Grosogeat B. Influence of casting procedures on the corrosion resistance of clinical dental alloys containing palladium. *Acta Biomaterialia* 2006; 2: 321-330
90. Wataha JC, Malcolm CT, Hanks CT. Correlation between cytotoxicity and the elements released by dental casting alloys. *Int J Prosthodont* 1995; 8: 9-14
91. Wataha JC, Ratanasathien S, Hanks CT, Sun Z. In vitro IL-1b and TNF-a release from THP1 monocytes in response to metalions. *Dent Mater* 1996; 12: 322-327
92. Wataha J. Biocompatibility of dental casting alloys - a review. *J Prosthet Dent* 2000; 83: 223-234
93. Weißbach W. Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung. Vieweg-Verlag; 1998, 12. Auflage
94. Wenz HJ, Hertrampf K, Sonnenschein A, Lehmann KM. Klinischer Langzeiterfolg bei doppelkronenverankerten Teilprothesen. *Quintessenz* 2002; 3: 239-250

95. WHO. Environmental Health Criteria 226 - Palladium. Genf: World Health Organization, 2002

96. WHO. Air Quality Guidelines - Second Edition. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe, 2000

97. Zhu Z, Zhao J, Huang X. Effects of cryotreaton the corrosion resistance of the medium melting-point castable alloy. Hua Xi Ku Qiang Yi Xue Za Zhi 2002; 20: 316-319

8 Danksagung

Ich danke Herrn Professor Dr. rer. nat. Christoph Bourauel für die wissenschaftliche Betreuung und die fachliche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Professor Stark danke ich für die Möglichkeit diese Arbeit an der Poliklinik für Prothetik durchführen zu können.

Herrn Dr. rer. nat. Ludger Keilig danke ich sehr für die tatkräftige und immer freundliche Unterstützung, fachliche Anregung und Hilfe bei jeglicher Art von Problemen an Apparaturen und Computern.

Herrn Hültenschmidt und Frau Schiermeyer danke ich für Hilfe bei Labortätigkeiten.

Meiner Mutter Regina und meinen Freundinnen Cornelia und Meike möchte ich danken für Korrekturlesen und jegliche Art von Austausch und Anregung im Rahmen der Promotion. Meinem Freund Bastian danke ich ebenfalls für Hilfe am PC, Geduld und ein immer offenes Ohr. Auch Jakob möchte ich für seinen Einsatz danken.

Meinen Eltern und meinem Bruder möchte ich noch gesondert danken, für Hilfe, Unterstützung und Rückhalt insbesondere beim Studium aber auch bei der Promotion.

Weiter danke ich den Firmen Cendres & Métaux, Degudent und Wieland für das Bereitstellen von Material.