

Statische und dynamische Immersionstests an  
kieferorthopädischen Multibandapparaturen

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

Meike Alexandra Eschbach

aus Bonn

2009

Angefertigt mit Genehmigung der  
Medizinischen Fakultät der Universität Bonn

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. Nat. Dipl.-Phys. Christoph Bourauel
2. Gutachter: PD Dr. med. dent. Andreas Braun

Tag der Mündlichen Prüfung: 21. Oktober 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  
und Gregor



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung und Literaturübersicht</b> .....	7
1.1. Nickel-Titan-Legierungen .....	8
1.1.1. Nickel-Titan in der Kieferorthopädie .....	8
1.1.2. Kristallographie .....	9
1.1.3. Formgedächtnis-Effekt .....	11
1.1.4. Pseudoelastizität .....	13
1.2. Grundlagen der Korrosion .....	14
1.2.1. Definition von Korrosion .....	14
1.2.2. Ursachen der Korrosion .....	15
1.2.3. Formen der Korrosion .....	16
1.2.4. Passivität .....	19
1.2.5. Korrosion in der Mundhöhle .....	19
1.3. Biokompatibilität .....	21
1.3.1. Biokompatibilität von Nickel, Titan und NiTi-Legierungen .....	21
1.3.2. Aufnahme von Nickel .....	22
1.3.3. Überempfindlichkeitsreaktionen gegenüber Nickel .....	23
1.4. Untersuchungsmethoden .....	25
1.4.1. <i>In-vitro</i> -Untersuchungen .....	25
1.4.2. <i>In-vivo</i> -Untersuchungen .....	28
1.5. Korrosionsmedien .....	30
<b>2. Problemstellung und Ziele der Untersuchung</b> .....	32
<b>3. Material und Methode</b> .....	33
3.1. Immersionstests .....	33
3.2. Modell und Material .....	36
3.3. Korrosionsmedium .....	39
3.4. Durchgeführte Untersuchungen .....	39
3.4.1. Nullreihe .....	41
3.4.2. Thermische Wechsellast .....	41
3.4.3. Thermische und mechanische Wechsellast .....	42
3.5. Durchgeführte Auswertungen .....	42

3.5.1.	Massenspektrometrie .....	42
3.5.2.	Rasterelektronenmikroskopie .....	44
3.5.3.	Statistische Auswertung .....	45
<b>4.</b>	<b>Ergebnisse</b> .....	<b>46</b>
4.1.	Massenspektrometrische Ergebnisse .....	46
4.1.1.	Nickelionenabgabe .....	46
4.1.2.	Aluminiumionenabgabe .....	48
4.1.3.	Eisenionenabgabe .....	50
4.1.4.	Kobaltionenabgabe .....	51
4.1.5.	Chromionenabgabe .....	53
4.1.6.	Kupferionenabgabe .....	54
4.1.7.	Manganionenabgabe .....	56
4.1.8.	Gegenüberstellung der Ionenabgabemengen .....	57
4.2.	Rasterelektronenmikroskopische Ergebnisse .....	58
<b>5.</b>	<b>Diskussion</b> .....	<b>62</b>
5.1.	Diskussion der Literaturergebnisse im Vergleich zu den eigenen Ergebnissen .....	62
5.1.1.	Diskussion der massenspektrometrischen Ergebnisse .....	62
5.1.2.	Diskussion der rasterelektronenmikroskopischen Ergebnisse ....	66
5.2.	Diskussion der Versuchsmethodik .....	68
5.3.	Diskussion der Materialauswahl .....	69
5.4.	Klinische Schlussfolgerung .....	71
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>73</b>
<b>7.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>75</b>
<b>8.</b>	<b>Lebenslauf</b> .....	<b>89</b>

## 1. Einleitung und Literaturübersicht

Kieferorthopädie ist die Lehre von der Erkennung, Verhütung und Behandlung von Dysgnathien [Kahl-Nieke, 2001]. Zur Korrektur von dentalen Fehlstellungen stehen heutzutage eine Vielzahl von Geräten zur Verfügung. Ein Beispiel für ein festsitzendes Gerät ist, wie in dieser Studie verwendet, die Multibandapparatur. Über ein auf den Zahn geklebtes Bracket kommt es zur Übertragung von Kräften sowie Drehmomenten. An den Molaren bieten Bänder die Möglichkeit, extraorale Geräte, Gummizüge oder auch Federn mit angreifen zu lassen.

Das Ergebnis einer kieferorthopädischen Behandlung hängt stark von den Eigenschaften des verwendeten Drahtes ab. Typische Werkstoffe, aus denen orthodontische Drähte bestehen sind Chrom-Kobalt-Nickel, Edelstahl, Beta-Titan-Molybdän und Nickel-Titan (NiTi). Die besonderen Materialeigenschaften von NiTi-Drähten, hohes Rückstellvermögen sowie niedriger Elastizitätsmodul, machen Nickel-Titan zu einem bevorzugten Material in der Nivellierungsphase einer kieferorthopädischen Behandlung [Schmuth und Vardimon, 1994]. Es gibt zahlreiche Studien bezüglich des Korrosionsverhaltens von NiTi-Drähten [Edie et al., 1981; Huang et al., 2003; Hunt et al., 1999; Kaneko et al., 2000; Kappert et al., 1988; Sakar und Schwaninger, 1980; Vicentini et al., 1986; Xue und Jia, 1986; Zang et al., 1986]. Da Korrosion und Biokompatibilität in Bezug zueinander stehen, müssen am Patienten verwendete Materialien vor dem klinischen Einsatz geprüft werden. Eine hohe Biokompatibilität gilt als Voraussetzung für *in-vivo* angewandte Materialien. Durch Korrosion werden Metallionen, bei NiTi-Drähten insbesondere Nickelionen, aus dem Metallverbund gelöst und an den Speichel abgegeben. Diese Ionen können lokal oder auch systemisch unerwünscht wirksam werden [Söremark, 1979]. Erst durch Bindung des freien Metallions an Proteine, Nukleinsäuren oder Kohlenhydrate bildet sich ein Metallkomplex, welcher eine Gewebeanantwort hervorrufen kann [Basketter et al., 1995]. In der Literatur sind Fälle beschrieben, bei denen Nickelionen eine Allergie ausgelöst haben [Al-Waheidi, 1995; Bachmann, 1987; Dunlap et al., 1989; Trombelli et al., 1992]. *Nach Bass et al.* [1993] tritt eine Nickelsensibilisierung im Rahmen einer routinemäßigen kieferorthopädischen Behandlung mittels festsitzender Apparatur jedoch selten auf.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die experimentell verursachte Korrosion und die daraus folgende Nickelionenabgabe einer vollständigen kieferorthopädischen Multi-bandapparatur an ein Korrosionsmedium zu untersuchen. Die Ergebnisse sollten mit klinischen Studien verglichen werden. Dadurch sollte insbesondere die Übertragbarkeit dieser *in-vitro*-Studie geprüft werden. Aufgrund der Allergisierungsgefahr von NiTi-Legierungen konzentrierte sich diese Studie hauptsächlich auf die Nickelionenabgabe. Daneben sollte auch ermittelt werden, in welchen Mengen Ionen der Elemente Aluminium, Eisen, Chrom, Kobalt, Kupfer und Mangan an den Kunstspeichel abgegeben wurden. Am Ende sollte geklärt werden, ob die abgegebenen Mengen als gesundheitsschädlich anzusehen sind.

## **1.1. Nickel-Titan-Legierungen**

Der Bereich der Kieferorthopädie ist ein wichtiges Anwendungsgebiet von NiTi-Legierungen. Diese finden beispielsweise Verwendung bei Drähten oder Federn. NiTi-Drähte zeichnen sich durch einen kleinen Elastizitätsmodul, eine hohe Flexibilität und eine hohe Rückstellkraft aus. Sie sind weder löt- noch schweißbar [Schwindling, 1991]. Ihre zwei besonderen Eigenschaften sind der Formgedächtnis-Effekt (Memory-Effekt) und die Pseudoelastizität (Superelastizität).

### **1.1.1. Nickel-Titan in der Kieferorthopädie**

Von *Andreasen und Hilleman* [1971] wurde Nitinol 1971 als erste NiTi-Legierung in die Kieferorthopädie eingeführt. Die Hauptbestandteile von Nitinol sind Nickel (55%) und Titan (45%). Nitinol verfügt über die Eigenschaft des Formgedächtnis-Effekts, zeigt jedoch keine Pseudoelastizität. Der Grund dafür ist, dass Nitinol bei Mundhöhlentemperatur als Martensit vorliegt, was dazu führt, dass es ein geringes Rückstellvermögen besitzt [Andreasen und Hilleman, 1971]. Neuere NiTi-Legierungen verfügen über die Eigenschaft der Pseudoelastizität. Zur Ausnutzung der Pseudoelastizität wurde 1986 eine NiTi-Legierung eingeführt, die bei Mundhöhlentemperatur gerade vollständig in die Austenitphase übergeht. Drähte dieser Legierung besitzen ein höheres Nivellierungs-

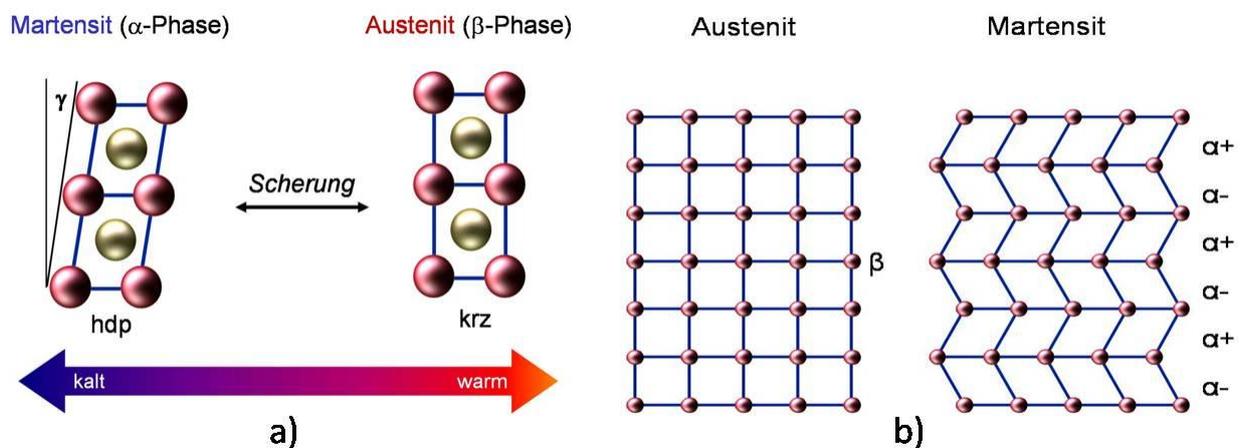
tential und können daher stärker ausgelenkt werden, ohne höhere Kräfte zu erzeugen [Miura et al., 1986].

Das Einsatzgebiet von NiTi-Drähten umfasst Fehlstellungen der Klasse I, II, III sowie Extraktions- und Nicht-Extraktionsfälle. Das Material bietet die Möglichkeit, Zähne die weit außerhalb des Zahnbogens stehen, früh in die Behandlung miteinzubeziehen, da NiTi-Drähte stärker ausgelenkt werden können als zum Beispiel Stahl [Andreasen und Morrow, 1978]. Ein Vorteil von Nickel-Titan für den Behandler ist, dass es beim Einligieren leicht in Form zu bringen ist. Aufgrund seiner leicht und kontinuierlich wirkenden Kräfte muss der Draht seltener nachaktiviert werden. So kann die Anzahl der Sitzungen für Patient und Behandler verringert werden. Weniger Justierungen und kleinere Kräfte ergeben für den Patienten einen größeren Komfort [Andreasen, 1980].

### 1.1.2. Kristallographie

NiTi-Legierungen setzen sich hauptsächlich aus Nickel und Titan zusammen, wobei das Atomverhältnis etwa 1:1 beträgt. Ihre besonderen Eigenschaften, Pseudoelastizität und Formgedächtnis-Effekt, hängen mit ihrer Kristallographie zusammen [Buehler et al., 1963]. Ähnlich wie Stahl kommt die NiTi-Legierung in einer Hochtemperaturphase (Austenit) und einer Tieftemperaturphase (Martensit) vor [Baumgart et al., 1976; Bensmann et al., 1979, 1981; Brantley et al., 2003; Hornbogen 1987, 1988]. Im Austenit liegen die Atome als kubisch-raumzentriertes Gitter vor (krz). Bei der thermoelastischen Umwandlung (martensitische Transformation) kommt es zur Scherung des Gitters um einen Winkel  $\gamma$  zur hexagonal-dichtesten-Packung (hdp). Bei dieser Umwandlung entstehen zwei Varianten des Martensits,  $\alpha^+$  und  $\alpha^-$ , welche jeweils um den Winkel  $\gamma$  in positive oder negative Richtung gekippt sind (Abb. 1a). Die Umwandlungstemperatur ist von der Zusammensetzung der Legierung abhängig. Die Transformation verläuft in abgeschlossenen Domänen, die sich so zusammenlagern, dass innere Spannungen minimiert werden.  $\alpha^+$ - und  $\alpha^-$ -Martensit bilden sogenannte Martensit-Zwillinge, wodurch ein fischgrätenähnliches Muster mit verschobenen Grenzflächen entsteht (Abb. 1b). Die leicht verschieblichen Grenzflächen sind dafür verantwortlich, dass es schon bei kleinen Spannungen zur Verformung der martensitischen NiTi-Legierung kommt. Dies ist nur eine scheinbar bleibende Deformation (Pseudoelastizität) und kann unter bestimmten

Bedingungen rückgängig gemacht werden [Drescher et al., 1990; Stöckel, 1988; Tautzenberger und Stöckel, 1986]. Die Umwandlung von Austenit und Martensit kann sowohl thermisch als auch mechanisch ausgelöst werden. Die temperaturbedingte Umwandlung findet abhängig von der Legierungszusammensetzung zwischen  $-150\text{ °C}$  und  $+150\text{ °C}$  statt. Wird die Umwandlung stattdessen mechanisch ausgelöst, orientieren sich die Martensit-Zwillinge in Belastungsrichtung.



**Abbildung 1:**

**a)** Schematische Darstellung der Veränderung des Gitters bei martensitischer Transformation vom kubisch-raumzentrierten Gitter (krz) zur hexagonal-dichtesten-Packung (hdp) durch Scherung um den Winkel  $\gamma$  [nach Hornbogen, 1987; Stöckel, 1988].

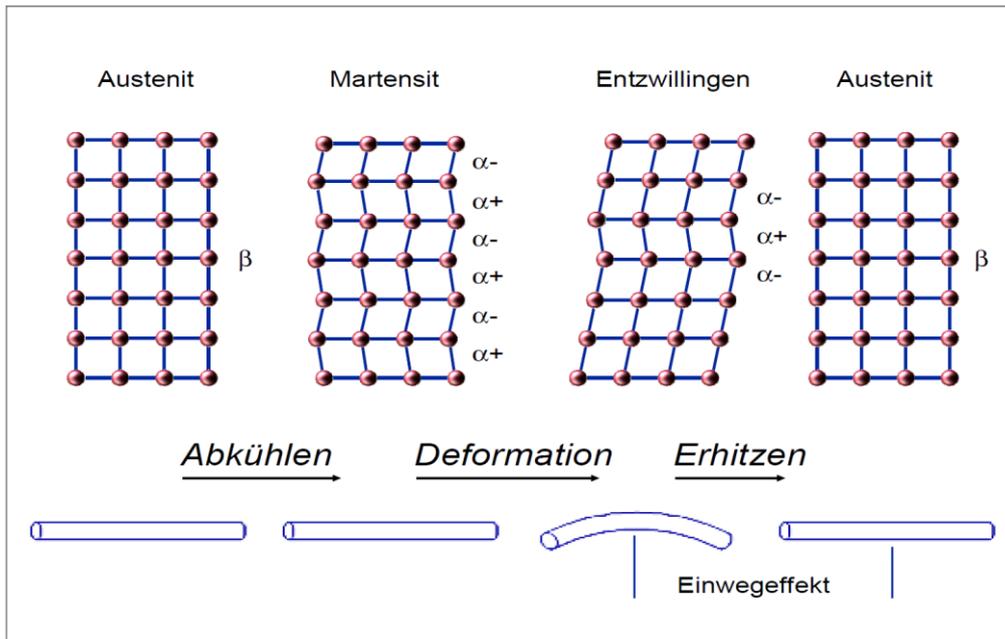
**b)** Durch Scherung um den Winkel  $\gamma$  entstehen zwei Varianten des Martensits ( $\alpha^+$  und  $\alpha^-$ ).  $\alpha^+$ - und  $\alpha^-$ -Martensit bilden sogenannte Martensit-Zwillinge [nach Hornbogen, 1987; Stöckel, 1988].

### 1.1.3. Formgedächtnis-Effekt

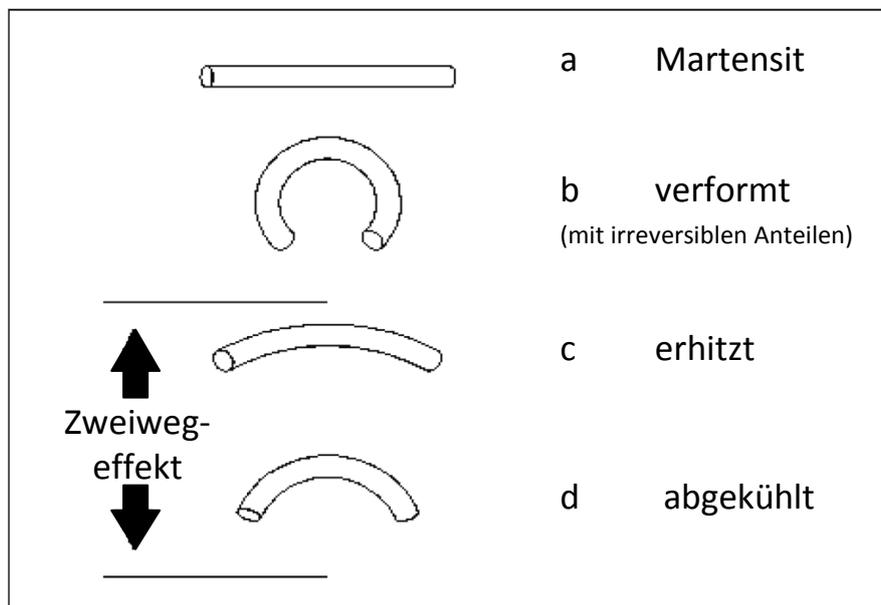
Unter dem Formgedächtnis-Effekt (Memory-Effekt) versteht man die kristallographische Umwandlung eines mechanisch verformten NiTi-Drahtes von Martensit zu Austenit durch Erhöhung der Temperatur [Schmuth und Vardimon, 1994]. Bei einer bestimmten Temperatur findet eine kristallographische Umwandlung statt. Unterhalb dieser Temperatur liegt der NiTi-Draht als Martensit vor, oberhalb dieser Temperatur als Austenit. Bei der Umwandlung unterscheidet man den Einwegeffekt, den Zweiwegeffekt und die Pseudoelastizität.

Beim Einwegeffekt wird ein Draht im martensitischen Zustand verformt und danach so weit erwärmt, bis es zur Umwandlung zu Austenit kommt. Zunächst kommt es durch die mechanische Deformation zur Umorientierung der Zwillingspaare in Richtung Krafteinwirkung: das sogenannte Entzwilligen findet statt (Abb. 2). Durch Erwärmen wandelt sich Martensit in Austenit um. Das Gitter nimmt wieder die kubisch-raumzentrierte Form und der Draht seine ursprüngliche Form an. Die Rückverformung bei Erwärmung ist vollständig reversibel, da die Verformung nur zu einer Verschiebung der Atome entlang der Zwillingsgrenzen geführt hat. Beispielsweise wandelt sich ein beim Einbringen in den Mund pseudoplastisch verformter Draht bei Mundtemperatur in seinen Ausgangszustand zurück.

Der Zweiwegeffekt wird in *Abbildung 3* dargestellt. Dabei wird die Legierung so weit verformt (a), dass es zur martensitischen Transformation mit irreversibler Verschiebung der Gitteratome kommt (b). Die Rückverformung bei Erwärmung (c) ist nur teilweise reversibel. Ein verformter Anteil bleibt immer zurück. Bei Abkühlung (d) nimmt der Draht wieder den verformten Zustand (b) an. Dieser Vorgang ist beliebig oft wiederholbar und reversibel [Drescher et al., 1990; Stöckel, 1988].



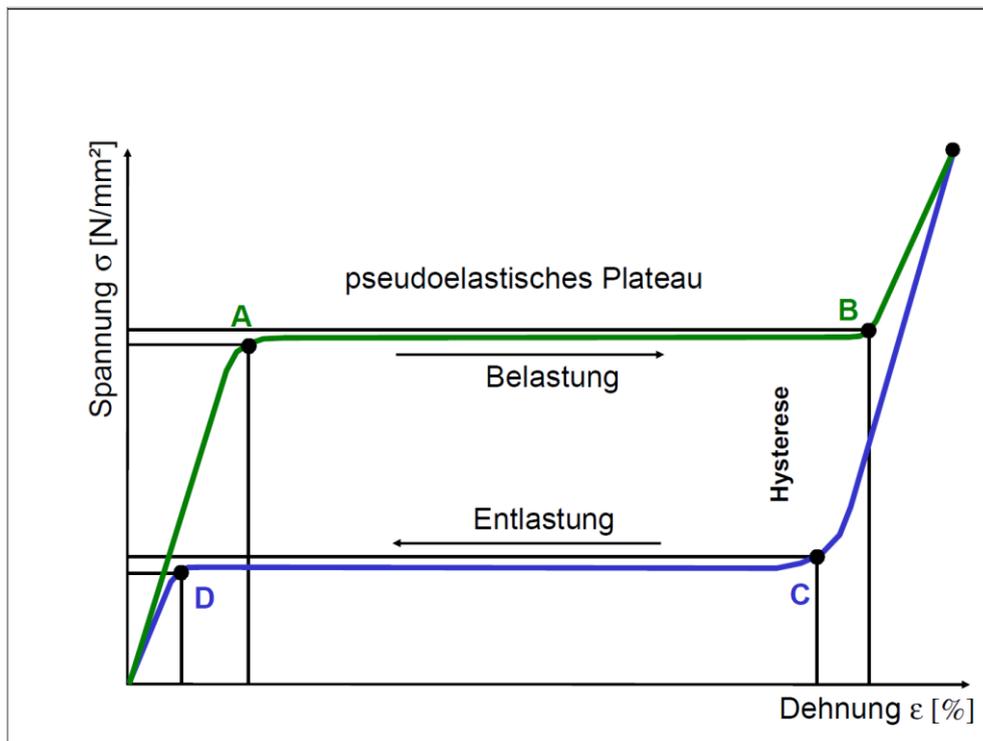
**Abbildung 2:** Schematische Darstellung der kristallographischen Umwandlung beim Einwegeffekt [nach Stöckel, 1988; Tautzenberger und Stöckel, 1986].



**Abbildung 3:** Schematische Darstellung des Zweiwegeeffekts anhand eines Drahtes [nach Tautzenberger und Stöckel, 1986].

### 1.1.4. Pseudoelastizität

Die Pseudoelastizität bezeichnet die Eigenschaft eines Materials, in einem gewissen Bereich der mechanischen Beanspruchung bei starker Verformung mit geringer Änderung der Spannung zu reagieren [Hornbogen, 1988]. Diese Eigenschaft ist für kieferorthopädische Drähte sehr günstig, da nahezu konstante Kräfte über einen längeren Zeitraum ausgeübt werden können und es so seltener zu Hyalinisierungen, welche orthodontische Zahnbewegungen behindern können, kommt [Segner, 1997]. Durch die Pseudoelastizität können Brackets auf Zähnen mit besonders starken Stellungsabweichungen schon früher in die Behandlung miteinbezogen werden, als bei weniger elastischem Stahl [Andreasen, 1980].



**Abbildung 4:** Schematische Darstellung des Prinzips der Pseudoelastizität anhand des Spannungs-Dehnungs-Diagramms [nach Schmuth und Vardimon, 1994].

*Abbildung 4* zeigt das schematische Spannungs-Dehnungs-Diagramm für NiTi-Drähte. Bei Belastung kommt es zu einer elastischen Verformung, wobei die Spannung linear bis Punkt A ansteigt. Bei weiterer Erhöhung der Belastung kommt es nur zu einem geringfügigen Anstieg der Spannung (Plateau, Strecke AB). Während dieses Plateaus entsteht der Martensit. Die große Deformation ohne Anstieg der Spannung resultiert aus der Scherung um den Winkel  $\gamma$ . Nachdem sich Martensit vollständig gebildet hat (ab Punkt B), verläuft die Kurve wieder linear elastisch bis zur Bruchdehnungsgrenze. Bei Entlastung ist durch Rückbildung zu Austenit bei nachlassender Spannung eine Hysterese (Strecke CD) zu beobachten [Drescher et al., 1990; Schmuth und Vardimon, 1994]. Dadurch sind die wirkenden Kräfte geringer, was bei der Anwendung in der Kieferorthopädie sehr günstig ist.

## **1.2. Grundlagen der Korrosion**

Die Eignung eines Werkstoffes für den Einsatz im menschlichen Körper wird durch sein Korrosionsverhalten maßgeblich beeinflusst. Sowohl die biologische Verträglichkeit als auch die Eigenschaften des Materials können durch Korrosion negativ beeinflusst werden. Daher ist die Prüfung des Korrosionsverhaltens ein wichtiger Parameter von *in-vivo* eingesetzten Materialien. In der Mundhöhle eingesetzte Materialien sind nach dem Medizinproduktegesetz (MPG) und der *DIN EN 1641* [2004] als Medizinprodukte anzusehen. Als solche gelten für ihre Markteinführung bezüglich ihrer Konstruktionsmerkmale und ihrer Bestandteile besondere Voraussetzungen.

### **1.2.1. Definition von Korrosion**

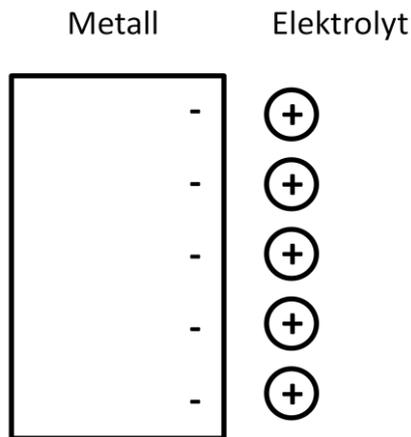
Nach der *DIN/ISO-Norm 10271* [2001] wird Korrosion als physikalisch-chemische Reaktion zwischen einem Metall oder einer Legierung und seiner Umwelt definiert, die zu einer teilweisen oder totalen Destruktion des Materials oder zu einer Veränderung von dessen Eigenschaften führt. Dabei kann es zu einer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

### 1.2.2. Ursachen der Korrosion

Korrosive Veränderungen können chemische, elektrochemische oder biochemische Ursachen haben. Chemische Korrosion findet statt, wenn es zum Kontakt eines Metalls mit einem reaktionsfähigen Gas (zum Beispiel Sauerstoff oder Schwefeldioxid) kommt. Elektrochemische Korrosion zeichnet sich durch den Kontakt des Metalls mit elektrolytischen Medien wie wässrigen Lösungen, Säuren oder Basen aus. Bei der biochemischen Korrosion hingegen werden die korrosiven Veränderungen von Mikroorganismen hervorgerufen [Schatt und Worch, 2003; Speckhardt und Gugau, 2005].

Da der Speichel als elektrolytisch leitende Flüssigkeit in der Mundhöhle vorkommt, ist die elektrochemische Korrosion von besonderer Relevanz. Damit es zur Korrosion kommt, muss ein Korrosionselement vorliegen. Dieses besteht aus einem Elektrolyten, einer Kathode und einer Anode. Kathode und Anode müssen durch den Elektrolyten elektronenleitend miteinander verbunden sein [Speckhardt und Gugau, 2005]. Wird ein Metall in einen Elektrolyten eingebracht, hat es das Bestreben, Ionen an diese Lösung abzugeben. Dieser sogenannte Lösungsdruck ist abhängig von pH-Wert, Temperatur und Zusammensetzung des Elektrolyten. Im Mund wirkt der Speichel als Elektrolyt.

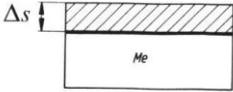
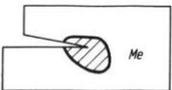
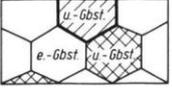
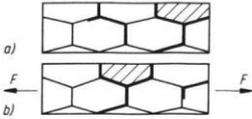
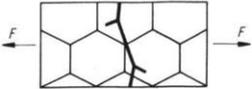
Der elektrolytische Lösungsvorgang läuft wie folgt ab: Sind Kathode und Anode über den Elektrolyten miteinander verbunden, so lösen sich Ionen an der Grenzfläche des Metallgitters und dissoziieren in den Elektrolyten. Für das Herauslösen wird Energie benötigt, welche thermisch durch Bewegungen der Atome im Metallgitter sowie durch die Löskraft des Elektrolyten aufgebracht wird. Dies zerstört die elektrische Neutralität des Metalls. Dieses wird negativ aufgeladen, was dazu führt, dass sich ein Teil der positiven Metallionen aus dem Elektrolyten an der negativ geladenen Metalloberfläche anlagern. Dabei bildet sich eine sogenannte elektrolytische Doppelschicht (Abb. 5) ungleicher Ladungen mit einer Spannungsdifferenz [Bergmann, 2000]. Diese Differenz fördert die Rückreaktion der Abscheidung von Metallionen aus dem Elektrolyten und deren Einbau in das Metallgitter [Bergmann, 2000]. Ist die Anzahl der Ionen, welche in Lösung gehen, mit derjenigen, die ins Gitter eingebaut werden, gleich groß, hat sich ein für das Metall charakteristisches Gleichgewichtspotential eingestellt. Dieses ist mittels Bezugselektrode messbar. Die Gleichgewichtspotentiale der Metalle werden in sogenannten Spannungsreihen aufgeführt [Bergmann, 2000].



**Abbildung 5:** Schematische Darstellung der elektrolytischen Doppelschicht [nach Schröter et al., 2005].

### 1.2.3. Formen der Korrosion

Reaktionen von Werkstoffen mit ihrer unmittelbaren Umgebung können verschiedene Arten der Korrosion zur Folge haben. Die wichtigsten Arten sind in *Abbildung 6* dargestellt. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen gleichmäßiger Flächenkorrosion und ungleichmäßiger Korrosion [Bergmann, 2000; Speckhardt und Gugau, 2005]. Die gleichmäßige Flächenkorrosion zeichnet sich dadurch aus, dass der Materialverlust an allen Stellen annähernd gleich stark erfolgt, wohingegen sich bei der ungleichmäßigen Flächenkorrosion die Korrosion auf bestimmte Bereiche konzentriert [Bergmann 2000]. Bei der gleichmäßigen Flächenkorrosion wechseln anodische und kathodische Bereiche ständig den Ort, so dass diese an der Oberfläche gleichmäßig verteilt sind. Langfristig kann das Material an Dicke verlieren. Bei der ungleichmäßigen Korrosion hingegen kommen diese wechselnden Bereiche nur lokal vor. Dies ist für das Material ermüdender als ein gleichmäßiger Abtrag, da es zur örtlichen Schwächung und einer Kerbwirkung kommen kann. Die lokalisierte Korrosion unterteilt man in Lochfraß, Kontaktkorrosion, Spaltkorrosion und selektive Korrosion mit den zwei Sonderformen interkristalline Korrosion und transkristalline Korrosion. In der Klinik haben ungleichmäßige Korrosionsformen wie Lochfraß, interkristalline Korrosion oder Spannungsrisskorrosion die größte Bedeutung [Kaesche, 1990; Weber, 1985].

Angriffsform		Schema
Gleichmäßiger Flächenabtrag	<b>Gleichmäßige Flächenkorrosion</b> $\Delta s$ Dickenabnahme	
Ungleichmäßiger (örtlicher) Abtrag	<b>Lochfraß, Muldenfraß</b> Örtliche Vertiefungen bei praktisch nicht angegriffener Umgebung	
	<b>Kontaktkorrosion</b> Bevorzugter Angriff des unedleren Me II (als Anode des Korrosionselementes)	
	<b>Spaltkorrosion</b> Bevorzugter Angriff des Spaltgrundes (als Anode eines Belüftungselementes)	
	<b>Selektive Korrosion</b> Herauslösung unedlerer Gefügebestandteile (e. Gbst. edlerer; u. Gbst. unedlerer Gefügebestandteil)	
	<b>Interkristalline Korrosion</b> Selektiver Angriff im Korngrenzenbereich a) ohne, b) mit statischer Zugbelastung	
	<b>Transkristalline Ribbkorrosion</b> Korrosionsrisse außerhalb von Korngrenzen nach statischer Zugbelastung	

**Abbildung 6:** Darstellung der verschiedenen Korrosionsformen [nach Schatt und Worch, 2003].

Von Lochfraß spricht man, wenn es sich um ausgeprägte, lokal begrenzte Korrosionsmulden handelt. Typischerweise kommt diese Form an beschädigten Oberflächen vor. Ist beispielsweise die Schutzschicht eines Metalls beschädigt, entsteht dort ein Kontakt zwischen Metall und Elektrolyten, wodurch es zur Entstehung von Lochfraß kommen kann [Schatt und Worch, 2003]. Das Problem bei Lochfraß ist, dass es durch Material-

abtrag zum mechanischen Versagen des Materials kommen kann. Nach *Schatt und Worch* [2003] unterliegen vor allem Titan- und Nickellegierungen, aber auch Aluminiumwerkstoffe, dieser Art der Korrosion. Von *Clinard et al.* [1981], *Kappert et al.* [1988] und *Sakar und Schwaninger* [1980] wurde nachgewiesen, dass orthodontische Drähte Lochfraß ausbilden können.

Zu Kontaktkorrosion kommt es, wenn zwei leitende Metalle unterschiedlichen Lösungspotentials über einen Elektrolyten verbunden sind. Zusammen mit dem Elektrolyten bilden die Metalle ein Korrosionselement. Die Ionen des unedleren Metalls (Anode) gehen schneller in Lösung als die des edleren Metalls (Kathode). Anschließend schlagen sie sich auf dem edleren Metall, der Kathode, ab [Bergmann 2000]. Dies bewirkt eine stärkere Korrosion der Anode. Ein klinisches Beispiel wäre die Kombination aus NiTi-Draht und Stahlbracket. Die Lösungspotentialdifferenz beider Metalle sowie die Leitfähigkeit des Elektrolyten sind Parameter, welche diese Vorgänge beeinflussen können.

Die Spaltkorrosion lässt sich in Spaltbereichen vorfinden. Der Elektrolyt erreicht den Spalt nur schlecht, wodurch der Stoffaustausch durch Diffusion vermindert stattfindet. Je schmaler ein Spalt ist, desto mehr werden die Diffusionsvorgänge beeinträchtigt [Weber, 1985]. Es kommt zu einer Sauerstoffverarmung und folglich sinkt der pH-Wert, was eine Veränderung der Zusammensetzung des Elektrolyten bewirkt [Weber, 1985]. Bereiche niedriger Sauerstoffkonzentration wirken als Anode, solche mit hoher als Kathode, was eine vermehrte Auflösung des Materials im Spalt zur Folge hat. Spaltkorrosion sowie selektive Ablösung von Nickel konnten für NiTi-Drähte *in-vitro* an der oberflächigen Region nachgewiesen werden [Grimsdottir et al., 1992].

Bei der selektiven Korrosion kommt es zum Herauslösen von Gefügebestandteilen, so dass oftmals nur die edlere Legierungskomponente als poröses Gerüst stehen bleibt. Die interkristalline Korrosion (Kornzerfall) ist ein Sonderfall der selektiven Korrosion, bei der es zum Herauslösen von Legierungsbestandteilen an den Korngrenzbereichen kommt.

Wird der Korrosionsvorgang durch mechanische Belastung überlagert, kann es zur Spannungsriss- oder Schwingungsrisskorrosion kommen. Sie unterscheiden sich durch die Art der Belastung. Bei der ersteren steht der Werkstoff unter einer inneren oder äußeren Spannung. Diese kann beispielsweise durch Kaltverformung verursacht werden (ein Draht wird mit einer Zange verbogen). Dadurch entstehen Strukturveränderungen

im Metall und es kommt zur Ausbildung eines elektrochemischen Potentials, welches die Korrosion fördert [Toms, 1988]. Schwingungsrissskorrosion entsteht hingegen aufgrund periodischer Belastungen, zum Beispiel durch Mastikation. Als letzte Korrosionsform wäre noch die Ermüdungskorrosion zu nennen. Diese kommt durch dauerhaftes Einwirken einer Korrosionsflüssigkeit auf das Material zustande. Sowohl *Yanaru et al.* [2003] als auch *Drescher et al.* [1994] haben diese Form der Korrosion genauer untersucht.

#### **1.2.4. Passivität**

Einige Metalle und Legierungen mit unedlen Standardpotentialen, wie Aluminium, Titan, Chrom, Nickel und Zink, gelten als besonders korrosionsbeständig [Bergmann, 2000]. Sie können beim Einbringen in ein korrosives Medium an ihrer Oberfläche eine festhaftende Schutzschicht aus Reaktionsprodukten bilden. Nach anfänglicher Zunahme der Korrosionsgeschwindigkeit bildet sich eine Passivierungsschicht, die zur Verlangsamung weiterer Korrosion führt [Schatt und Worch, 2003]. Die gebildete Passivierungsschicht besteht hauptsächlich aus Metalloxiden und trennt Metall und Elektrolyt. Glatte Oberflächen begünstigen die Schichtbildung [Hunt et al., 1999; Marxkors und Meiners, 2000]. Passivierte Metalle sind unter bestimmten Bedingungen anfällig für lokalisierte Korrosionsformen wie Lochkorrosion. Zum Beispiel können im Elektrolyten gelöste Chloridionen zu einer Lochbildung in der Passivierungsschicht führen, was langfristig die lokale Korrosion fördert [Bergmann, 2000].

#### **1.2.5. Korrosion in der Mundhöhle**

Unter den variierenden Einflüssen der Mundhöhle sind Korrosionserscheinungen eingegliedert dentaler Werkstoffe zu einem gewissen Grad unvermeidbar [Magnusson et al., 1982]. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Korrosion von NiTi-Drähten sind teilweise widersprüchlich. Zum einen wird eine gewisse Korrosionstendenz diskutiert [Kappert et al., 1988; Sakar et al., 1983], wohingegen andere Autoren zu dem Schluss kamen, dass NiTi-Drähte genauso korrosionsresistent wie Stahldrähte waren [Edie et al., 1981; Xue und Jia, 1986; Zang et al., 1986]. Wieder andere bestätigten, dass insbe-

sondere Nitinol korrosionsanfälliger als andere Legierungen sei [Sakar und Schwaninger, 1980; Sakar et al., 1983]. Die Passivierungsschicht sei instabiler, was eine verstärkte Korrosion bewirke.

Die Korrosionsresistenz war auf die große Menge von Titan zurückzuführen. Titan bildete an der Luft eine Oxidschicht, deren Hauptbestandteil Titandioxid ist. Untersuchungen deuteten darauf hin, dass die Dicke der Oxidschicht als logarithmische Funktion der Immersionszeit im Elektrolyten zunimmt [Eliades, 1997].

Aufgrund fehlender Standardisierung ist der Vergleich der einzelnen Studien schwierig. So haben beispielsweise *Neumann et al.* [2002] festgestellt, dass das Korrosionsverhalten orthodontischer Drähte von der Beschichtung abhing. Teflon verminderte als Beschichtung die Korrosionsanfälligkeit. *Huang et al.* [2003] entdeckten, dass es vor allem an defekten Stellen zu Korrosion kam. Der Grund hierfür war die an defekten Stellen nicht oder nur unvollständig ausgebildete Passivierungsschicht. *Es-Souni et al.* [2005] untersuchten NiTi-Legierungen auf Biokompatibilität hin. Es wurde auf einen Zusammenhang zwischen Oberflächenbeschaffenheit des Metalls und der Freisetzung von Nickelionen hingewiesen. *Hunt et al.* [1999] bewiesen experimentell, dass eine Oberflächenpolitur die Korrosionsanfälligkeit von Drähten verschiedener Materialien herabsetzte. *Kaneko et al.* [2000] stellten fest, dass durch Sandstrahlen, Anwendung von Schleifpapier und Hochglanzpolitur Korrosionserscheinungen vermindert werden konnten. Unpolierte Drähte wiesen grundsätzlich eine höhere Korrosionsanfälligkeit als polierte Drähte auf. Die Oberflächenbeschaffenheit der Drähte war maßgeblich von Bedeutung für die Korrosionsbeständigkeit sowie die Biokompatibilität des Materials [Bourauel et al., 1998; Hunt et al., 1999; Kappert et al., 1988]. Die Zusammensetzung des Materials, die Temperatur, der Sauerstoff- und Kohlendioxidgehalt des Elektrolyten sowie der pH-Wert hatten Einfluss auf die Korrosionstendenz [Jia et al., 1999]. Werkstoffe mit rauen Oberflächen hatten den Nachteil, dass sie die Plaqueakkumulation im Mundhöhlenmilieu förderten. Die Anlagerung von Plaque wiederum konnte korrosive Vorgänge verstärken [Wichelhaus et al., 1997]. Gut polierte, glatte Oberflächen verminderten daher die Korrosion und erhöhten die Biokompatibilität.

### 1.3. Biokompatibilität

Unter Biokompatibilität versteht man die Fähigkeit eines Werkstoffes, sich in biologischer Umgebung verträglich zu verhalten. Der Werkstoff soll sich weder toxisch, kanzerogen noch allergisch auf die Umgebung auswirken [Putters et al., 1992]. Durch Korrosion können sich einzelne Komponenten der Legierung aus dem Verband lösen. Gelöste Ionen können lokal mit Zellen und Geweben interagieren und in andere Gewebe gelangen. Um die Biokompatibilität eines Werkstoffes zu beurteilen, muss daher zum einen die Legierung als Ganzes sowie zum anderen die einzelnen Bestandteile unter den oben genannten Gesichtspunkten untersucht werden.

#### 1.3.1. Biokompatibilität von Nickel, Titan und NiTi-Legierungen

Die beiden Hauptbestandteile von NiTi-Legierungen sind Titan und Nickel. Titan ist ein gut verträgliches Material, welches vor allem in der Implantologie verwendet wird. Es gilt als nicht toxisch und nicht kanzerogen. Titan bildet bei Kontakt mit einer Elektrolytflüssigkeit eine schwerlösliche Oxidschicht, welche korrosive Angriffe auf das Material mindert [Thull, 1992]. Diese Schicht wird Passivierungsschicht genannt. Sie besteht hauptsächlich aus verschiedenen Oxiden, unter denen Titandioxid das stabilste ist.

Reines Nickel gilt als hochtoxisch und möglicherweise kanzerogen, Nickelderivate gelten als kanzerogen [Eichner und Kappert, 2000]. Durch die Inhalation von nickelhaltigen Dämpfen kommt es zu einer erhöhten Krebsrate der Luftwege [Sundermann, 1977]. Im Zellkulturtest zeigte sich, dass Nickel sich zytotoxisch auf das Zellwachstum auswirkte [Hensten-Pettersen und Jacobson, 1978]. *Laing et al.* [1967] belegten, dass es bei der Verwendung von Nickelimplantaten zu starken Entzündungsreaktionen kam. Die Anwendung nickelhaltiger Legierungen ist jedoch nicht direkt vergleichbar mit der Insertion von Nickelimplantaten. Im Gegensatz zu in den Knochen eingebrachten Implantaten verweilt ein orthodontischer Draht nur intraoral und hat einen niedrigeren Nickelgehalt. Es scheint umstritten zu sein, ob NiTi-Legierungen als Implantatmaterial beim Menschen geeignet sind. Nach *Castleman et al.* [1976] zeigten sie als Implantatmaterial nur minimale Gewebsreaktionen. Im Zellkulturtest wurde jedoch eine starke Hemmung des Zellwachstums festgestellt [Castlemann und Motzkin, 1981]. Eine andere NiTi-Verbindung,

Nitinol, zeigte hingegen im Zellkulturtest keine negativen Auswirkungen auf die Zellteilung [Putters et al., 1992]. Bisher gab es keine Hinweise auf eine Karzinogenität durch NiTi-Verbindungen im Mund.

*Ryhänen et al.* [1997] belegten, dass NiTi-Legierungen keine toxische Wirkung und keine Minderung der Zellproliferation zur Folge hatten. Die *in-vivo*-Studie von *Sanders et al.* [1993] zeigte, dass die Biokompatibilität von NiTi ähnlich der von Titan, Edelstahl und Kobalt-Chrom war. *Wever et al.* [1997] zeigten, dass NiTi-Legierungen keine toxischen, allergischen oder genetischen Auswirkungen hatten. *Kim und Johnson* [1999] untersuchten die Unterschiede der Korrosionspotentiale und fanden heraus, dass Titan sowie Epoxy-beschichtete NiTi-Drähte das geringste Korrosionspotential aufwiesen. Als Empfehlung gaben sie an, diese Drähte bei nachgewiesener Nickelallergie anstelle von unbeschichteten Drähten zu verwenden. Die *in-vitro*-Studie von *Mockers et al.* [2002] untersuchte neue und klinisch bereits verwendete Bögen, Brackets und Bänder auf ihre zytotoxische Wirkung hin. Die untersuchten Elemente waren aus unterschiedlichen Materialien wie Titan, vergoldetem Stahl, Titan-Molybdän oder Nickel-Titan. Das Ergebnis dieser Studie gab an, dass diese Materialien als nicht zytotoxisch anzusehen waren.

### 1.3.2. Aufnahme von Nickel

Die Angaben in der Literatur über die Nickelaufnahme schwanken. Es sind Angaben zwischen 74 und 600 µg pro Tag zu finden [Barceloux, 1999; Kappert und Fitjer, 2002; Klötzer, 1991; Marzec, 2004; Noël et al., 2003; Schroeder et al., 1962]. Nach *Barceloux* [1999] werden täglich 200-300 µg Nickel aufgenommen, nach *Marzec* [2004] 129 µg pro Tag bei Frauen und 158 µg pro Tag bei Männern. Die Aufnahme hängt von verschiedenen Faktoren wie Lebensraum, Ernährungsgewohnheiten und Beruf ab.

Grundsätzlich kann Nickel auf verschiedene Art und Weise aufgenommen werden:

- über die Nahrung,
- das Trinkwasser,
- die Luft oder
- durch Kontakt mit nickelhaltigen Gegenständen.

Nickel befindet sich vor allem in Fisch, Geflügel, Eiern, Nüssen und Getreide [Grandjean et al., 1989]. Die Aufnahme durch das Trinkwasser ist mit 1 bis 10 µg pro Tag niedriger als die Nickelaufnahme durch die Nahrung [Grandjean et al., 1989]. Der Nickelanteil im Trinkwasser ist regional unterschiedlich, hängt unter anderem auch von der Wasseraufnahme pro Tag und den unterschiedlichen Wasserinhaltsstoffen ab. Durch Inhalation kann Nickel bei beruflicher Exposition vermehrt aufgenommen werden. Daneben befindet sich Nickel auch regulär in der Atemluft. Die Konzentration schwankt und ist auf dem Land grundsätzlich niedriger als in der Stadt.

Die Nickelaufnahme durch die Haut (nickelhaltiger Schmuck) erfolgt durch Bindung an Kreatinin und anschließender Ablagerung in der Epidermis. Dorthin gelangt es durch die Poren von Schweißdrüsen und Haarfollikeln. Ob es bei Kontakt zur vermehrten Diffusion kommt, ist abhängig von der Schweißproduktion sowie chemischen Lösungsmitteln [Fischer, 1989]. Durchschnittswerte über die so aufgenommenen Nickelmengen gibt es nicht. Die von *Es-Souni et al.* [2005] und anderen Autoren [Grimsdottir et al., 1992; Park und Shearer, 1983] ermittelten Nickelmengen lagen stets unter der Menge, welche täglich durch die Nahrung aufgenommen wird.

### **1.3.3. Überempfindlichkeitsreaktionen gegenüber Nickel**

Zu Überempfindlichkeitsreaktionen kann es überall dort kommen, wo Nickel in Kontakt mit der Haut oder der Schleimhaut kommt. Durch extraorale kieferorthopädische Apparaturen, wie zum Beispiel dem extraoral verlaufenden Teil eines Headgears, kann eine allergische Reaktion der äußeren Haut im Wangenbereich ausgelöst werden. Typische Symptome sind Juckreiz, Ekzeme und Rötung. Intraorale Manifestationen in Form von Rötungen oder Schwellungen zeigen sich hingegen nur gelegentlich [Al-Waheidi, 1995; Dunlap et al., 1989]. Nach Entstehen einer Überempfindlichkeit sind die intra- und extraoralen Apparaturen umgehend zu entfernen. Eine Behandlung mit Kortison, welches bei anderen Allergien zum Einsatz kommt, wirkt sich hemmend auf die therapeutisch gewollte Zahnbewegung aus und sollte daher wenn möglich vermieden werden, es sei denn, es handelt sich um schwerwiegende allergische Symptome [Bachmann, 1987; Greppi et al., 1989].

Nach *Nielsen und Klaschka* [1971] ist die auslösende Allergenkonzentration an der Mundschleimhaut fünfmal höher als diejenige auf der Gesichtshaut. Daher ist das Allergenisierungspotential bei Anwendung nickelhaltiger Legierungen bei intraoralen Apparaturen als geringer anzusehen [Bachmann, 1987; Drescher et al., 1990]. Gründe dafür sind der fehlende Fettfilm der Schleimhaut, der ständige Speichelfluss und die Eigenschaft der Schleimhaut Allergene schneller zu resorbieren, umzubauen oder abzutransportieren [Hermann, 1985]. Die Schleimhaut ist demzufolge resistenter gegen Allergene.

Fallberichte zeigten, dass es in der Mundschleimhaut zu Veränderungen wie Schwellungen und schmerzhaften Läsionen aufgrund kieferorthopädischer Apparaturen kommen kann [Al-Waheidi, 1995; Bachmann, 1987; Dunlap et al., 1989; Trombelli et al., 1992]. Bei Nickelallergie muss es jedoch nicht zwangsläufig zu oralen Manifestationen kommen [Janson et al., 1998]. Anhand eines Lymphozyten-Simulationstests wurde nachgewiesen, dass die Nickelabgabe von orthodontischen Apparaturen für eine Proliferation der Lymphozyten ausreichte. Bei einer Überempfindlichkeit gegenüber Nickel bildet sich typischerweise ein allergisches Kontaktexanthem, welches einer allergischen Reaktion Typ-4 entspricht [Burrows, 1992]. Bei dem Kontaktexanthem handelt es sich um eine erworbene Allergie. In seltenen Fällen kann es auch zu einer Typ-1 vermittelten Sofortreaktion kommen [Estlander et al., 1993].

Die Zahlen in der Literatur zeigten, dass Frauen häufiger als Männer an einer Nickelallergie litten. Dies wird zurückgeführt auf nickelhaltigen Schmuck. Die Werte über das Vorliegen einer Nickelallergie variierten stark und wurden für Frauen zwischen 8,0 bis 12,0 % und für Männer zwischen 0,8 und 2,0 % angegeben [Eichner und Kappert, 2000; Kappert, 1992; Mitchell, 1984; Peltonen, 1979]. Von diesen Werten wich die Studie von *Kerosuo et al.* [1996] mit 30,0 % bei Frauen und 2,8 % bei Männern ab.

Dass es zu einer Sensibilisierung durch kieferorthopädische Apparaturen kommen kann, ist nicht auszuschließen. Die Aussagen der Literatur sind diesbezüglich nicht ganz eindeutig. Am niedrigsten war das Sensibilisierungspotential in der kieferorthopädischen Anfangsbehandlung angegeben [Hensten-Pettersen et al., 2000; Jacobsen und Hensten-Pettersen, 1989]. Ursächlich dafür schien die langsame Abgabe von Nickel durch kieferorthopädische Apparaturen zu sein [Hensten-Pettersen, 1989]. Nach *Greppi*

*et al.* [1989] konnte hingegen eine Behandlung mit einer nickelhaltigen Apparatur die Möglichkeit einer späteren Überempfindlichkeit sogar vermindern.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass grundsätzlich die Gefahr besteht, dass ein sensibilisierter Patient auf eine nickelhaltige Apparatur überempfindlich reagiert. Daher sollten bei solchen Patienten keine nickelhaltigen Werkstoffe zum Einsatz kommen [Bachmann, 1987; Kappert und Fitjer, 2002; Schuster et al., 2004].

## **1.4. Untersuchungsmethoden**

Das Korrosionsverhalten diverser orthodontischer Materialien wurde bereits unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Man unterscheidet *in-vitro*- und *in-vivo*-Untersuchungen. Ein Problem beider Methoden ist die fehlende Standardisierung der Versuchsbedingungen. Zum Teil finden sich in der Literatur *in-vitro*-Untersuchungen, welche sich nur auf Drähte beziehen. Zum anderen werden Teile oder vollständige kieferorthopädische Apparaturen untersucht. Die Anzahl der Proben, die Versuchsdauer, das Material sowie die verwendeten Korrosionsmedien variieren. Ein Versuch der Standardisierung für *in-vitro*-Untersuchungen ist die *DIN/ISO Norm 10271* [2001].

### **1.4.1. *In-vitro*-Untersuchungen**

Bei *in-vitro*-Untersuchungen handelt es sich um Versuche, die unter Laborbedingungen stattfinden. Der Vorteil eines solchen Versuches ist, dass er beschleunigt ablaufen kann. Die erlangten Ergebnisse sind reproduzierbar und es können diverse Parameter abgeleitet werden [Geis-Gerstofe, 1994]. Durch standardisierte Tests können Ergebnisse verglichen und in eine Reihenfolge gebracht werden [Geis-Gerstofe und Weber, 1985]. Um eine Standardisierung von Korrosionsuntersuchungen *in-vitro* zu erzielen, wurde ein internationaler Standard entwickelt [DIN/ISO 10271, 2001]. Dieser erleichtert die Vergleichbarkeit der Ergebnisse.

Ein Problem der *in-vitro*-Untersuchungen stellen die Interpretation der Ergebnisse sowie die Übertragbarkeit auf die klinische Situation dar. *In-vivo*-Untersuchungen können ver-

wendet werden, um zu beurteilen, inwieweit die *in-vitro*-Ergebnisse auf die klinische Situation übertragbar sind. Die Verwendung beider Methoden ist sehr effektiv.

Es gibt einige biologische Faktoren, die aufgrund von ständigen Schwankungen *in-vitro* nicht eingestellt werden können. Bei dem Korrosionsmedium im Mund handelt es sich um Speichel. Seine Zusammensetzung wird beeinflusst von der Speichelsekretion, der Ernährung, dem Alter, der Mundhygiene oder auch von der Einnahme von Medikamenten. Nahrungsreste, Schleim und andere Komponenten können zu Verunreinigungen führen [Kalk et al., 2001]. Die Speichelzusammensetzung eines Individuums bezüglich pH-Wert, Temperatur und Gehalt an gelöstem Sauerstoff ändert sich ständig. Außerdem gibt es interindividuelle Unterschiede. Auf Grund dieser Besonderheiten des Speichels können bei *in-vitro*-Untersuchungen nur näherungsweise ähnliche Bedingungen geschaffen werden. Ein weiterer bedeutender Unterschied ist, dass bei *in-vitro*-Untersuchungen das Korrosionsmedium über eine definierte Versuchsdauer verwendet wird. In der Mundhöhle kommt es hingegen durch Speichelsekretion und durch Verschlucken von Speichel zu einem ständigen Ionenabtransport. Die Ionenabgabe in einer isolierten Lösung kann schwer mit der Situation der Mundhöhle verglichen werden. In einer isolierten Lösung stellt sich schneller ein Gleichgewicht zwischen in Lösung gehenden und in Lösung befindlichen Ionen ein. Nach anfänglicher Steigerung der Nickelabgabe, sinkt diese wieder und die Nickelkonzentration bleibt konstant. Mit Hinblick auf andere *in-vitro*-Untersuchungen [Barrett et al., 1993; Huang et al., 2001; Park und Shearer, 1983] lag die Nickelionenabgabe bei Korrosionsuntersuchungen jedoch in einer Größenordnung, bei der es nicht zum Erreichen eines solchen Gleichgewichtszustandes kommen konnte.

Eine der ersten Untersuchungen über die Nickelabgabe von kieferorthopädischen Apparaturen führten Barrett et al. [1993] durch. Für eine Dauer von vier Wochen wurde eine Kombination von Bändern und Brackets mit Stahl oder NiTi-Drähten bei 37 °C in künstlichen Speichel eingelegt. Mittels eines Massenspektrometers wurde am 1., 7., 14. und 28. Tag der künstliche Speichel auf Nickelionen hin untersucht. In den Ergebnissen zeigte sich ein Maximum der Nickelabgabe nach einer Woche. In der folgenden Zeit verminderte sich die Nickelabgabe wieder. Die Abgabemenge der Stahldrähte unterschied sich nicht merklich von denen der NiTi-Drähte. Die Nickelabgabe lag bei 26 µg pro Tag für eine bimaxilläre Multibandapparatur. Park und Shearer [1983] gaben bei ih-

rer Untersuchung einer kompletten kieferorthopädischen Apparatur eine Nickelionenfreisetzung von 36  $\mu\text{g}$  pro Tag an. *Grimsdottir et al.* [1992] untersuchten ebenfalls die Nickelabgabe, indem sie für zwei Wochen Brackets, Bänder und Drähte in eine Natriumchloridlösung einlegten. Die Lösung wurde anschließend mit dem Massenspektrometer auf Nickel hin untersucht. Eine direkte Proportionalität der Ionenfreisetzung zum Nickelgehalt der Legierungen wurde nicht festgestellt. *Widu et al.* [1999] setzten ausgewählte NiTi-Drähte elektrochemischen und mechanischen Belastungen im Kunstspeichel aus. Das in Lösung gegangene Nickel wurde mittels Massenspektrometer ermittelt. Die Oberflächen wurden hinsichtlich Korrosionserscheinungen ebenfalls begutachtet. Im Ergebnis wurden die Drähte in zwei Gruppen eingeteilt, eine Gruppe mit einer hohen und eine mit einer niedrigen Tendenz zur Korrosion. Die Übertragbarkeit auf Mundbedingungen war eingeschränkt, da hinsichtlich des elektrochemischen Tests Bedingungen verwendet wurden, welche so im Mund nicht vorkommen. Das sehr unterschiedliche Korrosionsverhalten bei fast gleicher Zusammensetzung wurde auf die Oberflächenbeschaffenheit und Gefügestruktur zurückgeführt.

*Hunt et al.* [1999] untersuchten den Einfluss der Oberflächenrauheit auf die Korrosionsrate unterschiedlicher Legierungen, unter denen auch NiTi-Legierungen vorzufinden waren. Ein Teil der Drähte wurde nachpoliert, der andere Teil im Ausgangszustand verwendet. Die Korrosionsrate wurde innerhalb der Gruppen sowie vor und nach der Politur verglichen. Das Ergebnis zeigte, dass die unpolierten NiTi-Drähte die höchste Korrosionsrate aufwiesen. Durch die Politur konnte diese gesenkt werden, so dass keine wesentlichen Unterschiede zu den anderen polierten Legierungen mehr bestanden. *Huang et al.* [2001] untersuchten die Nickelabgabe von Brackets im künstlichen Speichel in Abhängigkeit des pH-Wertes. Die Lösungen wurden anschließend mittels Massenspektrometer analysiert. Ergebnis dieser Untersuchung war, dass ein niedriger pH-Wert die abgegebene Nickelmenge erhöhte. Nach drei Monaten ergab sich eine Nickelabgabe von 0,3 bis 3,8  $\mu\text{g}$  für jedes Bracket. *Eliades et al.* [2004] untersuchten die Nickelabgabe von Brackets und Drähten unterschiedlichen Materials im künstlichen Speichel. Die Konzentration lag unterhalb der Messgrenze des Gerätes von 1  $\mu\text{g}$ . *Brück* [2007] führte statische und dynamische Immersionstests an NiTi-Drähten verschiedener Hersteller sowie NiTi-Schichtverbunden durch und stellte fest, dass grundsätzlich alle untersuchten Legierungen Nickelionen abgaben. Die Mengen erschienen jedoch als nicht gesundheitsschäd-

lich. Der höchste gemessene Wert der Nickelionenabgabe der Drähte lag bei 8,2 µg pro Tag.

Bei *in-vitro*-Untersuchungen kommt es oft zu einer fehlenden Simulation des Bracket-Bogen Kontakts. Dies zu Simulieren wurde in dieser Studie bedacht. Da die Komponente Draht sich ständig im Bracketslot bewegt, kann durch diesen Kontakt Fraß- und Reibekorrosion ausgelöst werden [Fontana 1986].

#### **1.4.2. *In-vivo*-Untersuchungen**

*In-vivo*-Untersuchungen kommen der tatsächlichen Situation weitaus näher, sind jedoch oftmals langwieriger. Sie werden am lebenden Organismus durchgeführt. Bevor ein Werkstoff am Menschen zum Einsatz kommt, muss dieser bereits als ungefährlich eingestuft sein. Grundsätzlich gibt es die Möglichkeit, die Oberfläche der eingesetzten Materialien am Ende der Behandlung zu untersuchen und diese mit dem Ausgangsmaterial zu vergleichen. Nachuntersuchungen von Material sind zuverlässig und ethisch unproblematisch. Neben Materialuntersuchungen können Speichel-, Serum-, Urin- und Gewebeproben genommen und analysiert werden, was an strikte ethische und rechtliche Voraussetzungen geknüpft ist. Nickel lässt sich bei Eingliederung einer nickelhaltigen Apparatur im Speichel nachweisen [Gjerdet et al., 1991; Kocadereli et al., 2000; Petoumenou, 2006; Staffolani et al., 1999]. Hingegen sind Urin- und Serumproben weniger aussagekräftig, da diese abhängig von der Nickelausscheidungsrate sind, welche individuell und artspezifisch ist [Black, 1999]. Zudem besteht die Möglichkeit, dass sich Nickel in einem Organ ablagert und so nicht im Blutbild erscheint.

Die Korrosionsvorgänge bei *in-vivo*-Untersuchungen laufen deutlich langsamer ab und können oftmals nicht dokumentiert werden [Toms, 1988]. Um starke Korrosionserscheinungen zu erfassen, sind längere Versuche nötig als *in-vitro*. Kislyuk [2005] präsentierte Korrosionserscheinungen von NiTi-Drähten nach ihrem klinischen Einsatz. Die gefundenen Korrosionsspuren waren klein und traten bei einer normalen Tragezeit lediglich vereinzelt auf. Biokompatibilität und mechanische Eigenschaften wurden durch die vereinzelt Korrosionserscheinungen nicht negativ beeinflusst.

*In-vivo*-Ergebnisse sind untereinander nur schwer vergleichbar, da oft keine gleichen Versuchsbedingungen vorliegen. Wie oben bereits erwähnt, wird ihnen bei der Beurtei-

lung der Übertragbarkeit von *in-vitro*-Ergebnissen auf die Klinik eine große Bedeutung zuteil [Weber, 1985]. Demgegenüber lassen sich Einzelergebnisse nur eingeschränkt verallgemeinern, weil diese patientenabhängig sind. Zudem lassen sich nur wenige Parameter ableiten [Geis-Gerstorfer, 1994]. *Kalimo et al.* [2004] leiteten einen zusätzlichen Parameter ab, indem sie berücksichtigten, ob Patienten bereits Piercings hatten. Auch andere nickelhaltige Versorgungen wurden berücksichtigt. Ein solcher Versuchsaufbau ist *in-vitro* nicht nachzustellen und folglich nur schwer übertragbar.

Einige Studien zeigten, dass es nach Einsetzen einer kieferorthopädischen Apparatur zu keiner statistisch relevanten Erhöhung von Nickel im Speichel kam [Arikan, 1992; Eliades et al., 2003; Kerosuo et al., 1997]. Andere Studien zeigten auf, dass die Nickelionenabgabe unmittelbar nach Einsetzen am höchsten war und dann, wie im Folgenden genauer erläutert wird, wieder abfiel [Ağaoğlu et al., 2001; Gjerdet et al., 1991; Petoumenou et al., 2009].

In der Untersuchung von *Arikan* [1992] wurden sowohl die Nickelkonzentrationen im Speichel als auch im Blut nach Einsetzen von festsitzenden Teilprothesen ermittelt. Ein deutlicher Unterschied der Nickelkonzentration konnte im Vergleich zum Ausgangszustand nicht ermittelt werden. *Eliades et al.* [2003] führten eine qualitative und quantitative Auswertung des Gehaltes von Nickel, Eisen und Chrom im Speichel durch. Speichelproben wurden bei 17 Probanden mit einer festsitzenden kieferorthopädischen Apparatur sowie bei 7 Probanden ohne kieferorthopädische Behandlung genommen. Die Mindesttragedauer betrug 15 Monate. Mittels Massenspektrometrie wurde der Gehalt von Nickel im Speichel gemessen. Das Ergebnis zeigte, dass es keine statistisch relevanten Unterschiede zwischen der Kontroll- und der Probandengruppe gab. Der Nickelgehalt erreichte nicht die Werte der täglichen Nickelaufnahme durch Trinkwasser- und Nahrungsaufnahme. *Kerosuo et al.* [1997] stellten fest, dass die Nickel- und Chromkonzentration im Speichel während des ersten Monats nach Eingliederung einer festsitzenden Apparatur nur unbedeutend beeinflusst wurde. Die untersuchten Probanden hatten unterschiedliche Apparaturen. Individuelle Unterschiede der Nickelkonzentration waren auf die unterschiedliche Anzahl der verwendeten Elemente zurückzuführen. Die Werte für die Nickelkonzentration lagen vor, kurz nach, eine Woche und einen Monat nach Eingliederung zwischen 50 und 65 µg/l. Ein statistisch signifikanter Unterschied der einzelnen Proben konnte hier nicht gefunden werden.

Im Gegensatz dazu zeigten *Ağaoğlu et al.* [2001], dass es innerhalb des ersten Monats nach Einsetzen einer kieferorthopädischen Multibandapparatur zu einer erhöhten Nickelkonzentration kam. Das für den Menschen toxische Niveau wurde in keinem der Fälle erreicht. *Kocadereli et al.* [2000] untersuchten die Nickelkonzentration im Speichel an einer festsitzenden Apparatur. Direkt nach dem Einsetzen, nach einem und nach zwei Monaten wurden Speichelproben genommen und die Nickelkonzentration massenspektrometrisch bestimmt. Direkt nach dem Einsetzen der Apparatur waren die Werte für Nickel erhöht. Auch *Staffolani et al.* [1999] sowie *Gjerdet et al.* [1991] gelangten bei ihren Untersuchungen zu dem Ergebnis, dass ein erhöhter Chrom- und Nickelgehalt lediglich sofort nach Eingliederung der Apparatur vorlag. Nach drei Wochen war dieser nicht mehr erhöht. *Gjerdet et al.* [1991] erlangten Nickelkonzentrationen von 7,8 µg/l vor, 67,6 µg/l direkt nach und 7,8 µg/l drei Wochen nach Eingliederung. *Petoumenou et al.* [2009] kamen ebenfalls zu dem Ergebnis, dass die Nickelionenkonzentration unmittelbar nach dem Einsetzen der Apparatur anstieg. Anschließend fiel sie wieder in den Konzentrationsbereich, der vor Eingliederung vorlag.

### 1.5. Korrosionsmedien

Die Auswahl eines geeigneten Korrosionsmediums für Laborversuche stellt zur Vergleichbarkeit von Messergebnissen eine wichtige Voraussetzung dar [Geis-Gerstorfer und Weber, 1985]. Hinsichtlich der klinischen Vergleichbarkeit sollte das verwendete Korrosionsmedium dem menschlichen Speichel nahekommen. Diese Voraussetzung erfüllt der modifizierte Kunstspeichel nach *Fusayama* [Meyer und Nally, 1975]. Seine Zusammensetzung entspricht den Angaben von *Geis-Gerstorfer und Weber* [1985].

Bei Korrosionsversuchen zeigte der Kunstspeichel eine gute Korrelation zu natürlichem Speichel [Fusayama et al., 1963]. Die Zusammensetzung des menschlichen Speichels unterliegt starken Schwankungen, abhängig von Ernährung, Alter, Tageszeit, Medikamenteneinnahme sowie der Sekretionsrate der Speicheldrüsen [Geis-Gerstorfer, 1994]. Weder der pH-Wert noch der Gehalt an Chlorid- sowie Bikarbonationen sind als konstant anzusehen. Mechanische Belastungen und Korrosionspotential ändern sich ständig durch Kauvorgänge sowie bei Nahrungsaufnahme. In der Mundhöhle vorhandene Mikroorganismen und Stoffwechselprodukte können Legierungen angreifen, verändern

und abbauen. *Palaghias* [1985] untersuchte dies für das Bakterium *Streptococcus mutans*. Traten vermehrt saure Stoffwechselprodukte auf, veränderte sich das Milieu in Richtung kleiner pH-Wert, was wiederum die Korrosion fördern konnte.

Der wesentliche Unterschied zwischen Kunstspeichel und menschlichem Speichel ist, dass letzterer das Protein Muzin enthält. Muzin ist für die Korrosionsversuche jedoch nur von untergeordneter Bedeutung. In anderen Untersuchungen [Es-Souni et al., 2003; Fusayama et al., 1963; Geis-Gerstorfer und Weber, 1985; Geis-Gerstorfer, 1994] wurden abweichende Korrosionsmedien verwendet, was den nachträglichen Vergleich der verschiedenen Untersuchungen erschwert.

## 2. Problemstellung und Ziele der Untersuchung

Biokompatibilität ist eine Hauptvoraussetzung für *in-vivo* verwendete Materialien. Bei nickelhaltigen Werkstoffen kann es zur Nickelionenabgabe an den Speichel kommen, was negative Auswirkungen für den Patienten haben kann. Nickel ist als potentiell allergen anzusehen und sollte daher nicht oder nur in geringen Mengen von einem Material abgegeben werden. Die Möglichkeit einer Nickelallergie sowie die Sensibilisierung durch kieferorthopädische Apparaturen werden in der Literatur kontrovers diskutiert.

Ziel der Studie war es, die Biokompatibilität einer Multibandapparatur im Hinblick auf die Nickelionenabgabe zu bewerten. Die *in-vitro* ermittelten Werte sollten auf die klinische Situation übertragen und mit dieser verglichen werden. Des Weiteren sollte untersucht werden, inwieweit Korrosionserscheinungen feststellbar sind und ob die Nickelionenabgabe gesundheitlich bedenklich ist.

Für die Vergleichbarkeit einer *in-vitro*-Studie mit einer *in-vivo*-Studie ist es nötig, der klinischen Situation möglichst nahezukommen. Folgende Punkte sollten bei dieser Studie berücksichtigt werden:

- Die NiTi-Drähte sollten in Kombination mit Brackets und Bändern untersucht werden.
- Wie beim Patienten sollte der NiTi-Draht Kontakt zu den Brackets sowie dem Band haben.
- Belastungen in der Mundhöhle, wie sie durch Kauen und Schlucken zustande kommen, sollten simuliert werden. Dazu dienen die Versuchsreihen mit thermischer und mit kombiniert thermisch-mechanischer Wechsellast (WL).
- Als Korrosionsmedium sollte modifizierter Kunstspeichel nach Fusayama verwendet werden, welcher dem menschlichen Speichel sehr nahe kommt.

Es ist zu erwarten, dass die in vorangegangenen klinischen Untersuchungen gefundenen Ergebnisse in Bezug auf die Metallionenabgabe sich auch *in-vitro* darstellen. Demzufolge sollte die Metallionenabgabe in Abhängigkeit zu thermischer und thermisch-mechanischer Wechsellast ansteigen.

### 3. Material und Methode

In dem Versuchsaufbau wurde der NiTi-Draht EuroArch (016 Optoterm, ODS, Deutschland), sowie Brackets (0.46 x 0.51 mm<sup>2</sup> Slot (0.018“ x 0.020“), Ormco, Niederlande) und Bänder (Ormco, Niederlande) untersucht (Tab. 1). Diese Kombination aus Drähten, Brackets und Bändern, wie sie beim Patienten als Multibandapparatur zum Einsatz kommt, wurde im dynamischen Immersionstest untersucht.

Die durch den Immersionstest erlangten Proben wurden im Massenspektrometer analysiert und neben Nickel auch auf Aluminium, Eisen, Chrom, Kobalt, Kupfer und Mangan hin untersucht. Anschließend fand eine Begutachtung der Oberflächen der Drähte, Brackets und Bänder unter dem Rasterelektronenmikroskop statt. Nachfolgend werden die ausgewählten Materialien und Methoden dargestellt.

	Hersteller	Dimension	Eigenschaft
<b>Draht</b>	ODS	0.40 mm	Nickel-Titan
<b>Bracket</b>	Ormco	0.46 x 0.51 mm <sup>2</sup> Slot	Stahl
<b>Band</b>	Ormco	Größe 16	Stahl

**Tabelle 1:** Übersichtstabelle der verwendeten Materialien mit Hersteller, Dimension und Eigenschaft.

#### 3.1. Immersionstest

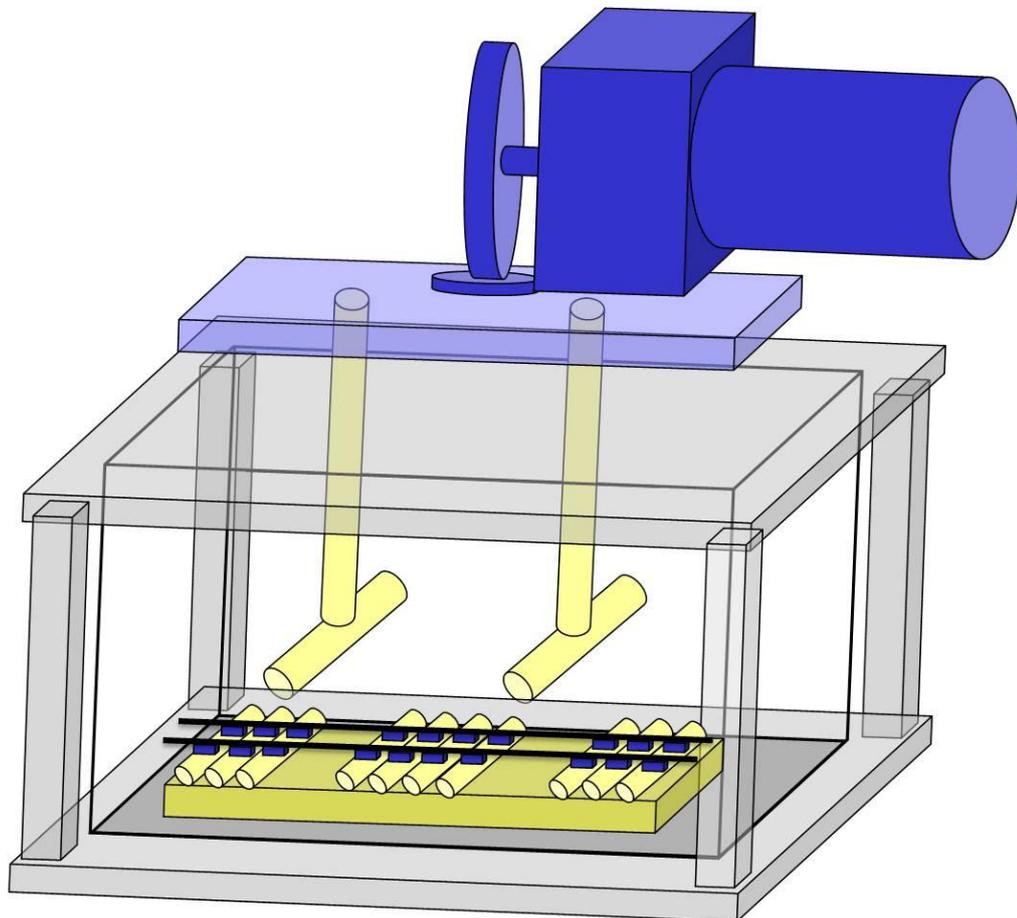
Für den dynamischen Immersionstest wurde der Versuchsaufbau von Dr. rer. medic. Dipl.-Phys. Martin Arndt verwendet [Arndt et al., 2005]. Um die klinische Situation nachzustellen, musste der Aufbau modifiziert werden. Anstatt einzelner Drähte konnte so eine Kombination aus Drähten, Brackets und Bändern für den Versuch verwendet werden. Der eigentliche Träger für die Drähte wurde durch ein idealisiertes Kiefermodell ersetzt. Dieses wird im Kapitel Modell und Material (Kapitel 4.2.) beschrieben.



**Abbildung 7:** Für den Immersionstest verwendeter Versuchsaufbau. Plexiglaszylinder mit Zu- und Ablaufventilen sowie innerer Duranglasbehälter mit Macorstempel.

Der Versuchsaufbau besteht aus einem runden Plexiglaszylinder, in welchem ein kleiner rechteckiger Duranglasbehälter (Duran, Schott AG, Mainz, Deutschland) untergebracht ist (Abb. 7). Ein Wasserbad mit softwaregesteuertem Zu- und Ablauf im äußeren Gefäß erlaubt es, die Flüssigkeit des inneren Gefäßes auf verschiedene Temperaturen zu regeln. Der Plexiglaszylinder ist über Schläuche mit drei Wasserbehältern (je 5 l) verbunden. Die Behälter enthalten Wasser mit unterschiedlichen Temperaturen: 10 °C, 37 °C und 50 °C. Ein Computerprogramm, das eigens für diesen Versuchsaufbau geschrieben wurde, steuert den Wasseraustausch im Zylinder über drei Pumpen und sechs Ventile. Dadurch wird der innere Behälter mit jeweiliger konstanter Temperatur umspült, wodurch die Korrosionsflüssigkeit konstant temperiert wird. Außerdem steuert das Programm die mechanische Belastung im dynamischen Teil des Tests. Das innere Gefäß, der Duranglasbehälter, enthält eine Stempelbasis aus Macor (Macor, Corning

Incorporate, NY, USA) sowie einen Stempelaufsatz aus Orthocryl® (Dentaurum, Pfortzheim, Deutschland). Dieser Stempel wird über einen Elektromotor und eine Nockenwelle angetrieben. Durch seine Bewegung kann eine mechanische Belastung auf den Draht ausgeübt werden (Abb. 8). Über eine an der Nockenscheibe angebrachte Lichtschranke kann die Zahl der durchgeführten Lastzyklen ermittelt werden. Während des dynamischen Tests wird keine dauerhafte Belastung ausgeübt. Die mechanische Belastung findet jeweils bei 37 °C statt.



**Abbildung 8:** Schematische Darstellung des inneren Versuchsaufbaus. Auf dem idealisierten Kiefermodell sind Brackets angebracht. An ihnen ist der Draht mittels Gummiligaturen (Quicksticks, 3M Unitec Alastic, Deutschland) befestigt. Die Antriebswelle lenkt die Macorstempel aus, welche ihrerseits den Draht über den Aussparungen auslenken.

### 3.2. Modell und Material

Zur Platzierung von Brackets, Bändern und Drähten wurde ein idealisiertes Kiefermodell aus Orthocryl® entwickelt. Aufgrund der beengten Platzverhältnisse im Duranglasbehälter des Versuchsaufbaus sollte zunächst ein Modell verwendet werden (Abb. 9), welches einem verbreiterten Kiefer entsprach. Die Stempel waren so angebracht, dass beim Zusammenbeißen der Kiefer der Stempel den Draht an zwei Stellen auslenkte. Aufgrund fehlender Stabilität der Konstruktion war jedoch eine weitere Idealisierung des Kiefermodells notwendig.

Das endgültige Modell bestand aus zehn Erhebungen zur Aufnahme der 20 Brackets in zwei Reihen (Abb. 10). Es waren insgesamt vier Aussparungen für die Auslenkung bei mechanischer Belastung integriert. Die mechanische Auslenkung ist analog zu einem 3-Punkt Biegeversuch von 1,0 bis 2,5 mm, um die martensitische Transformation bis ins spannungsinduzierte Plateau hinein herzustellen [Bourauel und Drescher, 1997].



**Abbildung 9:** Links: Seitliche Ansicht des ersten Kiefermodells mit Brackets, Bändern, Draht und am Modell befestigten Stempeln. Rechts: Aufsicht auf das erste Kiefermodell ohne Stempel.



**Abbildung 10:** Seitliche Ansicht des idealisierten Kiefermodells für den Immersionstest mit Brackets und Bändern.

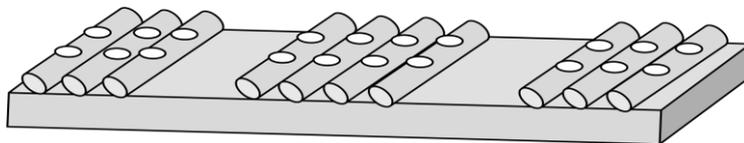
Jede Versuchsreihe umfasste 20 Brackets, vier Bänder und zwei Drähte. Die Bänder wurden mittels Transbond XT (3M Unitek) an der Innenseite abgedeckt, da diese Bereiche am Patienten ebenfalls nicht offen lagen, und mit dem gleichen Material am Modell fixiert. Der in der Praxis zum Einsetzen von Bändern verwendete Glasionomerzement kam aus Platzgründen nicht zum Einsatz. Um einen Kontakt zwischen Band und NiTi-Draht herzustellen, wurde ein Teil des NiTi-Drahtes durch die Slots der Bänder geführt. Aufgrund der Tatsache, dass sich bei den Probeversuchen des dynamischen Immersionstests die Brackets unter Belastung vom Modell lösten, mussten sie an der Unterseite mit kleinen Metallstiften versehen werden (Abb.11). Die Metallstifte bestanden aus V2A-Strahl und waren 1,2 mm dick. Ihre Länge betrug ca. 2 bis 3 mm. Dies diente zur Stabilisierung bei mechanischer Belastung. Die Metallstifte wurden punktgeschweißt, wobei dies keine Auswirkungen auf die Bracketoberfläche hatte. In die Erhebungen des Modells wurden zur Aufnahme der Metallstifte Aussparungen integriert (Abb. 12). Durch diese Aussparungen und den Befestigungskunststoff konnte sichergestellt werden, dass die Metallstifte nicht mit der Korrosionsflüssigkeit in Kontakt kamen. Zur Fixierung der Brackets am Modell diente Transbond XT.

Mittels Gummiligaturen (Quicksticks, 3M Unitek Alastic) wurden die verwendeten pseudoelastischen Drähte, welche durch die Slots der Brackets geführt wurden, fixiert. Dabei wurde nur jedes zweite Bracket fixiert, so dass es bei Auslenkung des Drahtes zu einem

geringfügigen Gleiten der Drähte in den Slots kommen konnte. Um das Modell bei mechanischer Belastung zu fixieren, war es auf einem Sockel mit Nygonschrauben befestigt.



**Abbildung 11:** Seitliche Ansicht eines Brackets mit einem Metallstift aus V2A-Stahl.



**Abbildung 12:** Schematische Darstellung des vorbereiteten Orthocryl®-Modells mit Bohrlöchern zur Aufnahme der Metallstifte.

### 3.3. Korrosionsmedium

Damit die Versuchsbedingungen der *in-vitro*-Untersuchung den klinischen Begebenheiten möglichst genau entsprachen, wurde als Korrosionsmedium modifizierter Kunstspeichel nach *Fusayama* verwendet [Fusayama et al., 1963]. Dadurch wurde eine gute Vergleichbarkeit mit der klinischen Situation erzielt (siehe Kapitel 1.5). Durch den modifizierten Kunstspeichel nach *Fusayama* wurde ein pH-Wert von 4,70 bis 4,80 eingestellt. Die modifizierte Zusammensetzung des Kunstspeichels nach *Geis-Gerstorfer* und *Weber* [1985] kann *Tabelle 2* entnommen werden.

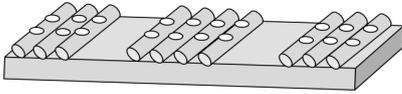
Harnstoff	1000
Kalziumchlorid-Dihydrat	795
Natriumhydrogenphosphat-1-Hydrat	690
Natriumchlorid	400
Kaliumchlorid	400
Kaliumrhodanid	300
Natriumsulfid	5

**Tabelle 2:** Modifizierter Kunstspeichel nach *Fusayama et al.* [1963]. Die Mengen sind in mg pro Liter angegeben. Die Reagenzien wurden mit doppeltdestilliertem Wasser auf 1 Liter verdünnt, so dass sich ein pH-Wert von 4,70 bis 4,80 einstellte.

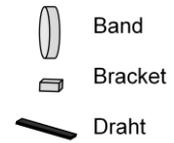
### 3.4. Durchgeführte Untersuchungen

Der Immersionstest unterteilte sich in Versuche mit rein thermischer und kombiniert thermisch-mechanischer Belastung. Der Versuchsaufbau wurde dabei nicht verändert. Die Dauer eines Versuchsdurchlaufs betrug sieben Tage. Bei allen Versuchen kam modifizierter Kunstspeichel nach *Fusayama* zum Einsatz. Die Probenentnahme des Kunstspeichels erfolgte jeweils nach sieben Tagen. Für jeden Versuchsdurchlauf wurde jeweils frisch angerührter Kunstspeichel verwendet. *Abbildung 13* soll eine Übersicht über die unterschiedlichen Versuchsabläufe geben.

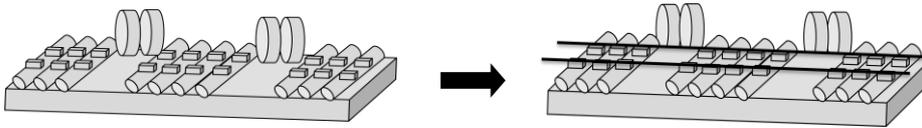
a) Nullreihe



Modell bei thermischer Wechsellast



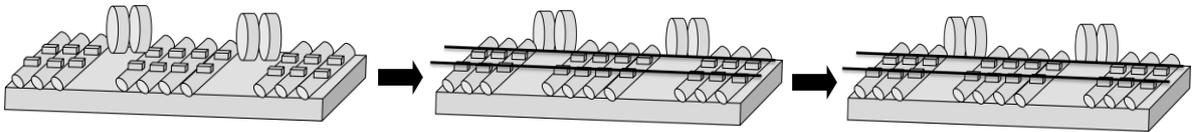
b) Thermische Wechsellast



Modell, Brackets, Bänder bei 37°C

Modell, Brackets, Bänder, Drähte bei thermischer Wechsellast

c) thermische und mechanische Wechsellast



Modell, Brackets, Bänder bei 37°C

Modell, Brackets, Bänder, Drähte bei 37°C

Modell, Brackets, Bänder, Drähte bei thermisch-mechanischer Wechsellast

**Abbildung 13:** Schematische Übersicht der durchgeführten Untersuchungen Nullreihe (a), thermische Wechsellast (b) und thermische und mechanische Wechsellast (c). Jeder Versuchsabschnitt hatte eine Dauer von 7 Tagen. Die Symbolik ist der Legende oben rechts zu entnehmen.

### 3.4.1. Nullreihe

Vor Versuchsbeginn wurden das Modell, die Befestigungselemente des Modells (Nylonschrauben) sowie Duranglasbehälter und Macorstempel auf ihre chemische Inertheit hin untersucht. Dazu wurde das Modell, die Nylonschrauben sowie der Macorstempel für 7 Tage im Duranglasbehälter unter thermischer Wechsellast im Immersionstest untersucht. Die aus der Immersionsflüssigkeit gewonnenen Proben wurden mittels Massenspektrometrie auf ihre Ionenabgabe hin untersucht. Wichtig war, dass alle am Versuchsaufbau beteiligten Materialien keine zusätzlichen Nickelionen abgaben, da sonst das Ergebnis verfälscht würde. Bei dem für das Modell verwendeten Material handelte es sich um Orthocryl®. Dieses Material findet in der Klinik bei der Herstellung herausnehmbarer kieferorthopädischer Apparaturen Verwendung und wird am Patienten intraoral eingesetzt.

### 3.4.2. Thermische Wechsellast

Bei den Versuchen mit rein thermischer Belastung sollte der Kontakt einer orthodontischen Mutlibandapparatur mit kalten und heißen Speisen simuliert werden. Das Modell wurde mit Brackets und Bändern zunächst sieben Tage bei 37 °C in den Kunstspeichel eingebracht. Es sollte sich eine Passivierungsschicht bilden. Nach einer Woche erfolgte die Probenentnahme. Das Versuchsobjekt wurde mit destilliertem Wasser abgespült um Rückstände des Kunstspeichels zu entfernen. Danach wurden die Drähte hinzugefügt und mit Gummiligaturen fixiert (Quicksticks, 3M Unitec Alastic) an den Brackets. Das Versuchsobjekt verblieb in frisch angerührtem Kunstspeichel weitere sieben Tage unter thermischer Wechselbelastung. Die Versuche bei thermischer Belastung durchliefen 42 Zyklen pro Woche. Ein thermischer Zyklus bestand aus 10 Minuten bei 10 °C, 10 Minuten bei 37 °C und 10 Minuten bei 50 °C. So war sichergestellt, dass eine vollständige martensitische Transformation durchlaufen wurde.

### **3.4.3. Thermische und mechanische Wechsellast**

Die Versuchsreihe mit kombiniert thermisch-mechanischer Belastung bestand aus drei Teilen. Zunächst beließ man das Modell, die Brackets und Bänder für sieben Tage bei 37 °C. Nach Ablauf von sieben Tagen wurden Proben genommen und frischer Kunstspeichel angerührt, anschließend der Draht hinzugefügt. Die Temperierung der Versuchsanordnung bei 37 °C erfolgte für weitere sieben Tage. Danach fand erneut eine Probenentnahme statt. Der Kunstspeichel wurde für den letzten Versuchsteil frisch angerührt. Im letzten Teil des Versuches erfolgte wie oben beschrieben sowohl eine thermische, als auch eine mechanische Belastung.

Bei der mechanischen Belastung durchliefen die Drähte 5000 mechanische Zyklen pro Woche bei wechselnder Temperatur. Die mechanische Belastung wurde ausschließlich bei 37 °C ausgeführt. Der Versuch der kombinierten Wechsellast simulierte sowohl die Belastung der Apparatur durch kalte und heiße Speisen als auch durch den Kauvorgang, Habits und das Schlucken.

## **3.5. Durchgeführte Auswertungen**

### **3.5.1. Massenspektrometrie**

Nach jeder Versuchsreihe wurden vier Proben der Korrosionsflüssigkeit entnommen und mittels Massenspektrometrie untersucht. Bei dem verwendeten Gerät handelte es sich um ein induktiv gekoppeltes Massenspektrometer SCIEX ELAN 5000 (Perkin Elmer, Wellesley, MA, USA) mit einem Messbereich von 3 bis 260 atomare Masseneinheit [u] (Abb. 14). Es dient zur Bestimmung von atomaren und molekularen Stoffen anhand ihrer Masse, wobei die Nachweisgrenze unter 1 µg/l liegt, sowie der qualitativen Erfassung der Substanzmengen. Ein Massenspektrometer besteht aus einer Ionenquelle, einem Analysator und Detektor, einer Zerstäubereinheit, der Injektionseinheit sowie einem Vakuumsystem. Als Ionenquelle wird ein induktiv gekoppeltes Plasma verwendet. Beschleunigte Ionen treffen auf die Probe, welche zuvor zerstäubt wurde. Dadurch werden intermolekulare Verbindungen der Probe aufgebrochen und es entstehen Ionen. Ein kleiner Teil der Ionen sammelt sich in der Injektionseinheit und wird an einen Analysator

(Massenspektrometer) weitergegeben. Dort werden die Ionen selektiv nach ihrem Masse-/Ladungsverhältnis in Richtung Detektor weitergeleitet, wo sie durch einen Sekundärelektronenvervielfacher erfasst werden. Der Ionenstrom wird gemessen und diese Information an einen Computer weitergegeben.

Während des Messvorgangs misst das Massenspektrometer jede Probe drei Mal und bildet aus diesen Werten den Mittelwert. Die pro Versuchsreihe entnommenen vier Proben ergaben somit bereits Mittelwerte. Diese wurden in der Auswertung zu einem gewichteten Mittelwert zusammengefasst.

Die entnommenen Proben mussten aufgrund von Rückständen des Kunstspeichels filtriert werden. Der hierbei verwendete Filter ließ Partikel mit einem Durchmesser von weniger als  $1,2 \mu$  durch (FP 30 1.2 Schleicher & Schüll).



**Abbildung 14:** Verwendetes Massenspektrometer Perkin Elmer SCIEX ELAN 5000.

### 3.5.2. Rasterelektronenmikroskopie

Das Rasterelektronenmikroskop diente der bildlichen Darstellung der Oberflächenbeschaffenheit. Die verwendeten Brackets, Bänder und Drähte wurden vor und nach Abschluss der Versuchsreihe im Rasterelektronenmikroskop Philips XL30 des Zentrum für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde der Universität Bonn (FEI Company, Niederlande) untersucht. Aufnahmen zu Beginn der Versuchsreihe dienten der Dokumentation der Materialoberfläche und eventuell vorhandener Produktionsspuren. Der Vergleich der Bilder nach Abschluss der Immersionstests erlaubte die Begutachtung von Oberflächenveränderungen. Nachdem die Kontaktbereiche des Drahtes mit den Brackets markiert wurden, wurde dort gezielt nach Korrosionserscheinungen gesucht.

Nach Abschluss der Immersionstests erfolgte die Reinigung der Proben mit Alkohol. Neben einer Übersichtsaufnahme wurden folgende Vergrößerungen gewählt: 125-fach, 250-fach, 500-fach und 1000-fach.



**Abbildung 15:** Das verwendete Rasterelektronenmikroskop Philips XL30.

### 3.5.3. Statistische Auswertung

Zunächst wurde die Verteilung der Messwerte mittels des Chi-Quadrat-Tests überprüft. Das Ergebnis zeigte, dass die Messwerte nicht normal verteilt waren. Dies war im Hinblick auf die Auswahl eines geeigneten statistischen Tests, welcher nicht die Normalverteilung voraussetzen durfte, wichtig.

Mittels statistischer Tests wurde überprüft, ob sich die Ergebnisse der Messreihen voneinander unterschieden. Der Wilcoxon-Test für verbundene Stichproben wurde zur statistischen Analyse der nacheinander durchgeführten Messungen (wie zum Beispiel die Messreihen „37°C, mit Draht“ und „thermische Wechsellast“) verwendet. Für nicht aufeinanderfolgende Messungen wurde der Mann-Whitney-Wilcoxon-Test für unverbundene Stichproben verwendet.

Mittels beider statistischer Tests wurde überprüft, ob sich zwei Merkmale aus einer Grundgesamtheit voneinander signifikant unterscheiden oder nicht. Die zusammengefassten Ergebnisse sind in Tabellenform im Folgenden dem entsprechenden Element zugeordnet, wobei **S** für *signifikant unterschiedlich* und - für *nicht signifikant unterschiedlich* steht.

## 4. Ergebnisse

### 4.1. Massenspektrometrische Ergebnisse

#### 4.1.1. Nickelionenabgabe

Die Ergebnisse der Nickelionenabgabe sind separat für thermische (Tabelle 3) und kombiniert thermisch-mechanische Belastung (Tabelle 4) dargestellt. Bei den dort zu entnehmenden Werten wurde die Standardabweichung berücksichtigt und letztendlich der gewichtete Mittelwert errechnet. Die Nickelionenabgabe der verwendeten kieferorthopädischen Apparatur ist in  $\mu\text{g/l}$  angegeben.

Für die Versuchsreihe mit thermischer Wechsellast ließ sich feststellen, dass die Nickelionenkonzentration nach Insertion des Drahtes unter thermischer Wechsellast signifikant anstieg (Tabelle 5). Bei den Versuchen bei 37 °C ohne Draht wurden Werte zwischen 0,9 und 2,4  $\mu\text{g/l}$  gemessen. Der Wert von Versuchsnummer I war mit 6,9  $\mu\text{g/l}$  als Ausreißer anzusehen. Nach Drahtinsertion und thermischer Wechsellast fanden sich nach sieben Tagen Werte von 3,3 bis 7,4  $\mu\text{g/l}$ .

Für die Versuchsreihe mit thermisch-mechanischer Wechsellast hingegen ließ sich beobachten, dass die Nickelionenkonzentration nach Insertion des Drahtes bei 37 °C ebenfalls signifikant anstieg (Tabelle 5). Im Immersionstest bei 37 °C ohne Draht wurden Werte zwischen 0,8 und 2,1  $\mu\text{g/l}$  gemessen. Die Werte nach Drahtinsertion und sieben Tagen bei 37 °C befanden sich zwischen 1,9 und 3,3  $\mu\text{g/l}$ . Durch Einsetzen der kombinierten Wechsellast stiegen die Werte auf 3,6 bis 11,8  $\mu\text{g/l}$ . Es bestand ein signifikanter Unterschied der Versuche bei 37 °C (mit und ohne Draht) mit denen bei thermisch-mechanischer Belastung (Tabelle 5).

Versuchsnummer	37 °C, ohne Draht	thermische WL, mit Draht
I	6,9 (0,3)	6,3 (2,1)
II	2,4 (0,4)	3,3 (0,2)
III	0,9 (0,1)	4,9 (0,8)
IV	1,7 (0,2)	5,9 (0,8)
V	1,9 (0,6)	7,4 (2,7)

**Tabelle 3:** Nickelionenabgabe in  $\mu\text{g/l}$  für die Versuche mit thermischer Wechsellast (WL). In Klammern ist die jeweilige Standardabweichung angegeben.

Versuchsnummer	37 °C, ohne Draht	37 °C, mit Draht	therm.-mech. WL, mit Draht
VI	1,1 (0,3)	2,5 (0,2)	4,6 (0,9)
VII	1,1 (0,1)	3,3 (0,1)	7,6 (0,5)
VIII	2,1 (0,2)	2,3 (0,4)	4,4 (0,5)
IX	0,8 (0,3)	1,9 (0,5)	3,6 (0,8)
X	0,8 (0,2)	2,0 (0,3)	11,8 (1,2)

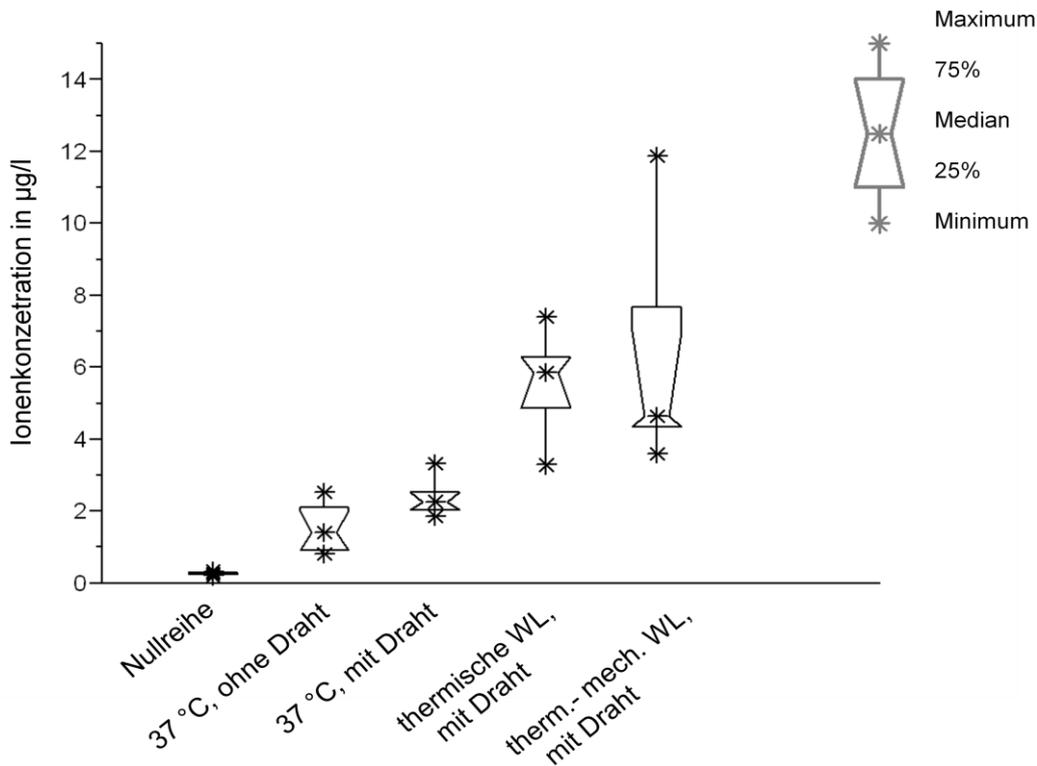
**Tabelle 4:** Nickelionenabgabe in  $\mu\text{g/l}$  für die Versuche mit kombiniert thermischer und mechanischer Wechsellast (WL). In Klammern ist die jeweilige Standardabweichung angegeben.

		1	2	3	4	5
Nullreihe	1		S	S	S	S
37 °C, ohne Draht	2			S	S	S
37 °C, mit Draht	3				S	S
thermische WL, mit Draht	4					-
thermisch-mechanische WL, mit Draht	5					

**Tabelle 5:** Auswertung des Mann-Whitney-Wilcoxon-Tests für Nickelionen zu den verschiedenen Zeitpunkten der Messungen, wobei **S** für *signifikant unterschiedlich* und - für *nicht signifikant unterschiedlich* steht. Die verschiedenen Versuchsreihen sind mit 1-5 kodiert.

Für beide Versuchsreihen war festzuhalten, dass es bei allen Versuchen zu einer erhöhten Nickelionenabgabe kam, da ein signifikanter Unterschied zwischen der Nullreihe und den einzelnen Versuchsreihen, in *Tabelle 5* mit den Zahlen 2 bis 5 gekennzeichnet, bestand. Das Modell mit Brackets und Bändern gab auch ohne den NiTi-Draht bereits eine geringe Menge Nickel an den Kunstspeichel ab. Nach Einbringen des Drahtes kam es merklich zu einem Anstieg der Nickelabgabe unter Belastung (Abb. 16). Wurde das Modell mit Brackets, Bändern und Draht in den Kunstspeichel gegeben und bei 37 °C belassen, kam es zu einer geringeren Nickelionenabgabe (1,9 bis 3,3  $\mu\text{g/l}$ ) an den Kunstspeichel als bei thermischer Wechsellast (3,3 bis 7,4  $\mu\text{g/l}$ ). Ein signifikanter Unterschied existierte zwischen den Versuchen mit thermischer und thermischer-mechanischer Be-

lastung nicht. Im Vergleich gingen bei den Versuchen mit Belastung signifikant mehr Nickelionen in Lösung als bei allen anderen Versuchsreihen (Tabelle 5).

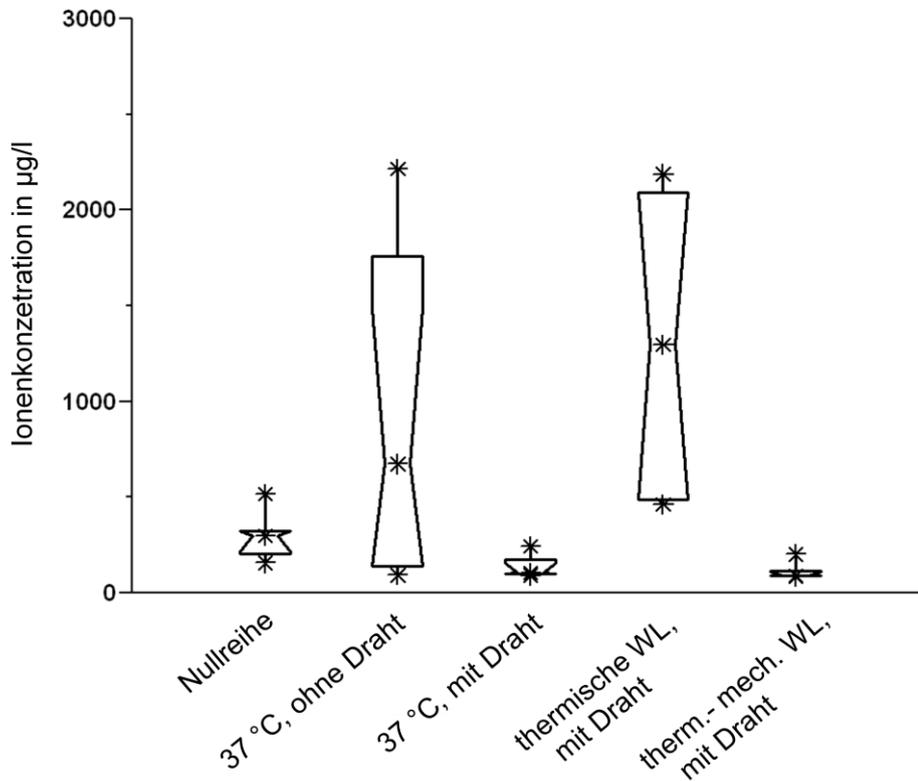


**Abbildung 16:** Box-Whisker-Diagramm zur zusammengefassten Darstellung der Ergebnisse für Nickel. In der Box befinden sich 50% der Werte. Der höchste und der niedrigste Wert sind jeweils durch einen Stern gekennzeichnet.

#### 4.1.2. Aluminiumionenabgabe

Nach dem Immersionstest wurde der Kunstspeichel auf Aluminiumionen hin untersucht. Die Werte für Aluminium streuten stark, was eine abweichende Skalierung des Graphen bedingte (Abb. 17). Bei den Versuchen bei 37 °C ohne Draht wurden Werte zwischen 91,2 und 2215,0 µg/l gemessen. Im Immersionstest bei 37 °C mit Draht ergaben sich Werte zwischen 89,3 und 24,1 µg/l. Die Werte der Versuche mit thermischer Wechsellast lagen bei 460,2 bis 2187,8 µg/l, die für die Versuche mit thermischer und mechanischer Wechsellast bei 84,9 bis 201,1 µg/l. Die Überprüfung der Signifikanz der Messung

ergab, dass die Nullreihe von keiner der Messungen signifikant unterschiedlich war (Tabelle 6).



**Abbildung 17:** Box-Whisker-Diagramm zur zusammengefassten Darstellung der Ergebnisse für Aluminium.

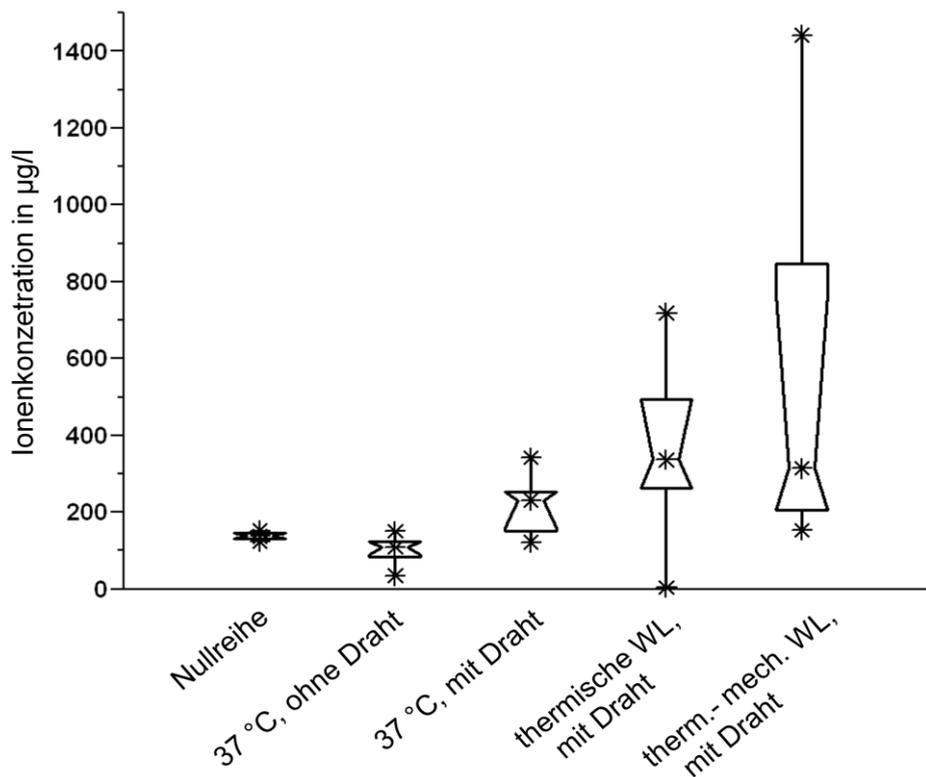
		1	2	3	4	5
Nullreihe	1		-	-	-	-
37 °C, ohne Draht	2			-	-	-
37 °C, mit Draht	3				S	S
thermische WL, mit Draht	4					S
thermisch-mechanische WL, mit Draht	5					

**Tabelle 6:** Auswertung des Mann-Whitney-Wilcoxon-Tests für Aluminiumionen zu den verschiedenen Zeitpunkten der Messungen, wobei **S** für *signifikant unterschiedlich* und - für *nicht signifikant unterschiedlich* steht.

### 4.1.3. Eisenionenabgabe

Die Größenordnung der Eisenionenabgabe lag, wie bei Aluminium, weit über der Größenordnung der übrigen Ionenabgaben. Daher wurde bei dem folgenden Diagramm (Abb. 18) ebenfalls eine abweichende Skalierung verwendet. Das Box-Whisker-Diagramm zeigte, dass es bei allen Versuchen zur Abgabe von Eisen kam, welche sich untereinander jedoch nicht signifikant unterschieden (Tabelle 7). Lediglich bei Ausübung von thermischer oder thermisch-mechanischer Wechsellast war die Abgabe im Vergleich zur Nullreihe signifikant erhöht (Tabelle 7).

Die Werte der Eisenionenabgabe lagen bei 37 °C ohne Draht zwischen 35,0 und 150,2 µg/l. Werte zwischen 121,8 und 342,4 µg/l ergaben sich bei 37 °C mit Draht. Die Werte der Versuche mit thermischer Wechsellast lagen bei 263,1 bis 718,5 µg/l, die für die Versuche mit thermischer und mechanischer Wechsellast bei 153,6 bis 1441,6 µg/l.



**Abbildung 18:** Box-Whisker-Diagramm zur zusammengefassten Darstellung der Ergebnisse für Eisen.

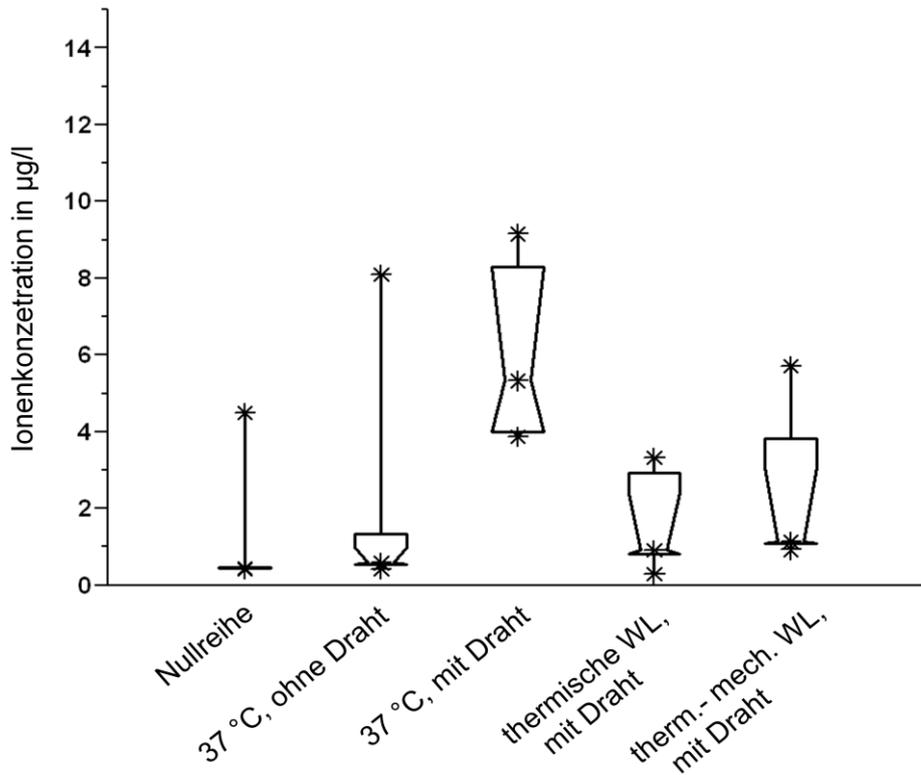
		1	2	3	4	5
Nullreihe	1		-	-	S	S
37 °C, ohne Draht	2			-	-	-
37 °C, mit Draht	3				-	-
thermische WL, mit Draht	4					-
thermisch-mechanische WL, mit Draht	5					

**Tabelle 7:** Auswertung des Mann-Whitney-Wilcoxon-Tests für Eisenionen zu den verschiedenen Zeitpunkten der Messungen, wobei **S** für *signifikant unterschiedlich* und - für *nicht signifikant unterschiedlich* steht.

#### 4.1.4. Kobaltionenabgabe

Kobaltionen konnten ebenfalls im Immersionstest nachgewiesen werden. Bei 37 °C ohne Draht wurden Werte zwischen 0,5 und 1,5 µg/l ermittelt. Mit Draht bei 37 °C ergaben sich Werte zwischen 3,8 und 9,1 µg/l. Die Werte der Versuche mit thermischer Wechsellast lagen bei 0,3 bis 3,3 µg/l, die für die Versuche mit thermischer und mechanischer Wechsellast bei 1,1 bis 5,7 µg/l.

Im Vergleich zu den übrigen ermittelten Ionenwerten waren die Werte für Kobalt deutlich kleiner (Abb.19). Sie befanden sich an der Nachweisgrenze des hier verwendeten Massenspektrometers von 1 µg/l. Alle Werte unterschieden sich signifikant von der Nullreihe (Tabelle 8). Da kein signifikanter Unterschied zwischen den Messungen bei Belastung bestand, beeinflusste die Art der Belastung, ob nur thermisch oder kombiniert thermisch-mechanisch, die Ionenabgabe nicht. Es war ein signifikanter Unterschied zwischen dem Versuch bei 37 °C mit Draht und den Belastungsversuchen zu sehen. Unter Belastung kam es hier zu niedrigeren Ionenabgaben.



**Abbildung 19:** Box-Whisker-Diagramm zur zusammengefassten Darstellung der Ergebnisse für Kobalt.

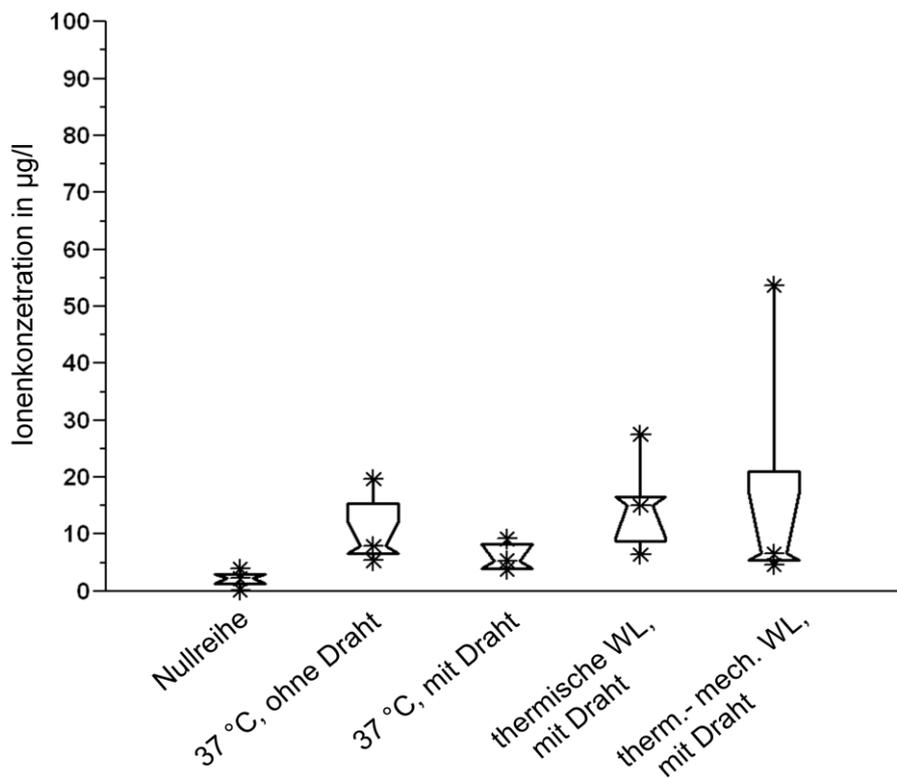
		1	2	3	4	5
Nullreihe	1		S	S	S	S
37 °C, ohne Draht	2			-	-	-
37 °C, mit Draht	3				S	S
thermische WL, mit Draht	4					-
thermisch-mechanische WL, mit Draht	5					

**Tabelle 8:** Auswertung des Mann-Whitney-Wilcoxon-Tests für Kobaltionen zu den verschiedenen Zeitpunkten der Messungen, wobei **S** für *signifikant unterschiedlich* und - für *nicht signifikant unterschiedlich* steht.

#### 4.1.5. Chromionenabgabe

Bei den verschiedenen Versuchen kam es zur Abgabe von Chrom. Bei 37 °C ohne Draht wurden Werte zwischen 6,4 und 19,6 µg/l gefunden. Bei 37 °C mit Draht ergaben sich Werte zwischen 4 und 9,1 µg/l. Die Werte der Versuche mit thermischer Wechselast lagen bei 6,4 bis 27,5 µg/l, die für die Versuche mit thermischer und mechanischer Wechsellast bei 4,6 bis 20,9 µg/l.

Das Box-Whisker-Diagramm veranschaulicht die Chromabgabe (Abb. 20). Bei allen Versuchen kam es zur Abgabe von Chrom. Es bestand ein signifikanter Unterschied zwischen der Nullreihe und allen Versuchen (Tabelle 9). *Tabelle 9* zeigte, dass die einzelnen Versuche sich voneinander jedoch nicht signifikant unterschieden.



**Abbildung 20:** Box-Whisker-Diagramm zur zusammengefassten Darstellung der Ergebnisse für Chrom.

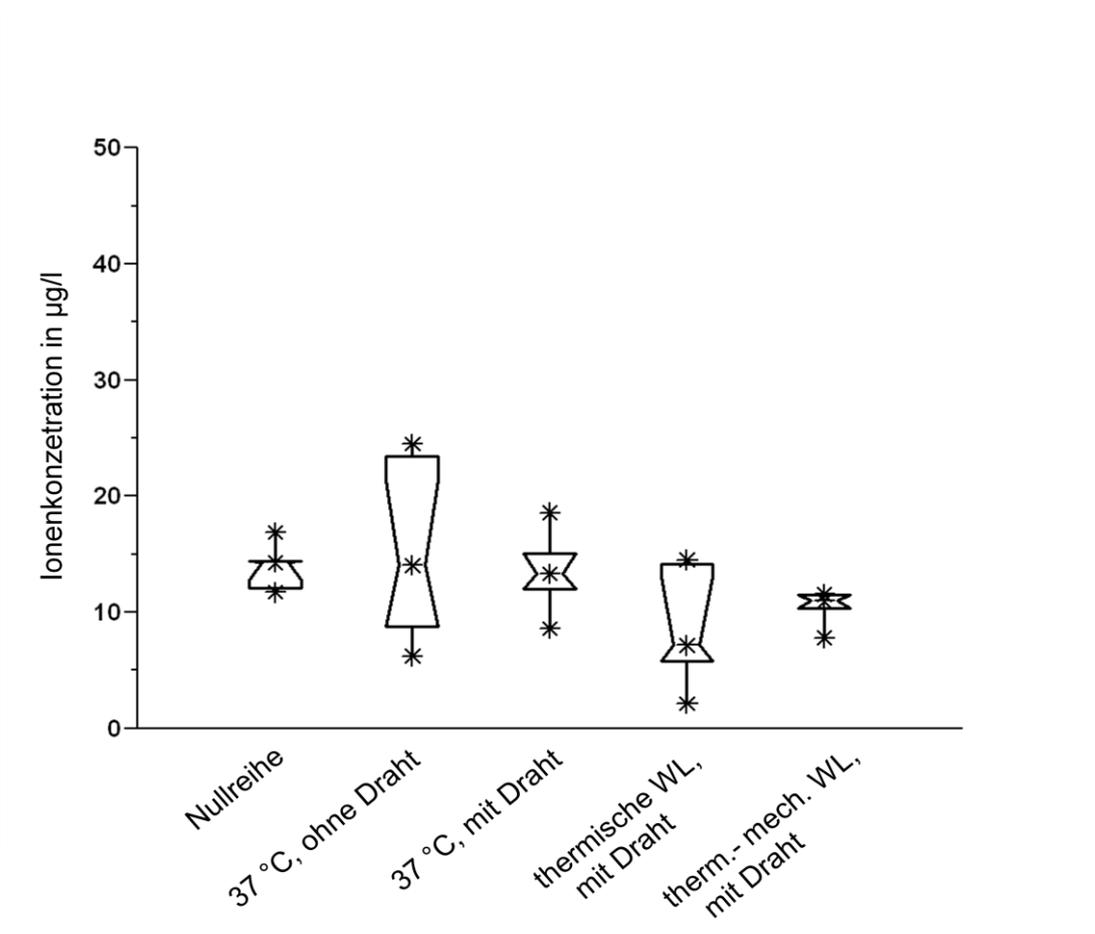
		1	2	3	4	5
Nullreihe	1		S	S	S	S
37 °C, ohne Draht	2			-	-	-
37 °C, mit Draht	3				-	-
thermische WL, mit Draht	4					-
thermisch-mechanische WL, mit Draht	5					

**Tabelle 9:** Auswertung des Mann-Whitney-Wilcoxon-Tests für Chromionen zu den verschiedenen Zeitpunkten der Messungen, wobei **S** für *signifikant unterschiedlich* und - für *nicht signifikant unterschiedlich* steht.

#### 4.1.6. Kupferionenabgabe

Die Abgabe von Kupfer bei 37 °C ohne Draht lag zwischen 6,2 und 24,5 µg/l. Im Immersionstest bei 37 °C mit Draht ergaben sich Werte zwischen 8,5 und 18,5 µg/l. Die Werte der Versuche mit thermischer Wechsellast lagen bei 2,1 bis 14,1 µg/l, die für die Versuche mit thermischer und mechanischer Wechsellast bei 7,8 bis 11,4 µg/l.

Das Box-Whisker-Diagramm (Abb. 21) zeigte, dass es bei jedem Versuch einschließlich der Nullreihe zu einer ähnlichen Abgabe von Kupferionen kam (2,1 bis 24,5 µg/l). Thermische und thermisch-mechanische Belastung führten zu keiner signifikanten Erhöhung der Kupferabgabe (Tabelle 10). *Tabelle 10* zeigte, dass sich die Versuche untereinander und zur Nullreihe hin nicht signifikant unterschieden.



**Abbildung 21:** Box-Whisker-Diagramm zur zusammengefassten Darstellung der Ergebnisse für Kupfer.

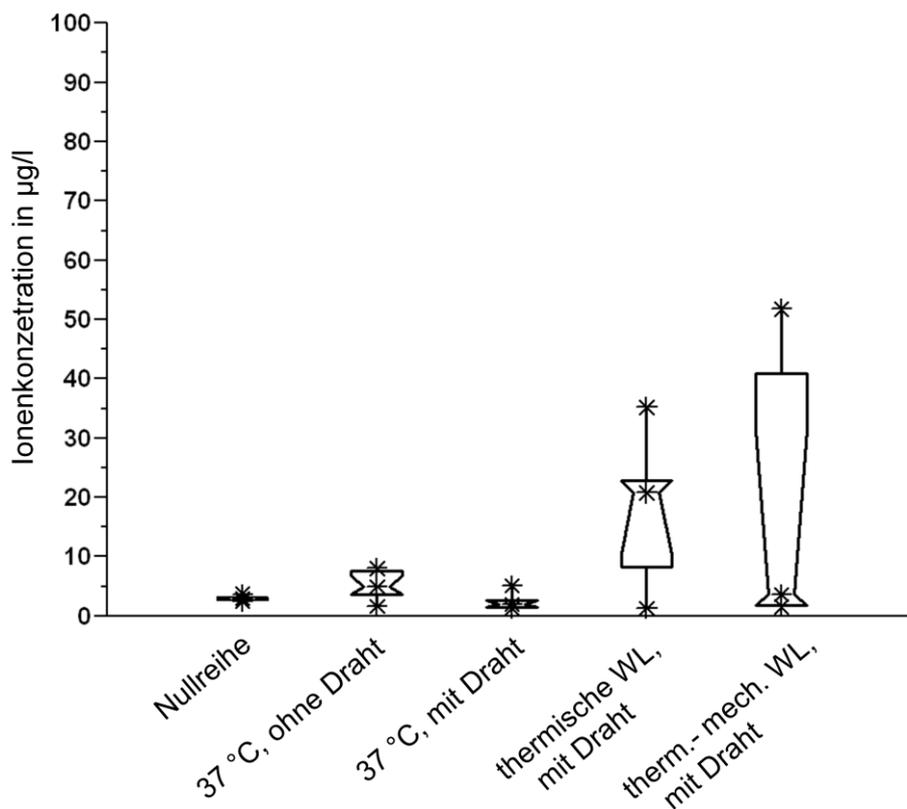
		1	2	3	4	5
Nullreihe	1		-	-	-	-
37 °C, ohne Draht	2			-	-	-
37 °C, mit Draht	3				-	-
thermische WL, mit Draht	4					-
thermisch-mechanische WL, mit Draht	5					

**Tabelle 10:** Auswertung des Mann-Whitney-Wilcoxon-Tests für Kupferionen zu den verschiedenen Zeitpunkten der Messungen, wobei **S** für *signifikant unterschiedlich* und - für *nicht signifikant unterschiedlich* steht.

#### 4.1.7. Manganabgabe

Für die Manganionenabgabe bei 37 °C ohne Draht wurden Werte zwischen 3,2 und 7,8 µg/l ermittelt. Im Immersionstest bei 37 °C mit Draht ergaben sich Werte zwischen 1,3 und 5,1 µg/l. Die Werte der Versuche mit thermischer Wechsellast lagen bei 8,3 bis 35,1 µg/l, die für die Versuche mit thermischer und mechanischer Wechsellast bei 1,6 bis 51,7 µg/l.

Das Box-Whisker-Diagramm (Abb. 22) zeigte die Verteilung der Ionenabgabe über die einzelnen Versuche, welche wie *Tabelle 11* zeigt, statistisch nicht signifikant war. Thermische und thermisch-mechanische Belastung führten zu keiner Erhöhung von Manganionen im Kunstspeichel.



**Abbildung 22:** Box-Whisker-Diagramm zur zusammengefassten Darstellung der Ergebnisse für Mangan.

		1	2	3	4	5
Nullreihe	1		-	-	-	-
37 °C, ohne Draht	2			-	-	-
37 °C, mit Draht	3				-	-
thermische WL, mit Draht	4					-
thermisch-mechanische WL, mit Draht	5					

**Tabelle 11:** Auswertung des Mann-Whitney-Wilcoxon-Tests für Manganionen zu den verschiedenen Zeitpunkten der Messungen, wobei **S** für *signifikant unterschiedlich* und - für *nicht signifikant unterschiedlich* steht.

#### 4.1.8. Gegenüberstellung der Ionenabgabemengen

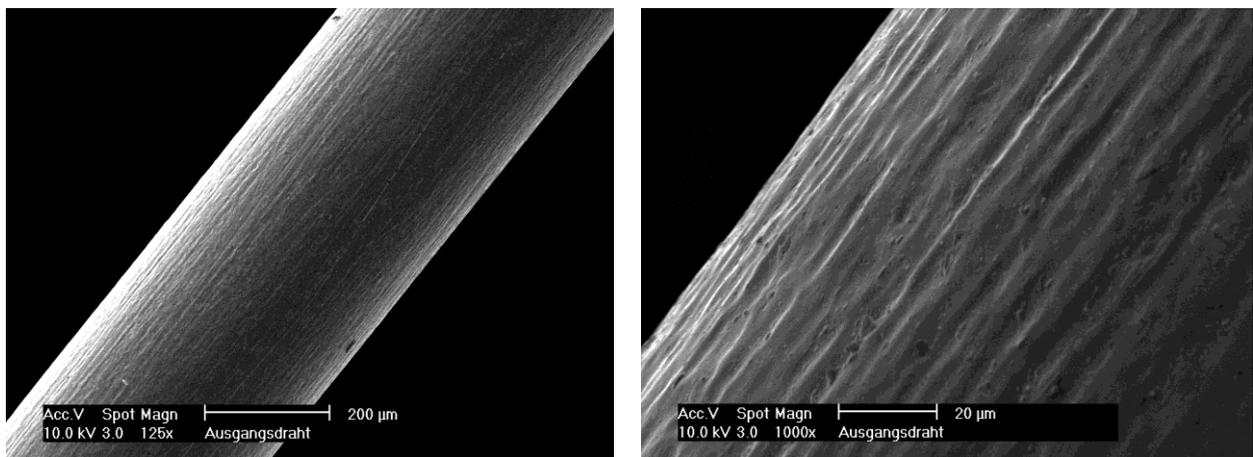
Tabelle 12 zeigt zusammengefasst die Abgabemengen der einzelnen Ionen an den Kunstspeichel unter thermisch-mechanischer Belastung. Aluminium, Kupfer und Mangan wurden nicht aufgelistet, da sich die Werte bei Belastung von der Nullreihe, wie oben bereits erläutert, nicht signifikant unterschieden. Eisen, Nickel, Chrom und Kobalt wurden aufgelistet, da sich die Werte der thermisch-mechanischer Belastung von denen der Nullreihe statistisch signifikant unterschieden. Die Gegenüberstellung dient einem späteren klinischen Vergleich, bei dem die thermisch-mechanische Belastungsform derjenigen entspricht, welche im Mund vorliegt.

	<b>Nickel</b>	<b>Chrom</b>	<b>Kobalt</b>	<b>Eisen</b>
<b>Ionenabgabe in µg/l</b>	3,3-11,8	4,6-53,9	1,1-5,7	153,6-1441,6

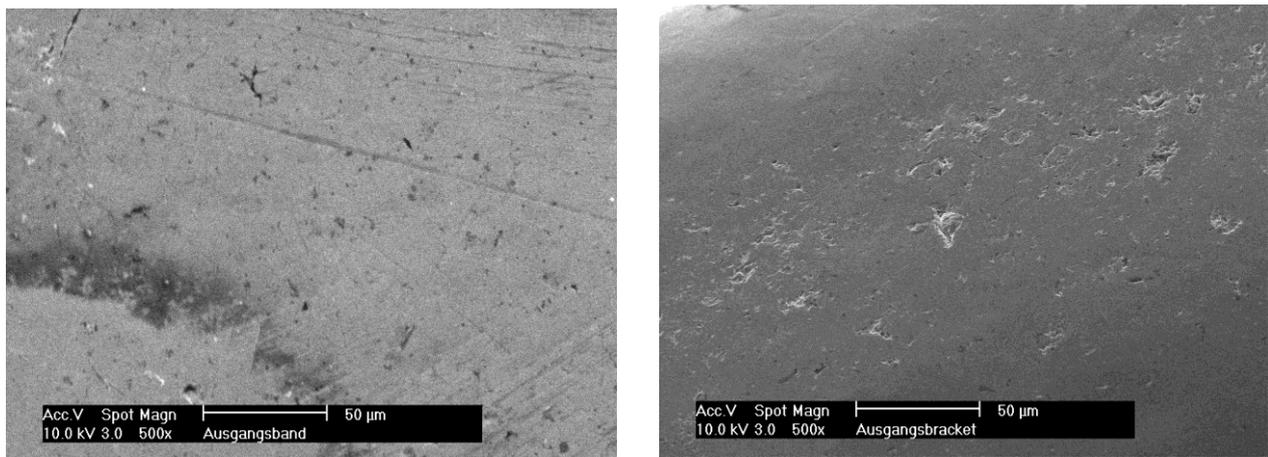
**Tabelle 12:** Gegenüberstellung der Ionenabgabemengen von Nickel, Chrom, Kobalt und Eisen in µg/l.

## 4.2. Rasterelektronenmikroskopische Ergebnisse

Die Drähte, Brackets und Bänder, welche für die Versuche verwendet wurden, wurden vorher an ihrer Oberfläche mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die Ausgangsdrähte wiesen eine regelmäßige, leicht wellige Oberfläche mit längsgerichteten Bearbeitungsspuren auf (Abb. 23). An den Ausgangsbrackets und -bändern konnten ebenfalls Spuren, die durch das Bearbeiten entstanden sind, gesichtet werden (Abb. 24).

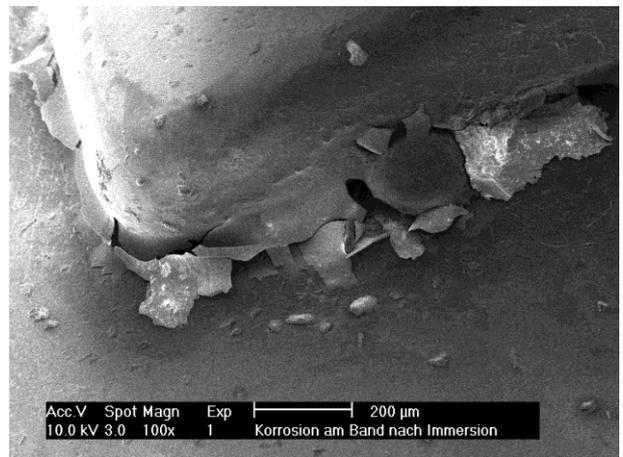
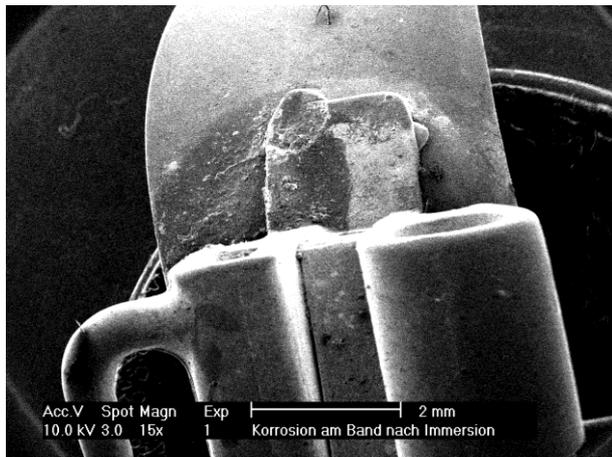


**Abbildung 23:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines fabrikneuen NiTi-Drahtes (ODS) bei 125- und 1000-facher Vergrößerung mit Verarbeitungsspuren.

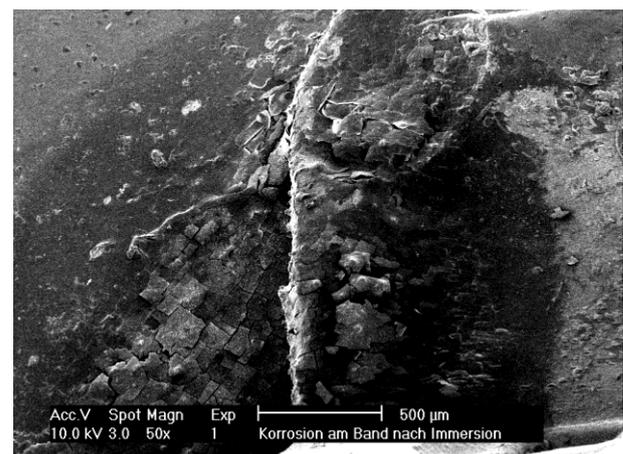
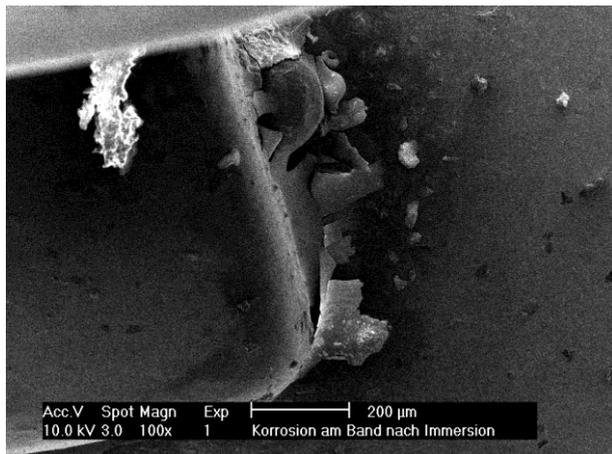


**Abbildung 24:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines fabrikneuen NiTi-Drahtes bei 500-facher Vergrößerung mit Verarbeitungsspuren.

Am Ende der Versuche wurden die verwendeten Materialien erneut untersucht. An den Brackets konnten keine Korrosionsspuren festgestellt werden. Die Bänder wiesen bis auf eine Ausnahme ebenfalls keine Korrosionsspuren auf (Abb. 25 und 26). Die Korrosion fand lediglich an der Schweißnaht statt, also am Übergang vom Band zum Attachment. Sowohl mit den Augen als auch mit dem Lichtmikroskop ließ sich dort eine rotbraune Verfärbung feststellen.

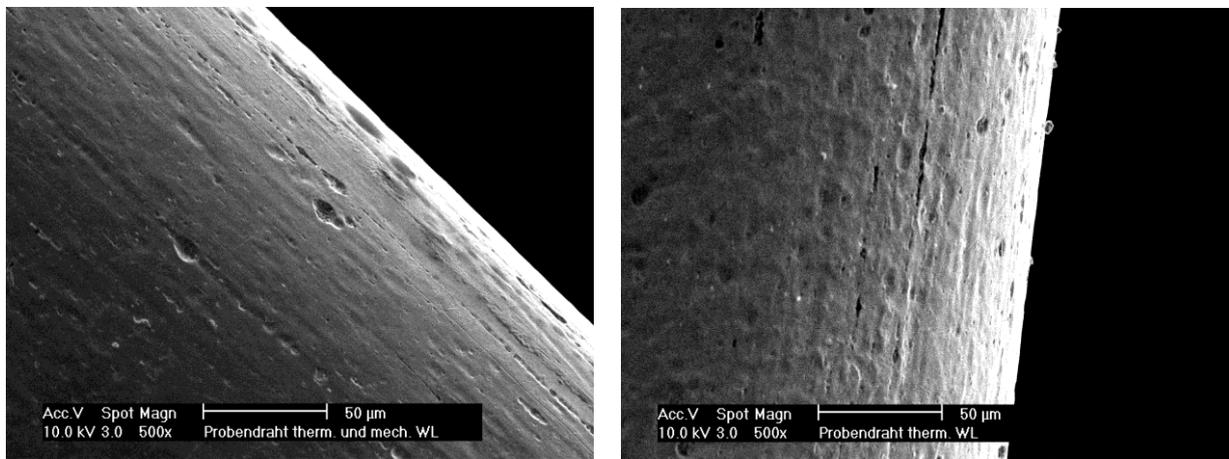


**Abbildung 25** : Korrosionserscheinung am Band (Ormco) nach Immersionstest bei 15- und 100-facher Vergrößerung.

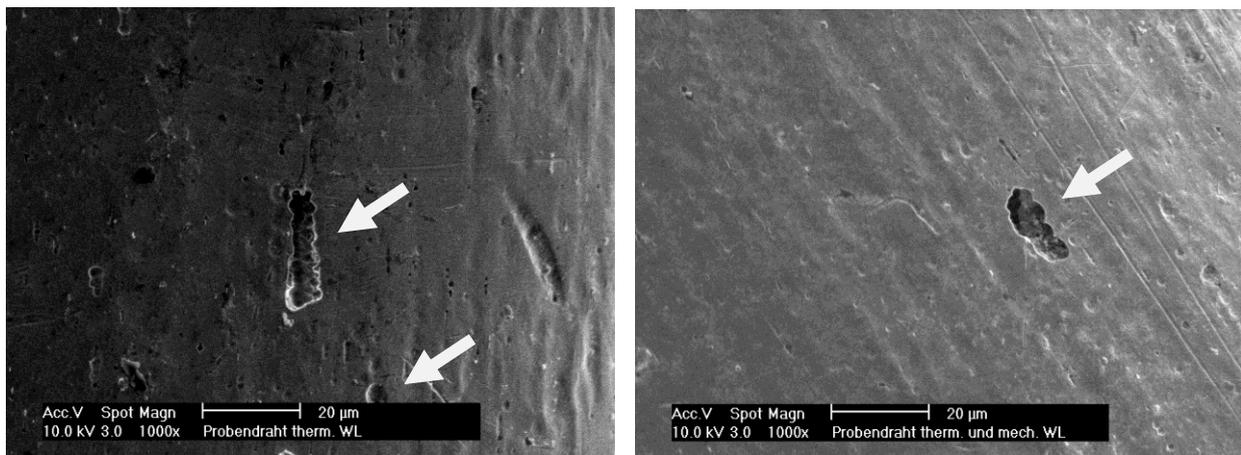


**Abbildung 26** : Korrosionserscheinung am Band (Ormco) nach Immersionstest bei 50- und 100-facher Vergrößerung.

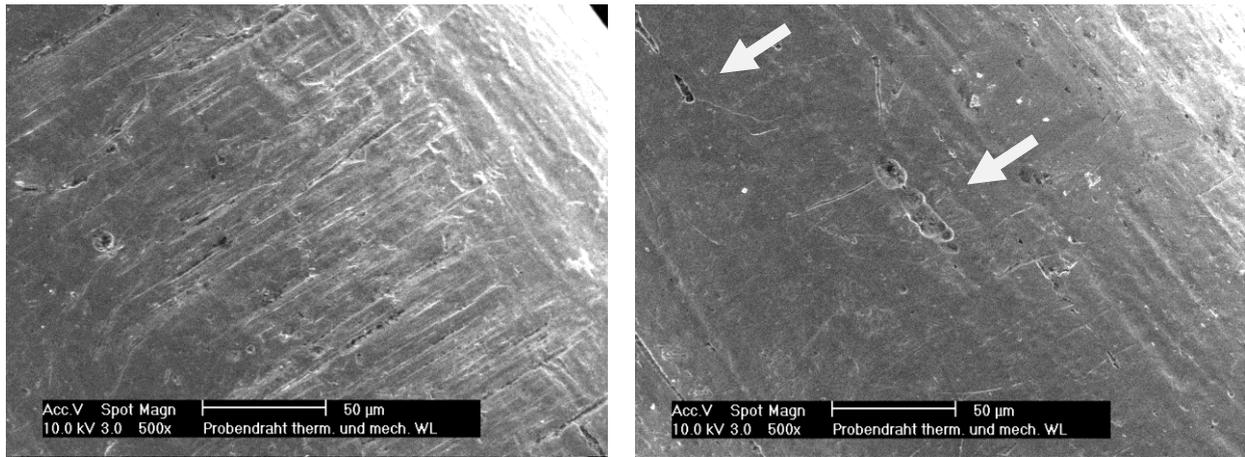
Die verwendeten Drähte zeigten nach den Versuchen teilweise geringe Korrosionsspuren. Verglichen mit den fabrikneuen Drähten zeigte sich, dass die Oberfläche sowohl nach thermischer als auch nach kombiniert thermisch-mechanischer Belastung unregelmäßiger und welliger war. Entlang der längsgerichteten Verarbeitungsspuren waren kleine Löcher zu erkennen (Abb. 27). Durch den Kunstspeichel entstandene Ablagerungen zeigten sich meist in Form von Salzkristallen. Vereinzelt gefundene Korrosionsspuren sind *Abbildung 28* und *29* zu entnehmen. An den Drähten, an denen eine mechanische Belastung ausgeübt wurde, zeigten sich gelegentlich Gebrauchsspuren in Form von gleichgerichteten, abgeschuppten oder zerkratzten Bereichen (Abb. 29).



**Abbildung 27:** Wellige Oberflächenstruktur mit Löchern an den Drähten nach Immersionstest bei 500-facher Vergrößerung.



**Abbildung 28:** Korrosive Oberflächenveränderung auf einem Drähten nach thermischer (links) und thermisch-mechanischer Wechsellast (rechts) bei 1000-facher Vergrößerung.



**Abbildung 29:** Mechanisch zerkratzte Bereichen (links) nach thermisch-mechanischer Belastung sowie korrosive Oberflächenveränderung auf einem Draht nach thermisch-mechanischer Wechsellast sowie leicht zerkratzten Bereichen (rechts) und Korrosionsercheinungen (Pfeile, rechts) bei 500-facher Vergrößerung.

## 5. Diskussion

### 5.1. Diskussion der Literaturergebnisse im Vergleich zu den eigenen Ergebnissen

#### 5.1.1. Diskussion der massenspektrometrischen Ergebnisse

##### Nickel

*Petoumenou* [2006] untersuchte die Nickelionenabgabe an Speichel bei Patienten mit kieferorthopädischen Multibandapparaturen. Bei jedem Patienten verwendete sie 16 bis 20 Brackets (Ormco), Bänder derselben Firma und zwei Drähte des Typs EuroArch (ODS). Zur Fixierung der Brackets auf den Zähnen wurde, wie auch in dieser Studie, Transbond XT verwendet. Die Bänder wurden mit Glasionomierzement eingesetzt. Trotz der gleichen Ausgangsmaterialien unterschieden sich die *in-vivo* ermittelten Nickelionenwerte von den *in-vitro* Werten der vorliegenden Studie.

Nach Einsetzen der Brackets und Bänder ermittelte *Petoumenou* Werte zwischen 39 und 170 µg/l, was ein deutlicher Anstieg im Vergleich zu den Ausgangskonzentrationen der Patienten war. Die vorliegende Studie zeigte, dass Brackets und Bänder *in-vitro* eine Konzentration von 1 bis 2 µg/l abgaben. Die Werte für Nickel vor Behandlung lagen bei *Petoumenou* zwischen 13 und 96 µg/l. Neben den aus der Multibandapparatur kommenden Nickelionen, befanden sich bereits individuell unterschiedlich viele Ionen im Speichel. Die Nickelwerte der Nullreihe lagen bezüglich der vorliegenden Studie bei unter 1 µg/l. Die höheren Ausgangswerte von Nickel *in-vivo* bedingten die höheren Werte nach Einsetzen der Brackets und Bänder bei *Petoumenou*.

Die Werte bei *Petoumenou* fielen kurz vor Einsetzen des Drahtbogens wieder (12 bis 44 µg/l). Das Einsetzen des Drahtes ließ die Nickelionenabgabe erneut ansteigen (15 bis 98 µg/l). Da dem Patienten der Bogen eingesetzt wurde und danach unmittelbar die Speichelprobenentnahme erfolgte, ist dieser Versuchsteil *in-vitro* mit dem Versuchsteil „mit Draht bei 37 °C“ gleichzusetzen. Unmittelbar nach dem Einsetzen erfolgte bei *Petoumenou* die Probenentnahme. Vorher und währenddessen verzehrten die Patienten keine Nahrung und nahmen keine heißen oder kalten Speisen zu sich. Es kam zu keiner

thermisch-mechanischen Belastung. Experimentell ließen sich Werte zwischen 2 bis 3 µg/l ermitteln, was einer signifikanten Erhöhung der Nickelionenkonzentration entsprach. Wurde der Draht einer Belastung ausgesetzt, kam es *in-vitro* ebenfalls zu einer signifikanten Erhöhung der Ionenabgabe auf 3 bis 12 µg/l.

*Petoumenou* führte weitere Speichelentnahmen nach weiteren vier und acht Wochen durch. Die Werte nach vier Wochen (14 bis 81 µg/l) und acht Wochen (20 bis 54 µg/l) waren im Vergleich zu den Ausgangswerten nicht mehr erhöht. Während dieser Zeit war die kieferorthopädische Apparatur in Gebrauch. Dies sollte in der vorliegenden Studie durch die Versuche mit thermischer und thermisch-mechanischer Wechsellast simuliert werden. Die Versuchsdauer betrug wiederum eine Woche, in der Kau- sowie Temperaturzyklen simuliert wurden. Innerhalb der *in-vitro*-Versuchsreihe wurden bei diesem Versuch die höchsten Werte erzielt. Den Versuchen bei Belastung konnte kein Versuchsabschnitt bei *Petoumenou* direkt gegenübergestellt werden. Die Probenentnahme *in-vivo* nach vier Wochen spiegelte nur die momentane Nickelkonzentration im Speichel wieder. *In-vitro* wurden hingegen die Nickelionen bei Belastung während einer Woche gesammelt und gemessen.

Der Vergleich dieser *in-vitro*-Studie mit der *in-vivo*-Studie von *Petoumenou* [2006] zeigte, dass alle *in-vitro* gemessenen Werte niedriger lagen. Eine mögliche Ursache könnte sein, dass es durch das Fehlen der mikrobiellen Mundflora *in-vitro* zu verminderter Korrosion kam. Die begrenzte Haltbarkeit des Kunstspeichels könnte ebenfalls dazu beigetragen haben. Festzuhalten ist, dass beide Studien belegen, dass es nach Einbringen von Materialien zu einem Anstieg der Ionenkonzentration im Speichel kam. Ob bezüglich der Nickelionenkonzentration nach einiger Zeit wieder der Ausgangszustand erreicht wurde, konnte *in-vitro* nicht überprüft werden.

Andere Studien, welche sich mit dem Thema beschäftigt haben, konnten *in-vivo* ebenfalls eine erhöhte Nickelkonzentration im Speichel nach dem Einsetzen einer nickelhaltigen Apparatur feststellen [Ağaoğlu et al., 2001; Gjerdet et al., 1991; Pfeiffer und Schwickerath, 1990; Singh et al., 2008; Staffolani et al. 1999]. Die von *Gjerdet et al.* [1991] gemessenen Werte lagen vor dem Einsetzen bei 7,8 µg/l und nach dem Einsetzen bei 67,6 µg/l. Nach drei Wochen fielen sie erneut auf 7,8 µg/l. Der Anstieg beim Einsetzen entsprach dem Ergebnis von *Petoumenou* sowie dem der vorliegenden Studie. Ein direkter Vergleich der Werte war aufgrund unterschiedlicher Versuchsdurchführun-

gen jedoch nicht möglich. Keine deutliche Erhöhung stellten *Kocadereli et al.* [2000] sowie *Kerosuo et al.* [1997] im Zeitraum von einem Monat nach Einsetzen fest. *Singh et al.* [2008] untersuchten die Nickel- und Chromabgabe *in-vivo* anhand einer festsitzenden Apparatur. Die Speichelprobenentnahme fand vor, eine Woche nach und drei Wochen nach Eingliederung statt. Die höchsten Konzentrationen wurden eine Woche nach Eingliederung gefunden. *Matos de Souza et al.* [2008] untersuchten die Eisen-, Nickel- und Chromabgabe verschiedener Brackets an Speichel. Vor dem Fixieren der Brackets und in kurzen Zeitabständen danach wurden Speichelproben genommen. Mittels Massenspektrometrie wurde der Speichel analysiert. Das Ergebnis zeigte, dass sowohl Nickel als auch Chrom kurz nach Eingliederung anstiegen, Eisen jedoch nicht. Im Vergleich zu der vorliegenden Studie stimmte überein, dass die Werte von Nickel und Chrom im Vergleich zum Ausgangszustand direkt nach Einbringen erhöht waren. Aufgrund von unterschiedlichen Versuchsdurchführungen und eingesetzten Materialien war nur eine gewisse Vergleichbarkeit untereinander und mit der vorliegenden Studie möglich.

Bei *in-vitro*-Studien kam es ebenfalls zur Nickelionenfreisetzung. So stellten *Park und Shearer* [1983] fest, dass eine vollständige kieferorthopädische Apparatur bis zu 36 µg pro Tag an Nickel freisetzte. Als Korrosionsmedium wurde hier Kochsalzlösung verwendet. *Grimsdottir et al.* [1992] untersuchten ebenfalls Bänder, Brackets, Drähte und Gesichtsbögen unterschiedlichen Materials hin auf die Nickel und Chromabgabe. Die von ihm ermittelten Werte lagen für Nickel bei den statischen Versuchen bei 17 µg pro Tag, für dynamische Versuche bei 22 µg pro Tag. Bei allen Versuchen wurde Kochsalzlösung verwendet. Die Werte der vorliegenden Studie lagen nach Umrechnung in µg pro Tag dennoch leicht unter den von *Park und Shearer* [1983] und *Grimsdottir et al.* [1992] ermittelten Werten. *Brück* [2007] ermittelte Werte für die Nickelionenabgabe der NiTi-Drähte mit und ohne Belastung zwischen 1 und 8 µg pro Tag. Dies entsprach der gleichen Größenordnung wie bei dieser Studie. *Kerosuo et al.* [1995] wiesen für unterschiedliche kieferorthopädische Apparaturen unter mechanischer Belastung eine Erhöhung der Nickelabgabe nach. In der vorliegenden Studie konnte statistisch jedoch keine Erhöhung nachgewiesen werden.

### Aluminium, Kupfer, Mangan

Die Ionenwerte für Aluminium, Kupfer und Mangan konnten aufgrund fehlender Signifikanz zur Nullreihe nicht verwendet werden. Es war nicht auszuschließen, dass diese Ionen oder ein Teil von ihnen vom Versuchsaufbau selber abgegeben wurden. Andererseits konnte nicht ausgeschlossen werden, dass die Ionen aus der kieferorthopädischen Apparatur stammten. Ob und wie viel abgegeben wurde, ist dieser Untersuchung nicht zu entnehmen.

### Chrom

Da es zur Abgabe von Chrom sowohl bei den Versuchen mit als auch ohne Draht kam, war davon auszugehen, dass Chrom von den Brackets und Bändern abgegeben wurde. Chrom ist ein Bestandteil der hier verwendeten Edelstahlbrackets. Aufgrund fehlender Signifikanz zu allen anderen Messungen konnte nicht belegt werden, ob Chrom auch aus den Drähten kam. Durch Belastung wurde die Chromabgabe nicht erhöht.

*Ağaoğlu et al.* [2001] untersuchten den Speichel nicht nur auf Nickel-, sondern auch auf Chromionen hin. Es wurden durchschnittlich vier Bänder und 20 Brackets verwendet. Die Probenentnahme erfolgte nach einer Woche, einem Monat, einem Jahr und nach zwei Jahren. Chromionen erreichten ein Maximum im ersten Monat nach Insertion und fielen dann wieder zurück auf ihren Ausgangswert. Der durchschnittliche Wert bei den Probanden lag bei 6,1 µg/l, stieg nach einem Monat auf 7,0 µg/l. Nach einem Jahr lag er durchschnittlich wieder bei 6,1 µg/l. Die hier ermittelten Werte lagen zwischen 4,6 µg/l und 20,9 µg/l. Die Menge der abgegebenen Chromionen war annähernd konstant. *Kerosuo et al.* [1995] stellten fest, dass die Mengen an abgegebenen Chromionen geringer waren als die von Nickel. Es zeigte sich, dass kein Unterschied in der Chromionenabgabe zwischen den statischen und dynamischen Untersuchungen bestand. Dies entsprach dem Ergebnis dieser Studie.

### Kobalt, Eisen

Die von der Apparatur abgegebene Menge an Kobalt lag zwischen 1,1 und 5,7 µg/l. Da es sich bei den verwendeten Brackets um Stahlbrackets handelte, war davon auszugehen, dass Kobalt sowie Eisen aus diesen freigesetzt wurde. *Huang et al.* [2004] unter-

suchten neue sowie bereits verwendete Brackets unter anderem von der Firma Ormco auf ihre Ionenabgabe (Nickel, Chrom, Eisen, Kupfer und Mangan). Die bereits verwendeten Brackets zeigten eine höhere Ionenabgabe als fabrikneue. Es wurden Korrosionslösungen unterschiedlicher pH-Werte (4 und 7) verwendet. Eine stärkere Korrosion fand im sauren Milieu statt. Sowohl eine Kobalt- als auch die Eisenionenabgabe konnte bei den Brackets festgestellt werden.

*Tabelle 13* zeigt die Werte der täglichen Aufnahme über die Nahrung für Nickel, Eisen, Chrom und Kobalt in Gegenüberstellung zu den in dieser Studie ermittelten Werten. Die gemessenen Werte lagen weit unter den aufgenommenen Mengen. Daher ist das Material bezüglich dieser Ionen als nicht gesundheitsschädlich anzusehen.

Element	Tägliche Aufnahme durch die Nahrung in $\mu\text{g}$ [nach Brune, 1986; Wataha und Schmalz, 2004]	Werte dieser Studie in $\mu\text{g/l}$
Nickel	400	1-12
Eisen	23250	154-1442
Chrom	240	5-21
Kobalt	240	1-6

**Tabelle 13:** Gegenüberstellung der täglich aufgenommenen Mengen von Nickel, Eisen, Chrom und Kobalt in  $\mu\text{g}$  zu den gemessene Werten dieser Studie in  $\mu\text{g/l}$ .

### 6.1.2. Diskussion der rasterelektronenmikroskopischen Ergebnisse

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen dienen dem Vergleich von Oberflächenstrukturen. Es wurden die verwendeten Materialien fabrikneu und nach durchlaufenen Versuchen betrachtet. So konnte eine eventuelle Veränderung erkannt und bewertet werden. Ergänzende Ergebnisse über Korrosion in Form von Ionenabgaben lieferte die massenspektrometrische Analyse.

Die von *Neumann et al.* [2002] festgestellten Bearbeitungsspuren fabrikneuer Drähte entlang der Längsachse der Drähte fanden sich auch in dieser Untersuchung wieder. *Brück* [2007] schilderte unterschiedliche Erscheinungsbilder fabrikneuer NiTi-Drähte verschiedener Hersteller. Es wurden, abhängig vom Hersteller, sowohl wellige als auch rissige Oberflächen mit einer ausgeprägten Grobstruktur vorgefunden. Der von *Brück*

[2007] verwendete Draht EuroArch wurde mit einer welligen Struktur vorgefunden. Dies entsprach dem Ergebnis dieser Studie. *Wichelhaus et al.* [1997] beschrieben hingegen eine einheitliche Struktur fabrikneuer NiTi-Drähte. Unregelmäßige Oberflächen und Rauigkeiten waren Angriffspunkte für Korrosionserscheinungen. Eine glatte Oberfläche reduzierte das Anhaften von Verunreinigungen und verhinderte so eine schnelle Korrosion [Fries et al., 1995].

*Grimsdottir und Hensten-Petersen* [1997] stellten fest, dass es bei einer Tragezeit von drei bis vier Monaten keine Unterschiede zwischen fabrikneuen und getragenen NiTi-Drähten gab. Das Ergebnis der vorliegenden Studie hingegen zeigte, dass es zu leichter Lochbildung entlang der längsgerichteten Bearbeitungsspuren kam. Vereinzelt zeigten sich stärker ausgeprägte Korrosionserscheinungen und durch mechanische Belastung entstandene Kratzer und Abschürfungen. Diese Gebrauchsspuren wurden auch an den getragenen Drähten bei *Grimsdottir und Hensten-Petersen* [1997] festgestellt. *Petoumenou* [2006] stellte am NiTi-Draht EuroArch, welcher im Zusammenhang mit einer Multi-bandapparatur zehn Wochen im Mund belassen wurde, keine rasterelektronenmikroskopischen Korrosionsspuren fest. In einer *in-vitro*-Untersuchung belegten *Huang et al.* [2003], dass fabrikneue Drähte im Kunstspeichel nach vier Wochen eine rauere Oberfläche aufwiesen. *Luft* [2009] untersuchte verschiedene Bracketsysteme auf Korrosion hin. Beim elektrochemischen Test zeigten sich bei allen Brackets Korrosionserscheinungen, wohingegen beim statischen Immersionstest nur verminderte Korrosionsspuren gefunden wurden. In dieser Studie hingegen konnten, bei gleichem Korrosionsmedium, keine Korrosionsspuren an den Brackets vorgefunden werden.

In der vorliegenden Studie konnte an einem Band Korrosion nachgewiesen werden. Diese trat an der Schweißnaht des Bandes zum Attachement auf. Da von den insgesamt 40 in den Versuchen getesteten Bändern nur eines starke Korrosion zeigte, war davon auszugehen, dass es sich hier um eine Ausnahme handelte. Mögliche Ursache könnten produktionsbedingte Unregelmäßigkeiten sein, die sich allerdings in der Voruntersuchung im Rasterelektronenmikroskop nicht zeigten. Andere Fehler im Produktionsprozess wie mangelhafte Politur, unsaubere Schweißnaht oder Inhomogenität im Material konnten nicht ausgeschlossen werden. Die Nickelionenwerte bei diesem Versuch lagen dennoch unterhalb der Mengen, welche täglich mit der Nahrung aufgenommen werden.

## 5.2. Diskussion der Versuchsmethodik

In der vorliegenden Studie sollte eine Methode verwendet werden, mit der die klinische Situation nachgestellt werden konnte, um später die *in-vivo*-Übertragbarkeit zu überprüfen. Im Unterschied zu *in-vivo*-Untersuchungen wurden bei dieser Studie die Proben jeweils nach sieben Tagen genommen. *In-vivo* ist es nicht möglich eine Speichelmenge über sieben Tage zu sammeln. Das Verschlucken des Speichels führt dazu, dass man bei Probenentnahme die momentane Ionenkonzentration im Speichel erhält. Zu einer erhöhten Ionenabgabe kam es beim Patienten direkt nach Einbringen der Multibandapparatur und Insertion des Drahtes [Petoumenou 2006, Petoumenou et al., 2009]. Danach sank die Nickelkonzentration im Speichel wieder auf das Ausgangsniveau ab. Da die Probenentnahme bei Petoumenou während des Maximums der Ionenabgabe erfolgte, ist eine Vergleichbarkeit gegeben.

Bei beiden Versuchsreihen wurden zunächst nur die Bänder und Brackets am Modell im Kunstspeichel bei 37 °C belassen. Es sollte gemessen werden, inwieweit diese Komponenten bereits Nickel abgaben. Als Ergebnis zeigte sich, dass ohne den Draht Nickelionen abgegeben wurden. Da die Nullreihe ausschloss, dass diese aus dem Versuchsaufbau stammten, konnte davon ausgegangen werden, dass sie aus den Brackets und Bändern stammten.

Die Versuche mit Draht bei 37 °C dienten dazu, den Draht zu passivieren. Der nachfolgende Versuch mit kombiniert thermisch-mechanischer Belastung sollte zeigen, ob die gebildete Passivierungsschicht aufgebrochen wurde und sich die Nickelabgabe erhöhte. Die Ergebnisse zeigten, dass die Nickelionenabgabe bei 37 °C niedriger war als bei kombinierter Wechsellast. Daher war anzunehmen, dass die thermisch-mechanische Belastung die Passivierungsschicht aufbrach und so die Nickelionenabgabe erhöhte.

In dem Versuchsteil der kombinierten Belastung wurden sowohl die Belastung der Apparatur durch kalte und heiße Speisen als auch durch den Kauvorgang simuliert. Dabei kam es zu 5000 mechanischen Zyklen pro Woche. Die Kauhäufigkeiten sind individuell unterschiedlich, wobei die Schluckhäufigkeiten mit 1000-3000-mal pro Tag angegeben werden [Witt und Timper, 1974].

Die Versuche mit rein thermischer Belastung simulierten lediglich den Kontakt der Materialien mit heißen und kalten Nahrungsmitteln. Durch Nahrungsaufnahme schwanken die Temperaturwerte in der Mundhöhle. Bei thermischer Wechsellast wurde daher mit

drei verschiedenen Temperaturen gearbeitet. Die Standardtemperatur lag bei 37 °C, welche der Mundhöhlentemperatur entsprach. Als untere Temperatur wurden 10 °C gewählt, als obere 50 °C. Durch den Wechsel in diese Temperaturen sollte eine vollständige temperaturinduzierte martensitische Transformation simuliert werden.

Es empfiehlt sich, die thermischen und die thermisch-mechanischen Versuche getrennt zu betrachten. So konnte herausgefunden werden, inwieweit die mechanische Belastung durch Kauen, Schlucken und Habits die Nickelionenabgabe beeinflusste. Die Ergebnisse der massenspektrometrischen Analyse zeigten, dass sowohl die thermische als auch die kombiniert thermisch-mechanische Belastung zu einer signifikanten Erhöhung der Nickelionenabgabe führten. Der Unterschied in der Nickelionenabgabe zwischen rein thermischer und kombinierter Belastung war statistisch nicht gegeben. Dagegen waren bei *Arndt et al.* [2005] und *Brück* [2007] ein Unterschied zwischen thermischen Versuchen und kombinierter Belastung erkennbar. *Arndt et al.* [2005] führten *in-vitro*-Untersuchungen an dem auch hier verwendeten Draht EuroArch durch. Die Werte für Immersion des Drahtes bei 37 °C waren am niedrigsten, die Werte für die thermische Wechsellast höher. Am höchsten waren die Werte der kombinierten Wechsellast. *Brück* [2007] kam ebenfalls zu diesem Ergebnis bei Verwendung des gleichen Drahtes.

### 5.3. Diskussion der Materialauswahl

Trotz zahlreicher *in-vivo*-Untersuchungen waren deren Ergebnisse mit den Ergebnissen dieser Arbeit nur schwer vergleichbar. Die Versuchsbedingungen und Versuchsaufbauten vorliegender Studien variierten stark. Um zu überprüfen, ob eine *in-vivo*-Untersuchung *in-vitro* die gleichen Ergebnisse lieferte, orientierte sich diese Studie bezüglich der Materialauswahl an bereits vorhandenen *in-vivo*-Untersuchungen. Die Auswahl des Materials richtete sich zudem nach derzeit in der kieferorthopädischen Praxis verwendeten Materialien.

Hinsichtlich des Kunstspeichels war es nicht möglich, alle individuellen Parameter nachzuahmen. Zur besseren Vergleichbarkeit mit anderen *in-vitro*-Untersuchungen wurde als Korrosionsmedium modifizierter Kunstspeichel nach *Fusayama* verwendet. Dieser kommt menschlichem Speichel sehr nahe und wurde bereits bei früheren Korrosionsuntersuchungen verwendet [Arndt et al., 2005; Brück, 2007; Fusayama et al., 1963; Luft,

2008; Mueller und Hirthe, 2001]. *Meyer und Nally* [1975] stellten fest, dass die Strom-Spannungs-Kurve von modifiziertem Fusayama Kunstspeichel der des menschlichen Speichels am nächsten kam.

Die Schwankungen der Speichelzusammensetzung, welche in der Mundhöhle durch Speichelsekretion, Ernährung, Alter, pH-Wert und Mundhygiene unterliegen, konnten nicht nachgestellt werden. Dies, sowie interindividuelle Unterschiede wie Ernährungsgewohnheiten, Geschlecht und Medikamenteneinnahme, konnten ebenfalls nicht simuliert werden. Dennoch war die vorliegende Studie mit der *in-vivo*-Untersuchung von *Petoumenou et al.* [2009] direkt vergleichbar. Es wurden identische Materialien verwendet und ähnliche Zeitpunkte der Probenentnahme gewählt. Die Werte *in-vitro* lagen weitaus niedriger. Folgende Gemeinsamkeiten der beiden Studien waren zu erkennen:

- Es fand eine Nickelionenabgabe auch ohne Draht statt.
- Es kam zum Anstieg der Nickelionen direkt nach Drahtinsertion.
- Die ermittelten Mengen lagen unter den täglich aufgenommenen Mengen an Nickel.

Ein weiteres mögliches Korrosionsmedium ist Milchsäure. Auf Milchsäure wurde aus zweierlei Gründen verzichtet. Zum einen, da die Gefahr bestand, dass die Milchsäure den Versuchsaufbau angegriffen hätte. Zum anderen weist Milchsäure einen extremen pH-Wert von 2,1 auf. Ein pH-Wert von 2,1 kommt nicht dauerhaft in der Mundhöhle vor. Der menschliche pH-Wert liegt bei 6,35 bis 6,90 [Hellwig et al., 2002]. Bei einer fortlaufenden Versuchsdauer von sieben Tagen konnte daher die Realität nicht imitiert werden. Wieder andere Korrosionsuntersuchungen, vornehmlich potentiodynamische Untersuchungen, verwendeten eine Kochsalzlösung [Iijima et al., 2006, Yonekura et al., 2004]. Ziel der Studie war es, eine komplette Multibandapparatur zu untersuchen. Der Kontakt von verschiedenen Materialien konnte die Freisetzung von Komponenten erhöhen. Durch das Verwenden einer vollständigen Multibandapparatur konnte ein Bracket-Draht-Kontakt hergestellt werden. Es wurde angenommen, dass aufgrund von Kontaktkorrosion die Berührungsbereiche des Drahtes mit den Brackets korrosionsanfälliger seien als andere. Die Kontaktbereiche wurden markiert und untersucht. Korrosionserscheinungen ließen sich dort nicht feststellen. *Daems* [2009] stellte hingegen bei Edeltahldrähten

fest, dass es in den Kontaktbereichen vermehrt zu Korrosion kam. Zudem stellte er Spaltkorrosion an Oberflächenunregelmäßigkeiten, entstanden durch Fabrikation und Handhabung beim Einlegieren, fest. Es wurde ein Zusammenhang zwischen dem dort vorgefundenem Biofilm und den Korrosionserscheinungen diskutiert.

#### **5.4. Klinische Schlussfolgerung**

Festzuhalten ist, dass die verwendeten Materialien für den klinischen Einsatz als geeignet erscheinen. Zwar konnte eine Nickelionenabgabe sowohl von den Drähten als auch von den Bändern und Brackets nachgewiesen werden, jedoch waren die abgegebenen Mengen äußerst gering. Die *in-vitro* ermittelten Werte für Nickelionen lagen unterhalb der Mengen, welche täglich mit der Nahrung aufgenommen werden. Auch im Rasterelektronenmikroskop zeigten sich nach dreiwöchiger Versuchsdauer nur vereinzelt geringe Korrosionsspuren.

Die in der vorliegenden Studie durchgeführten Versuche bestätigten die Messwerte früherer *in-vitro*-Untersuchungen [Arndt et al. 2005; Brück, 2007], lagen jedoch leicht unter diesen. Die Messwerte unterschieden sich hingegen stärker von den *in-vivo* ermittelten Ergebnissen. Es zeigte sich, dass *in-vitro*- und *in-vivo*-Untersuchungen durchaus vergleichbar sein können. Im Vergleich mit der *in-vivo*-Studie von *Petoumenou* [2006] zeigte sich, dass die Größenordnung der Werte nicht übereinstimmte. Jedoch konnte als Parallele für beide Studien beobachtet werden, dass es zu einem Ansteigen der Nickelionenkonzentration direkt nach Insertion kam. Die Unterschiede in der Größenordnung konnten verschiedene Ursachen haben. Zum einen unterschieden sich die gesammelten Speichelmengen. *In-vivo* wurden bei *Petoumenou* [2006] 2 ml untersucht, wohingegen bei der vorliegenden Studie 250 ml Kunstspeichel eingesetzt wurde. Zum anderen unterschied sich auch die Zeitdauer in welcher der Speichel gesammelt wurde. Während bei *Petoumenou* der Speichel über eine Zeitdauer von 5 Minuten gesammelt wurde, wurde *in-vitro* eine konstante Menge von 250 ml über 7 Tage verwendet. Durch den ständigen Speichelfluss und das Verschlucken des Speichels ist es *in-vivo* lediglich möglich, die momentane Nickelkonzentration im Speichel zu ermitteln. Das Sammeln von Speichel in großen Mengen sowie über lange Zeiträume ist nicht möglich. Nicht zuletzt

war zu bedenken, dass die Nickelwerte der Nullreihe bei *Petoumenou* über denen des *in-vitro*-Versuches lagen, was die höhere Folgewerte bedingen könnte.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die verwendeten Materialien als unbedenklich gelten, da nur geringe Korrosionsspuren und Nickelionenabgabewerte gefunden wurden. Bei Patienten mit nachgewiesener Nickelallergie sollte jedoch auf eine andere Legierung ausgewichen werden. Um die Frage der Biokompatibilität endgültig klären zu können, ist eine *in-vitro*-Studie nicht ausreichend. Dafür ist eine randomisierte klinische Studie erforderlich.

## 6. Zusammenfassung

Heute stellen sich dem kieferorthopädischen Behandler eine Vielzahl verschiedener Legierungen zur Auswahl. Im Hinblick auf die Biokompatibilität gelten insbesondere die nickelhaltigen Materialien als bedenklich. Die steigende Prävalenz von Nickelallergien lassen Materialuntersuchungen zunehmend wichtiger werden. Es wurden bereits Studien über die Nickelionenabgabe durchgeführt, die untereinander oft nur schwer vergleichbar sind. Die vorliegende Studie sollte daher die klinische Situation simulieren, um die Ergebnisse mit *in-vivo*-Ergebnissen vergleichen zu können. Der Schwerpunkt dieser Untersuchung lag auf der Ermittlung der Nickelionenabgabe. Zudem sollte die Oberflächenbeschaffenheit der Materialien vor und nach Immersion auf Korrosion hin untersucht werden.

Zehn vollständige kieferorthopädische Multibandapparaturen wurden im modifizierten Kunstspeichel nach *Fusayama et al.* [1963] auf Nickelionen hin untersucht. Pro Versuch kamen 20 Brackets (0.46 x 0.51mm<sup>2</sup> Slot (0.018" x 0.020"), Ormco), vier Bänder (Ormco) sowie zwei NiTi-Drähte des Typs EuroArch (016 Optoterm, ODS) zum Einsatz. Zur Prüfung der Korrosionsbeständigkeit führte man den dynamischen Immersionstest durch. Dazu wurden zunächst nur die Brackets und Bänder sieben Tage bei 37 °C belassen. Anschließend verlief die Versuchsdurchführung für je fünf Apparaturen unterschiedlich. Für jeden Versuch wurde frischer Kunstspeichel verwendet. Bei einer Versuchsgruppe wurde der Draht bei 37 °C sieben Tage belassen und danach bei thermisch-mechanischer Wechsellast für die gleiche Zeitdauer. Die Materialien der anderen Versuchsgruppe blieben mit Draht für sieben Tage bei thermischer Wechsellast im Kunstspeichel. Die Probenentnahmen nach jeweils sieben Tagen dienten der Analyse im Massenspektrometer. Neben Nickel wurden auch die Werte für Aluminium, Eisen, Kobalt, Chrom, Kupfer und Mangan miterfasst. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen wurden vom Ausgangsmaterial sowie nach Versuchsabschluss gemacht.

Die massenspektrometrischen Ergebnisse zeigten, dass Chrom (5 bis 54 µg/l), Kobalt (1 bis 6 µg/l), Eisen (154 bis 1142 µg/l) und Nickel im Kunstspeichel zu finden waren. Die Werte für alle Elemente lagen unter den täglich mit der Nahrung aufgenommenen Werten. Es gab keine signifikante Erhöhung von Aluminium, Kupfer und Mangan. Die Ergebnisse für Nickel zeigten, dass Brackets und Bänder alleine eine geringe Menge Ni-

ckel abgeben. Durch Hinzufügen des Drahtes erhöhte sich die Nickelionenabgabe erneut. Die Versuche bei thermischer und thermisch-mechanischer Belastung verursachten eine deutliche Erhöhung der Werte. Dass die thermisch-mechanische Belastung die Nickelabgabe im Vergleich zur rein thermischen Belastung erhöht, konnte statistisch nicht bestätigt werden. Grundsätzlich kam es bei allen Versuchsteilen zu Nickelionenabgabe in einer Größenordnung von 1 bis 12 µg/l. Die Ergebnisse lagen unter der täglich mit der Nahrung aufgenommenen Menge. Rasterelektronenmikroskopisch ließen sich nur vereinzelte geringe Korrosionsspuren finden.

Da es sich bei dieser Studie um eine *in-vitro*-Untersuchung handelte, ist eine Aussage zur Biokompatibilität nur im Vergleich mit einer *in-vivo*-Studie möglich. Grundsätzlich ist von der Biokompatibilität des untersuchten Materials auszugehen. Ist bereits eine Nickelallergie vorhanden, sollte dennoch auf die Verwendung nickelhaltiger Legierungen verzichtet werden.

## 7. Literaturverzeichnis

Ağaoğlu G, Arun T, İzgü B, Yarat A. Nickel and chromium levels in the saliva and serum of patients with fixed orthodontic appliances. *Angle Orthod* 2001; 71: 375-379

Al-Waheidi EM. Allergische Reaktionen gegenüber nickelhaltigen kieferorthopädischen Drähten - ein Fallbericht. *Die Quintessenz* 1995; 46: 1053-1056

Andreasen GF, Hilleman TB. An evaluation of 55 cobalt substituted Nitinol wire for use in orthodontics. *J Am Dent Assoc* 1971; 82: 1373-1375

Andreasen GF, Morrow RE. Laboratory and clinical analysis of nitinol wire. *Am J Orthod* 1978; 73: 142-151

Andreasen GF. Treatment advantages using nitinol instead of 18-8 stainless steel wire with the edgewise bracket. *Quint Int* 1980; 4: 43-51

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

Arikan A. Effects of nickel-chrome dental alloys used in dentistry on saliva and serum nickel levels, peripheral T-lymphocytes and some other blood parameters. *J Oral Rehab* 1992; 19: 343-352

Bachmann J. Neue therapeutische Möglichkeiten in der Kieferorthopädie bei Patienten mit Nickelallergie. *Fortschr Kieferorthop* 1987; 48: 492-503

Barceloux DG. Nickel. *J Clin Toxicol* 1999; 37: 239-258

Barrett R, Bishara S, Quinn J. Biodegradation of orthodontic appliances. Part I. Biodegradation of nickel and chromium in vitro. *Am J Orthod Dentofac Orthop* 1993; 103: 8-14

Basketter D, Dooms-Goossens A, Karlberg AT, Lepoittevin JP. The chemistry of contact allergy: why is a molecule allergenic? *Contact Dermatitis* 1995; 32: 65-73

Bass JK, Fine H, Cisneros GJ. Nickel hypersensitivity in the orthodontic patient. *Am J Orthod Dentofac Orthop* 1993; 103: 280-285

Baumgart F, Jorde J, Reiß HG. Memory-Legierungen-Eigenschaften, phänomenologische Theorie und Anwendungen. *Tech Mitt Krupp Forsch Ber* 1976; 34: 1-16

Bensmann G, Baumgart F, Hartwig J, Haasters J. Untersuchungen der Memory-Legierung Nickel-Titan und Überlegungen zu ihrer Anwendung im Bereich der Medizin. *Tech Mitt Krupp Ber* 1979; 37: 21-34

Bensmann G, Baumgart F, Hartwig J, Haasters J. Anwendungen des Memory-Effektes in der Medizin. *Metall* 1981; 35: 312-318

Bergmann W. Korrosionsverhalten. In: Bergmann W, Hrsg. *Werkstofftechnik-Teil 1: Grundlagen*. München-Wien: Hanser-Verlag, 2000: 203-238

Black J. *Biological Performance of Materials: Fundamentals of Biocompatibility*. New York, NY: Marcel Decker; 1999: 28-44

Bourauel C, Drescher D. Elastizitätsparameter pseudoelastischer Nickel-Titan-Bögen. Posterpräsentation auf der Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kieferorthopädie, Rostock, 1997

Bourauel C, Fries T, Drescher D, Plietsch R. Surface roughness of orthodontic wires via atomic force microscopy, laser specular reflectance, and profilometry. *Eur J Orthod* 1998; 20: 79-92

Brantley WA, Iiyima M, Grentzer TH. Temperature-modulated DSC provides new insight about nickel-titanium wire transformations. *Am J Orthod Dentofac Orthop* 2003; 124: 387-394

Brück A. Statische und dynamische Immersionstests an kieferorthopädischen Drähten und NiTi-Schichtverbunden. *Med Diss, Universität Bonn*, 2007

Brune D. Metal release from dental biomaterials. *Biomaterials* 1986; 7: 163-175

Buehler WJ, Gilfrich JV, Wiley RC. Effect of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition of NiTi. *J Appl Physics* 1963; 34: 1475-1477

Burrows D. Is systemic nickel important? *J Am Acad Dermatol* 1992; 26: 632-635

Castlemann LS, Motzkin SM, Alicardi FR, Bonawit VL. Biocompatibility of nitinol as an implant material. *J Biomed Mater Res* 1976; 10: 695-731

Castlemann LS, Motzkin SM. The biocompatibility of nitinol. In: Williams DF, Hrsg. *Biocompatibility of clinical implant materials*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1981: 129-154

Clinard K, von Fraunhofer JA, Kufnec MM. The corrosion susceptibility of modern orthodontic spring wires. *J Dent Res* 1981; 60: 682

Daems J, Celis JP, Willems G. Morphological characterization of as-received and in vivo orthodontic stainless steel archwires. *Eur J Orthod* 2009; 31: 260-265

DIN/ISO-Norm 10271. Dental metallic materials - Corrosion test methods. Technical Committee ISO TC 106/SC2/WG 12. Genève: Beuth-Verlag 2001

DIN EN 1641. Dentistry - Medical devices for dentistry - Materials; German version EN 1641: 2004

Drescher D, Bourauel C, Thier M. Materialtechnische Besonderheiten orthodontischer Nickel-Titan-Drähte. Fortschr Kieferorthop 1990; 51: 320-326

Drescher D, Bourauel C, Sonnenborn W, Schmuth G. Dauerbruchfestigkeit orthodontischer Nickel-Titan-Drähte. Schweiz Monatsschr Zahnmed 1994; 104: 578-584

Dunlap CL, Vicent SK, Barker BF. Allergic reaction to orthodontic wire: report of case. JADA 1989; 118: 449-450

Edie JW, Andreasen GF, Zaytoun MP. Surface Corrosion of Nitinol and Stainless Steel Under Clinical Conditions. Angle Orthod 1981; 51: 319-325

Eichner K, Kappert H. Korrosion. In: Eichner K, Kappert H, Hrsg. Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung - Grundlagen und ihre Verarbeitung Bd 1. Stuttgart - New York: Thieme Verlag, 2000: 37-84

Eliades T. Passive film growth on titanium alloy: physico-chemical and biologic considerations. Int J Oral Maxillofac Implants 1997; 12: 621-627

Eliades T, Trapalis C, Eliades G, Katsavrias E. Salivary metal levels of orthodontic patients: a novel methodological and analytical approach. Eur J Orthod 2003; 25: 103-106

Eliades T, Pratsinis H, Kletsas D, Eliades G, Makou M. Characterization and cytotoxicity of ions released from stainless steel and nickel-titanium orthodontic alloys. Am J Orthod Dentofac Orthop 2004; 125: 24-29

Es-Souni M, Fischer-Brandies H, Es-Souni M. In-vitro-Bioverträglichkeit von Elgiloy®, einer Kobaltbasislegierung im Vergleich zu zwei Titanlegierungen. J Orofac Orthop 2003; 64: 16-26

Es-Souni M, Es-Souni M, Fischer-Brandies H. Assessing the biocompatibility of NiTi shape memory alloys used for medical applications. *Anal Bioanal Chem* 2005; 381: 557-567

Estlander T, Kanerva O, Tupasela H, Keskinen H, Jolanki R. Immediate and delayed allergy to nickel with contact urticaria, rhinitis, asthma and contact dermatitis. *Clin Exp Allergy* 1993; 23: 306-310

Fischer T. Occupational nickel dermatitis. In: Maibach HI, Menné, Hrsg. *Nickel and the Skin: Immunology and Toxicology*. Boca Raton, Florida, CRC Press: 1989: 117-132

Fontana MG. *Corrosion Engineering*. New York, NY: McGraw-Hill; 1986: 236

Fries T, Bourauel C, Drescher D, Plietsch R. Surface structure and roughness of Nickel-Titanium wires. *Anal Bioanal Chem* 1995; 353: 427-432

Fusayama T, Katayori T, Nomoto S. Corrosion of gold and amalgam placed in contact with each other. *J Dent Res* 1963; 42: 1183-1197

Geis-Gerstorfer J, Weber H. Der Einfluss von Kaliumrhodanid auf das Korrosionsverhalten edelmetallfreier Dentallegierungen. *Dtsch Zahnärztl Z* 1985; 40: 87-91

Geis-Gerstorfer J. In vitro corrosion measurements of dental alloys. *J Dent* 1994; 22: 247-251

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

Grandjean P, Nielson GD, Anderson O. Human nickel exposure and chemobiokinetics. In: Maibach HE, Menné T, Hrsg. *Nickel and the Skin: Immunology And Toxicology*. Boca Raton, Florida 1989: CRC Press: 9-35

Greppi AL, Smith DC, Woodside DG. Nickel hypersensitivity reactions in orthodontic patients. A literature review. Univ Tor Dent J 1989; 3: 11-14

Grimsdottir MR, Gjerdet NR, Hensten-Pettersen A. Composition and in vitro corrosion of orthodontic appliances. Am J Orthod Dentofac Orthop 1992; 101: 525-532

Grimsdottir MR, Hensten-Pettersen A. Surface analysis of nickel-titanium archwire used in vivo. Dent Mater 1997; 13: 63-67

Hellwig E, Klimek J, Attin T. Ätiologie, Histologie und Epidemiologie der Karies und anderer Zahnhartsubstanzdefekte. In: Hellwig E, Klimek J, Attin T, Hrsg. Einführung in die Zahnerhaltung. München- Jena: Urban & Fischer Verlag, 2002: 13-61

Hensten-Pettersen A, Jacobson N. Nickel corrosion of non-precious casting alloys and the cytotoxic effect of nickel in vitro. J Bioeng 1978; 2: 419-425

Hensten-Pettersen A. Nickel allergy and dental treatment procedures. In: Maibach HE, Menné T, Hrsg. Nickel and the Skin: Immunology and Toxicology. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1989: 195-205

Hensten-Pettersen A, Jacobsen N, Grimsdottir MR. Allergic reactions and safety concerns. In: Brantley WA, Eliades T, Hrsg. Orthodontic Materials: Scientific and clinical aspects. Stuttgart: Thieme, 2000: 287-299

Hermann D. Biokompatibilität dentaler Legierungen. Dtsch Zahnärztl Z 1985; 40: 261-265

Hornbogen E. Legierungen mit Formgedächtnis - Neue Werkstoffe für die Technik der Zukunft? Metall 1987; 41: 488-493

Hornbogen E. Metallkundliche Grundlagen. In: Stöckel D, Hrsg. Legierungen mit Formgedächtnis. Böblingen: Expert-Verlag 1988: 1-30

Huang TH, Yen CC, Kao CT. Comparison of ion release from new and recycled orthodontic brackets. *Am J Orthod Dentofac Orthop* 2001; 120: 68-75

Huang HH, Chiu YH, Lee TH, Wu SC, Yang HW, Su KH, Hsu CC. Ion release from NiTi orthodontic wires in artificial saliva with various acidities. *Biomaterials* 2003; 20: 3585-3592

Huang TH, Ding SJ, Min Y, Kao CT. Metal ion release from new and recycled stainless steel brackets. *Eur J Orthod* 2004; 26: 171-177

Hunt NP, Cunningham SJ, Golden CG, Sheriff M. An investigation into the effects of polishing on surface hardness and corrosion of orthodontic archwires. *Angle Orthod* 1999; 69: 433-440

Iijima M, Endo K, Yuasa T, Ohno H, Hayashi K, Kakizaki M, Mizoguchi I. Galvanic corrosion behavior of orthodontic archwire alloys coupled to bracket alloys. *Angle Orthod* 2006; 76: 705-711

Jacobsen N, Hensten-Pettersen A. Occupational health problems and adverse patient reactions in orthodontics. *Eur J Orthod* 1989; 11: 254-264

Janson GR, Dainesi EA, Consolaro A, Woodside DG, de Freitas MR. Nickel hypersensitivity reaction before, during and after orthodontic therapy. *Am J Orthod Dentofac Orthop* 1998; 113: 655-660

Jia W, Beatty MV, Reinhardt RS, Petro TM, Cohen DM, Maze CR, Strom EA, Hoffman M. Nickel release from orthodontic arch wires and cellular immune response to various nickel concentrations. *J Biomed Mater Res* 1999; 48: 488-495

Kahl-Nieke B. Begriffe und Definitionen. In: Kahl-Nieke B, Hrsg. *Einführung in die Kieferorthopädie*. München-Jena: Urban & Fischer Verlag, 2001: 3-5

Kaesche H. Die Spannungsrißkorrosion. In: Kaesche H, Hrsg. Die Korrosion der Metalle. Berlin: Springer-Verlag, 1990: 387-500

Kalimo K, Mattila L, Kautiainen H. Nickel allergy and orthodontic treatment. J Eur Acad Dermatol Venerol 2004; 18: 543-545

Kalk WW, Vissink A, Spijkervet FKL, Kallenberg CGM, Nieuw Amerongen AV. Sialometry and sialochemistry: diagnostic tools for Sjögren's syndrome. Ann Rheum Dis 2001; 60: 1110-1116

Kaneko T, Hattori M, Hasegawa K, Yoshinari M, Kawada E, Oda Y. Influence of finishing on the electrochemical properties of dental alloys. Bull Tokyo Dent Coll 2000; 41: 49-57

Kappert HF, Jonas I, Liebermann M, Rakosi T. Korrosionsverhalten verschiedener orthodontischer Drähte. Fortschr Kieferorthop 1988; 49: 358-367

Kappert HF. Metallegierungen in der Zahnheilkunde. Zahnärztl Mitt 1992; 7: 46-54

Kappert HF, Fitjer LC. Kieferorthopädische Werkstoffe – Biokompatibilität der kieferorthopädischen Materialien. In: Diedrich P, Hrsg. Praxis der Zahnheilkunde Bd 12. Kieferorthopädie 3 – Interdisziplinäre Aufgaben. München – Jena: Urban & Fischer-Verlage, 2002, 4. Auflage: 249-253, 255-258, 260

Kerosuo H, Moe G, Kleven E. In vitro release of nickel and chromium from different types of simulated orthodontic appliances. Angle Orthod 1995; 65: 111-116

Kerosuo H, Kullaa A, Kerosuo E, Kanerva L, Hensten-Pettersen A. Nickel allergy in adolescents in relation to orthodontic treatment and piercing of ears. Am J Orthod Dentofac Orthop 1996; 109: 148-154

Kerosuo H, Moe G, Hensten-Pettersen A. Salivary nickel and chromium in subjects with different types of fixed orthodontic appliances. *Am J Orthod Dentofac Orthop* 1997; 111: 595-598

Kim H, Johnson JW. Corrosion of stainless steel, nickel-titanium, coated nickel-titanium, and titanium orthodontic wires. *Angle Orthod* 1999; 69: 39-44

Kislyuk M. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung klinisch eingesetzter Nickel-Titan-Drähte auf Korrosion. *Med Diss Universität Bonn*, 2005

Klötzer WT. Metalle und Legierungen – Korrosion, Toxikologie, sensibilisierende Wirkung (Teil 1). *Zahnärztl Welt* 1991; 100: 300-304

Kocadereli I, Ataç A, Kale S, Özer D. Salivary nickel and chromium in patients with fixed orthodontic appliances. *Angle Orthod* 2000; 70: 431-434

Laing P, Ferguson AB, Hodge ES. Tissue reaction in rabbit muscle exposed to metallic implants. *J Biomed Mater Res* 1967; 22: 135-150

Luft SI. Materialtechnische Untersuchungen an selbstligierenden und konventionellen Brackets. *Med Diss Universität Bonn*, 2008

Magnusson B, Bergman M, Bergman B, Sørenmark R. Nickel allergy and nickel-containing dental alloys. *Scand J Dent Res* 1982; 90: 89-94

Marxkors R, Meiners H. Verhalten metallischer Werkstoffe im Munde. In: Marxkors R, Meiners H, Hrsg. *Taschenbuch der zahnärztlichen Werkstoffkunde*. Köln-München: Deutscher Zahnärzte-Verlag, 2000: 230-255

Marzec Z. Alimentary chromium, nickel and selenium intake of adults in Poland estimated by analysis and calculations using the duplicate portion technique. *Nahrung/Food* 2004; 48: 47-52

Matos de Souza R, Macedo de Menezes L. Nickel, chromium and iron levels in the saliva of patients with simulated fixed orthodontic appliances. *Angle Orthod* 2008; 78: 345-350

Meyer JM, Nally JN. Influence of artificial salivas on the corrosion of dental alloys. *J Dent Res* 1975; 54: 678

Mitchell EW. The biokompability of metals in dentistry. *CDA J* 1984; 12: 17-19

Miura F, Mogi M, Ohura Y, Hamanaka H. The super-elastic property of the Japanese NiTi alloy wire for use in orthodontics. *Am J Orthod Dentofac Orthop* 1986; 90: 1-10

Mockers O, Deroze D, Camps J. Cytotoxicity of orthodontic bands, brackets and archwires in vitro. *Dent Mater* 2002; 18: 311-317

Mueller HJ, Hirthe RW. Electrochemical characterization and immersion corrosion of a consolidated silver dental biomaterial. *Biomaterials* 2001; 19: 2635-2646.

Neumann P, Bourauel C, Jäger A. Corrosion and permanent fracture resistance of coated and conventional orthodontic wires. *J Mat Sci Mat Med* 2002; 13: 141-147

Nielsen NH, Klaschker F. Teststudien an der Mundschleimhaut bei Ekzemallergikern. *Dtsch Zahn Mund Kieferheilkd* 1971; 57: 201-218

Noël L, Leblanc JC, Guerin T. Determination of several elements in duplicate meals from catering establishments using closed vessel microwave digestion with inductively coupled plasma mass spectrometry detection: Estimation of daily dietary intake. *Food Addit Cantom* 2003; 20, 44-56

Palaghias G. Oral corrosion and corrosion inhibition processes. *Swed Dent J* 1985; 30: 39-65

Park HY, Shearer TR. In vitro release of nickel and chromium from simulated orthodontic appliances. *Am J Orthod* 1983; 84: 156-159

Peltonen L. Nickel sensitivity in the general population. *Contact dermatitis* 1979; 5: 27-33

Petoumenou E. Analyse der Nickelionen-Konzentration im Speichel kieferorthopädisch behandelter Patienten. *Med Diss Universität Bonn*, 2006

Petoumenou E, Arndt M, Keilig L, Reimann S, Hoederath H, Eliades T, Jäger A, Bourauel C. Nickel concentration in the saliva of patients with nickel titanium orthodontic appliances. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 2009; 135: 59-65.

Pfeiffer P, Schwickerath H. Löslichkeit von Dentallegierungen im Speichel. *Dtsch zahnärztl Z* 1990; 45: 492-494

Putters JLM, Sukul K, de Zeew GR, Bijma A, Besselink PA. Comparative cell culture effects of shape memory metal (Nitinol), nickel and titanium: A biocompatibility estimation. *Eur Surg Res* 1992; 24: 378-382

Ryhänen J, Niemi E, Serlo W, Niemela E, Sandvik P, Oerun H, Salo T. Biocompatibility of nickel-titanium shape memory metal and its corrosion behavior in human cell cultures. *J Biomed Mater Res* 1997; 35: 451-457

Sakar NK, Schwaninger B. The in vivo corrosion of Nitinol wire. *J Dent Res* 1980; 59: 528

Sakar NK, Redmond W, Schwaninger B, Goldberg AJ. The chloride corrosion behaviour of four orthodontic wires. *J Oral Rehabil* 1983; 10: 121-128

Sanders JO, Sanders AE, More R, Ashman RB. A preliminary investigation of shape memory alloys in surgical correction of scoliosis. *Spine* 1993; 18: 1640-1646

Schatt W, Worch H. Korrosion. In: Schatt W, Worch H, Hrsg. Werkstoffwissenschaft. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2003: 303-358

Schmuth GPF, Vardimon AD. Kieferorthopädie. Stuttgart - New York: Thieme, 1994: 212-231, 301-336

Schroeder HA, Balassa JJ, Tipton JH. Abnormal trace metals in man – nickel. J Chron Dis 1962; 15: 51-65

Schröter W, Lautenschläger KH, Wanninger A. Taschenbuch der Chemie. Frankfurt a. M.: Deutsch, 2005: 321-400

Schuster G, Reichle R, Bauer RR, Schopf PM. Allergien durch orthodontische Legeriungen. Häufigkeit und Auswirkungen auf die Behandlung. J Orofac Orthop 2004; 65: 48-59

Schwindling FP. Werkstoffkunde. In: Schwindling FP, Hrsg. Theorie und Praxis der Segmentbogentechnik nach Burstone. Merzig: Heinz-Druck, 1991: 66-80

Segner D. Die Auswahl der richtigen Drahtlegierung in Abhängigkeit von der Behandlungsaufgabe. Kieferorthopädie 1997; 11: 89-96

Singh DP, Sehgal V, Pradhan KL, Chandna A, Gupta R. Estimation of nickel and chromium in saliva of patients with fixed orthodontic appliances. World J Orthod 2008; 9: 196-202.

Söremark R. Some biological effects caused by prothetic materials. Swed Dent J 1979; 3: 1-7

Speckhardt H, Gugau M. Korrosion und Korrosionsschutz von Metallen. In: Dubbel, Taschenbuch für den Maschinenbau. Berlin: Springer-Verlag, 2005: E99-E107

Staffolani M, Damiani F, Lilli C, Guerra M, Staffolani NJ, Belcastro S, Locci P. Ion release from orthodontic appliances. *J Dent* 1999; 27: 449-454

Stöckel D. Formgedächtnislegierungen. In: Stöckel D, Hrsg. Legierungen mit Formgedächtnis. Böblingen: Expert, 1988: 31-63

Sundermann FWJr. A review of the metabolism and toxicology of nickel. *Ann Clin Lab Sci* 1977; 7: 377-398

Tauzenberger P, Stöckel D. Anwendung von Formgedächtnis-Legierungen in der Technik. *Z wirtsch Fertigung* 1986; 81: 703-708

Thull R. Titan in der Zahnheilkunde – Grundlagen. *Zahnärztl Mitt* 1992; 7: 40-45

Toms A P. The corrosion of orthodontic wire. *Eur J Orthod* 1988; 10: 87-97

Trombelli L, Virgili A, Corazza M, Lucci R. Systemic contact dermatitis from an orthodontic appliance. *Contact Dermatitis* 1992; 27: 259-260

Vicentini B, Rondelli G, Cigada A, Turisini G. Corrosion behaviour of a nickel-titanium alloy. *Proc Int Symposium Shape Memory Alloys Guillin* 1986: 447-454, China

Wataha JC, Schmalz G. Dentallegierungen. In: Schmalz G, Arenholt D, Arenholt Bindslev D, Pallesen U, Hrsg. Biokompatibilität zahnärztlicher Werkstoffe. München: Elsevier, 2004: 212-246

Weber H. Zum Korrosionsverhalten dentaler Legierungen. *Dtsch Zahnärztl Z* 1985; 40: 254-260

Wever DJ, Veldhuizen AG, Sanders MM, Shakenraad M, van Horn JR. Cytotoxicity, allergic and genotoxic activity of a nickel-titanium alloy. *Biomaterials* 1997; 18: 115-120

Wichelhaus A, Culum T, Sander FG. Untersuchungen zur Oberflächensetzungen kieferorthopädischer Legierungen unter Berücksichtigung des Nickelanteils. Inf Orthod Kieferorthop 1997; 29: 51-69

Widu F, Drescher D, Junker R, Bourauel C. Corrosion and biocompatibility of orthodontic wires. J Mater Sci Mater Med 1999; 10: 275-281

Witt E, Timper W. Experimentelle Untersuchungen über Schluckdauer und Schlückhäufigkeit bei Kindern und Erwachsenen mit verschiedenen Anomalien. Fortschr Kieferorthop 1974; 35: 306-322

Xue M, Jia W. Applications of a NiTi shape memory alloy to medicine and dentistry. Proc Int Symposium Shape Memory Alloys Guillin 1986: 411-415, China

Yanaru K, Yamaguchi K, Kakigawa H, Kozono Y. Temperature- and deflection dependencies of orthodontic force with Ni-Ti wires. Dent Mater J 2003; 22: 146-159

Yonekura Y, Endo K, Iijima M, Ohno H, Mizoguchi I. In vitro corrosion characteristics of commercially available orthodontic wires. Dent Mater J 2004; 23: 197-202

Zang X, Liu G, Yuen J, Zao Q, Yi L, Hu Z, Zhou S, Huo J. A Study of shape memory alloy for medicine. Proc Int Symposium Shape Memory Alloys Guillin 1986: 416-420, China