

Aus der  
Universitätsklinik für Thorax-, Herz- und Gefäßchirurgie Tübingen

**In-vitro-Studie zur galvanischen Korrosion von Titan in  
Abhängigkeit des pH-Wertes, der Fluoridkonzentration sowie  
dem Einfluss des Bürstens.**

**Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Zahnheilkunde**

**der Medizinischen Fakultät  
der Eberhard Karls Universität  
zu Tübingen**

**vorgelegt von**

**Becker, Julia Katharina**

**2020**

Dekan: Professor Dr. B. J. Pichler

1. Berichterstatter: Professor Dr. J. Geis-Gerstorfer

2. Berichterstatter: Professor Dr. T. Schott

Tag der Disputation: 29.06.2020

Meiner lieben Familie gewidmet

**Inhaltsverzeichnis**

<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>II</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>VII</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>X</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>XVI</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Literaturübersicht</b> .....	<b>5</b>
<b>2.1 Aufbau eines Implantatsystems</b> .....	<b>5</b>
<b>2.2 Der Werkstoff Titan</b> .....	<b>6</b>
<b>2.3 Biokompatibilität</b> .....	<b>8</b>
<b>2.4 Korrosion</b> .....	<b>8</b>
2.4.1 Grundlagen der Korrosion .....	9
2.4.1.1 Chemische Korrosion .....	9
2.4.1.2 Elektrochemische Korrosion .....	9
2.4.1.3 Folgen von oraler Korrosion .....	11
2.4.2 Korrosionsformen .....	12
2.4.2.1 Gleichmäßige Oberflächenkorrosion .....	12
2.4.2.2 Lokale Korrosion .....	12
2.4.2.2.1 Galvanische Korrosion (Kontaktkorrosion) .....	12
2.4.2.2.2 Spaltkorrosion .....	14
2.4.2.2.3 Lochfraßkorrosion .....	14
2.4.2.2.4 Reibkorrosion .....	15
<b>2.5 Passivität</b> .....	<b>15</b>
<b>2.6 Fluoride in der Zahnheilkunde</b> .....	<b>17</b>
<b>2.7 Studien zu ähnlichen Fragestellungen</b> .....	<b>18</b>
<b>2.8 Zielsetzung der Arbeit</b> .....	<b>22</b>
<b>3 Material und Methode</b> .....	<b>24</b>
<b>3.1 Material</b> .....	<b>24</b>
3.1.1 Prüfkörper .....	24
3.1.1.1 Vorbereiten der Proben für die galvanischen Messungen .....	25
3.1.2 Elektrolytherstellung .....	26
3.1.2.1 Elektrolyt ohne F <sup>-</sup> .....	26
3.1.2.2 Elektrolyt mit 1400 ppm F <sup>-</sup> .....	26
<b>3.2 Methode</b> .....	<b>26</b>
3.2.1 Galvanische Messungen ohne Bürsten .....	28
3.2.1.1 Versuchsaufbau der galvanischen Messungen ohne Bürsten .....	28

3.2.1.2	Versuchsdurchführung der galvanischen Messungen ohne Bürsten .....	30
3.2.2	Galvanische Korrosionsmessungen mit Bürsten .....	30
3.2.2.1	Versuchsaufbau der galvanischen Messungen mit Bürstintervall.....	30
3.2.2.2	Vorversuche der galvanischen Messungen mit Bürsten.....	33
3.2.2.3	Versuchsdurchführung der galvanischen Messungen mit Bürsten.....	35
3.2.3	Galvanische Messkurven .....	36
3.2.4	Auswertung des Masseverlusts.....	37
3.2.4.1	Spektrometrische Analyse des in Lösung gegangenen Titans .....	38
3.2.4.2	Bestimmung des Masseverlusts mittels Faradayschem Gesetz.....	39
3.2.5	Optische Bewertung.....	39
3.2.5.1	Makroskopische Bewertung .....	40
3.2.5.2	Mikroskopische Bewertung .....	40
3.2.6	REM und EDX.....	41
3.2.7	Statistische Auswertung .....	42
<b>4</b>	<b>Ergebnisse .....</b>	<b>43</b>
<b>4.1</b>	<b>Galvanische Korrosionsmessungen ohne Bürsten (6 h) .....</b>	<b>43</b>
4.1.1	Darstellung der galvanischen E-t-Messkurven .....	43
4.1.1.1	Darstellung der galv. E-t-Messkurven in Abhängigkeit des pH-Wertes ohne Fluorid – Übersicht .....	44
4.1.1.2	Darstellung der galv. E-t-Messkurven in Abhängigkeit des pH-Wertes mit Fluorid – Übersicht.....	45
4.1.1.3	Galvanische E-t-Kurven in Abhängigkeit des pH-Wertes – Gegenüberstellung mit und ohne Fluorid.....	48
4.1.1.4	Bestimmung der Potentialdifferenzen zu jeder Stunde.....	52
4.1.1.5	Bestimmung der Potentialdifferenzen Anfang/Ende für jeden pH-Wert von Tab. 5 und Tab. 6 .....	58
4.1.2	Darstellung der galvanischen i-t-Messkurven .....	59
4.1.2.1	Galvanische i-t-Messkurven in Abhängigkeit des pH-Wertes ohne Fluorid – Übersicht .....	59
4.1.2.2	Galvanische i-t-Messkurven in Abhängigkeit des pH-Wertes mit Fluorid – Übersicht.....	60
4.1.2.3	Auswertung: In Abhängigkeit des pH-Wertes mit und ohne Fluorid – Vergleich .....	61
4.1.2.4	Differenz der Stromdichtewerte Anfang - Ende.....	66
4.1.3	Zusammenfassung der Ergebnisse von 4.1 in Stichpunkten: .....	67
<b>4.2</b>	<b>Galvanische Korrosionsmessungen mit Bürsten.....</b>	<b>68</b>
4.2.1	Darstellung der E-t-Kurven am Bürstsimulator.....	68
4.2.1.1	E-t-Kurven in Abhängigkeit des pH-Wertes ohne Fluorid - Übersicht.....	68
4.2.1.2	E-t-Kurven in Abhängigkeit des pH-Wertes mit Fluorid - Übersicht .....	71

4.2.1.3	Galvanische E-t-Kurven in Abhängigkeit des pH-Wertes: Gegenüberstellung mit und ohne Fluorid.....	75
4.2.2	Auswertung der Potentialkurven.....	82
4.2.2.1	Berechnete Potentiale aus den beiden Bürstvorgängen.....	85
4.2.2.2	Bestimmung der Potentialdifferenzen Anfang/Ende für jeden pH-Wert von pH-Wert von Tab. 11 Tab. 12.....	87
4.2.3	Darstellung der i-t-Kurven am Bürstsimulator.....	88
4.2.3.1	I-t-Kurven in Abhängigkeit des pH-Wertes ohne Fluorid - Übersicht.....	88
4.2.3.2	I-t-Kurven in Abhängigkeit des pH-Wertes mit Fluorid - Übersicht.....	89
4.2.3.3	Vergleich der i-t-Kurven in Abhängigkeit des pH-Wertes ohne F <sup>-</sup> .....	90
4.2.3.4	Vergleich der i-t-Kurven in Abhängigkeit des pH-Wertes mit F <sup>-</sup> .....	93
4.2.3.5	Galvanische i-t-Kurven in Abhängigkeit des pH-Wertes - Gegenüberstellung mit und ohne Fluorid.....	95
4.2.3.6	Darstellung der Stromdichteänderungen während der Bürstzyklen.....	97
4.2.4	Zusammenfassung der Ergebnisse von 4.2 in Stichpunkten:.....	99
<b>4.3</b>	<b>Bestimmung des Massenverlusts.....</b>	<b>99</b>
4.3.1	Spektrometrische Analyse der Elektrolyte.....	100
4.3.1.1	Ionenabgabe von Titan in den Lösungen ohne Fluorid ohne Bürsten.....	100
4.3.1.2	Ionenabgabe von Titan in den Lösungen mit Fluorid ohne Bürsten.....	100
4.3.1.3	Ionenabgabe von Titan in den Lösungen ohne Fluorid mit Bürsten.....	101
4.3.1.4	Ionenabgabe von Titan in den Lösungen mit Fluorid mit Bürsten.....	101
4.3.2	Faradaysche Gesetze.....	103
<b>4.4</b>	<b>Fotodokumentation.....</b>	<b>107</b>
4.4.1	Galvanische Messung über 6 Stunden ohne Bürsten.....	108
4.4.1.1	Proben nach galvanischer Messung mit unterschiedlichen pH-Werten ohne Fluorid.....	108
4.4.1.2	Proben nach galv. Messung mit unterschiedlichen pH-Werten und 1400 ppm F <sup>-</sup> .....	110
4.4.1.3	Beobachtung während der galvanischen Messung über 6 Stunden.....	113
4.4.2	Galvanische Messung am Bürstsimulator.....	114
4.4.2.1	Galvanische Messung mit unterschiedlichen pH-Werten ohne Fluorid.....	114
4.4.2.2	Messreihe mit unterschiedlichen pH-Werten und 1400ppm Fluorid.....	115
4.4.2.3	Beobachtung während der galvanischen Messung am Bürstsimulator.....	118
<b>4.5</b>	<b>Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Titanproben.....</b>	<b>120</b>

4.5.1	REM-Aufnahmen von Ti (Referenz) .....	121
4.5.2	REM-Aufnahmen von Titan im Elektrolyten NaCl+F <sup>-</sup> am Bürstsimulator .....	122
4.5.3	REM-Aufnahmen von Titan im Elektrolyten pH5+F <sup>-</sup> am Bürstsimulator .....	124
4.5.4	REM-Aufnahmen von Titan im Elektrolyten pH4+F <sup>-</sup> am Bürstsimulator .....	125
4.5.5	REM-Aufnahmen von Titan im Elektrolyten pH3+F <sup>-</sup> am Bürstsimulator .....	127
4.5.6	REM-Aufnahmen von Titan im Elektrolyten pH2+F <sup>-</sup> am Bürstsimulator .....	129
4.5.7	REM-Aufnahmen von Titan im Elektrolyten pH4 am Bürstsimulator .....	130
4.5.8	REM-Aufnahmen pH4F.....	132
<b>4.6</b>	<b>Energiespezifische Röntgenspektroskopie der Titanproben.....</b>	<b>133</b>
<b>5</b>	<b>Diskussion .....</b>	<b>134</b>
<b>5.1</b>	<b>Bewertung der verwendeten Untersuchungsmethoden.....</b>	<b>134</b>
5.1.1	Verwendete Elektrolyte und pH-Werte .....	135
5.1.2	Elektrolyttemperatur .....	136
5.1.3	Verwendete Prüfkörper .....	137
5.1.4	Galvanische Messungen .....	138
5.1.5	Massenverlustbestimmung.....	138
5.1.5.1	Spektrometrische Analyse.....	139
5.1.6	Optische Betrachtung der Proben .....	140
5.1.7	Bürstsimulation.....	140
5.1.8	Anpressdruck .....	141
<b>5.2</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse .....</b>	<b>142</b>
5.2.1	Der Werkstoff.....	142
5.2.2	Diskussion der elektrochemischen Messungen .....	143
5.2.2.1	Galvanische Messung über 6 Stunden.....	143
5.2.2.1.1	Elektrochemische Messungen in fluoridfreiem Elektrolyten.....	143
5.2.2.1.2	Elektrochemische Messung in fluoridhaltigem Elektrolyten .....	144
5.2.2.2	Bürstsimulator.....	145
5.2.2.2.1	Elektrochemische Messung am Bürstsimulator im fluoridfreien Elektrolyten.....	145
5.2.2.2.2	Elektrochemische Messung am Bürstsimulator im fluoridhaltigen Elektrolyten .....	146
5.2.3	Diskussion der optischen Betrachtung .....	149
5.2.4	Diskussion REM.....	151
5.2.5	Diskussion Massenverlust.....	151
<b>6</b>	<b>Klinische Relevanz.....</b>	<b>153</b>
<b>6.1</b>	<b>Empfehlung für die Klinik.....</b>	<b>154</b>
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>155</b>

<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>157</b>
<b>9</b>	<b>Erklärung zum Eigenanteil .....</b>	<b>165</b>
<b>10</b>	<b>Danksagung .....</b>	<b>166</b>

### Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
3D	dreidimensional
A	Ampere
Abb.	Abbildung
aqua dest.	destilliertes Wasser
breakd. Pot.	Durchbruchspotential
cpTi	commercially pure Titanium
E	Potential
Ecorr	corrosion potential
EDX	energiedispersive Röntgenanalyse
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
F <sup>-</sup>	Fluorid
g	Gramm
h	Stunde
I	Stromdichte
K	Kelvin
k. A.	keine Angabe
KS	künstlicher Speichel
l	Liter
li	links
m	Milli; Meter; mol
M	molare Masse
MWT	Medizinische Werkstoffkunde und Technologie
n	Nano
OCP	open circuit potential
PC	Personal Computer
pH	pH-Wert
Pot. dyn.	Potentiodynamisch
Pot. stat.	Potentiostatisch
ppm	parts per million
Q	Ladungsmenge

re.....	rechts
REM.....	Rasterelektronenmikroskop
rpm.....	revolution per minute
SCE.....	Saturated Calomel Electrode
sec.....	Sekunde
T.....	Temperatur
t.....	Zeit
V.....	Volt
W.....	Watt
z.....	elektrochemische Wertigkeit des korrodierten Materials
ZP.....	Zähneputzen
ZRA.....	Zero Resistance Ammeter
μ.....	Mikro

### Elemente

C.....	Kohlenstoff
Co.....	Cobalt
Cr.....	Chrom
Fe.....	Eisen
H.....	Wasserstoff
N.....	Stickstoff
Na.....	Natrium
Ni.....	Nickel
O.....	Sauerstoff
Ti.....	Titan

### Chemische Verbindungen

C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH.....	Ethanol
FeTi <sub>3</sub> .....	Ilmenit
H <sup>+</sup> .....	Wasserstoffion
H <sub>2</sub> O.....	Wasser
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	Phosphorsäure

NaCl .....	Natriumchlorid
NaF .....	Natriumfluorid
OH <sup>-</sup> .....	Hydroxidion
SiC .....	Siliciumcarbid
SiO <sub>2</sub> .....	Siliciumdioxid
SiO <sub>2</sub> .....	Siliciumdioxid
TiO <sub>2</sub> .....	Titanoxid

### Verwendete Symbole

AE .....	Arbeitselektrode
Bürst1.....	erstes Bürstintervall
Bürst2.....	zweites Bürstintervall
e <sup>-</sup> .....	Elektron
E <sub>mixed</sub> .....	gemischtes Potential
E <sub>rest</sub> .....	Ruhepotential
GE.....	Gegenelektrode
M <sub>a</sub> /M <sub>b</sub> .....	Material A/B
Me .....	Metall
RE .....	Referenzelektrode
Ti-Bürst .....	Messreihe am Bürstsimulator im fluoridfreien Elektrolyten (Teil 2)
Ti-galv6h .....	galvanische Messung über 6 Stunden im fluoridfreien Elektrolyten (Teil 1)
TiF-Bürst .....	Messreihe am Bürstsimulator im fluoridhaltigen Elektrolyten (Teil 2)
TiF-galv6h .....	galvanische Messung über 6 Stunden im fluoridhaltigen Elektrolyten (Teil 1)

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Aufbau eines Implantatsystems .....	6
Abb. 2:	Galvanisches Halbelement.....	10
Abb. 3:	Korrosion und galvanische Korrosion zwischen zwei Metallen .....	13
Abb. 4:	Schema der Probenherstellung .....	25
Abb. 5:	Versuchsdesign.....	27
Abb. 6:	Versuchsaufbau der galvanischen Messungen .....	28
Abb. 7:	Versuchsaufbau mit Bürstsimulator.....	31
Abb. 8:	3 D-Druck .....	32
Abb. 9:	Beispielhafte Potential-Messung mit 2 Bürstzyklen .....	33
Abb. 10:	Beispielhafte Stromdichte-Messung mit 2 Bürstzyklen .....	34
Abb. 11:	Beispielhafte Potential-Messung mit 2 Bürstzyklen; geändertes Aufzeichnungsintervall.....	34
Abb. 12:	Beispielhafte Stromdichte-Messung mit 2 Bürstzyklus; geändertes Aufzeichnungsintervall.....	35
Abb. 13:	Graphische Darstellung der drei Messungen .....	36
Abb. 14:	Beispielhafte Potential-Messung; Messdauer 6 Stunden .....	37
Abb. 15:	Beispielhafte Stromdichte-Messung; Messdauer 6 Stunden .....	37
Abb. 16:	Titanprobe aus Zelle 1 nach der Messung .....	40
Abb. 17:	Potentialmessung: Vergleich der Versuchsreihen Ti-galv6h ohne NAF .....	44
Abb. 18:	Messkurven der Messreihe Ti4Fgalv6h.....	46
Abb. 19:	Potentialmessung: Vergleich der Versuchsreihen TiF-galv6h mit NaF.....	47
Abb. 20:	Potentialmessung: Vergleich der Mittelwerte TiF-galv6h mit NaF, dargestellt mit Standardabweichung.....	48
Abb. 21:	Potentialmessung: Vergleich TiK - TiKF .....	49
Abb. 22:	Potentialmessung: Vergleich Ti5 - Ti5F.....	49

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 23:	Potentialmessung: Vergleich Ti4 - Ti4F.....	50
Abb. 24:	Potentialmessung: Vergleich Ti3 - Ti3F.....	51
Abb. 25:	Potentialmessung: Vergleich Ti2 - Ti2F.....	51
Abb. 26:	Graphische Darstellung der Potentialdifferenzen zu Messbeginn.....	54
Abb. 27:	Graphische Darstellung der Potentialdifferenzen nach 1 h .....	54
Abb. 28:	Graphische Darstellung der Potentialdifferenzen nach 2 h .....	55
Abb. 29:	Graphische Darstellung der Potentialdifferenzen nach 3 h .....	55
Abb. 30:	Graphische Darstellung der Potentialdifferenzen nach 4 h .....	56
Abb. 31:	Graphische Darstellung der Potentialdifferenzen nach 5 h .....	56
Abb. 32:	Graphische Darstellung der Potentialdifferenzen nach 6 h .....	57
Abb. 33:	Einfluss von F <sup>-</sup> auf die Potentialdifferenz nach 6 h .....	57
Abb. 34:	Potentialänderung Anfang/Ende ohne Fluorid.....	58
Abb. 35:	Potentialänderung Anfang/Ende mit Fluorid.....	59
Abb. 36:	Galvanische i-t-Kurven Ti-galv6h ohne Fluorid; Vergleich.....	60
Abb. 37:	Galvanische i-t-Kurven Ti-galv6h mit Fluorid; Vergleich.....	61
Abb. 38:	Darstellung der Stromdichte zu jeder Stunde ohne Fluorid .....	62
Abb. 39:	Darstellung der Stromdichte zu jeder Stunde mit Fluorid .....	63
Abb. 40:	Auswertung der Stromdichte zu jeder Stunde TiK - TiKF .....	63
Abb. 41:	Auswertung der Stromdichte zu jeder Stunde Ti5 - Ti5F.....	64
Abb. 42:	Auswertung der Stromdichte zu jeder Stunde Ti4 - Ti4F.....	64
Abb. 43:	Auswertung der Stromdichte zu jeder Stunde Ti3 - Ti3F.....	65
Abb. 44:	Auswertung der Stromdichte zu jeder Stunde Ti2 - Ti2F.....	65
Abb. 45:	Differenz Stromdichte Anfang/Ende ohne F <sup>-</sup> .....	66
Abb. 46:	Differenz Stromdichte Anfang/End mit F <sup>-</sup> .....	66
Abb. 47:	E-t-Kurven mit Bürsten ohne Fluorid .....	69

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 48:	E-t-Kurven mit Bürsten ohne Fluorid: Messpunkte.....	69
Abb. 49:	E-t-Kurven mit Bürsten ohne Fluorid: Ausschnitt.....	71
Abb. 50:	E-t-Kurven mit Bürsten mit Fluorid .....	72
Abb. 51:	E-t-Kurven mit Bürsten mit Fluorid: Messpunkte .....	72
Abb. 52:	E-t-Kurven mit Bürsten mit Fluorid: Ausschnitt.....	75
Abb. 53:	Vollständige E-t-Kurven mit und ohne Fluorid in 0,9 % NaCl .....	76
Abb. 54:	Ausschnitt der E-t-Kurven über beide Bürstvorgänge in 0,9 % NaCl mit und ohne Fluorid.....	76
Abb. 55:	Vollständige E-t-Kurven mit und ohne Fluorid: pH 5 .....	77
Abb. 56:	Ausschnitt der E-t-Kurven über beide Bürstvorgänge: pH 5 mit und ohne Fluorid.....	77
Abb. 57:	Vollständige E-t-Kurven mit und ohne Fluorid: pH 4 .....	78
Abb. 58:	Ausschnitt der E-t-Kurven über beide Bürstvorgänge: pH 4 mit und ohne Fluorid.....	79
Abb. 59:	Vollständige E-t-Kurven mit und ohne Fluorid: pH 3 .....	80
Abb. 60:	Ausschnitt der E-t-Kurven über beide Bürstvorgänge: pH 3 mit und ohne Fluorid.....	80
Abb. 61:	Vollständige E-t-Kurven mit und ohne Fluorid: pH 2 .....	81
Abb. 62:	Ausschnitt der E-t-Kurven über beide Bürstvorgänge: pH 2 mit und ohne Fluorid.....	81
Abb. 63:	Galvanische Bürst-Messungen der Messreihe Ti2F-Bürst .....	82
Abb. 64:	Beispielhafte galvanische Messung mit charakteristischen Ablesepunkten .....	83
Abb. 65:	Ermittelte Potentialänderung der beiden Bürstvorgänge.....	86
Abb. 66:	Potentialdifferenz Anfang/Ende ohne Fluorid .....	87
Abb. 67:	Potentialdifferenz Anfang/Ende mit Fluorid .....	88
Abb. 68:	Stromdichtemessung: Ti-Bürst bei verschiedenen pH-Werten ohne Fluoridzugabe.....	89
Abb. 69:	Vergrößerter Ausschnitt der Abb. 68.....	89

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 70:	Stromdichtemessung: TiF-Bürst bei verschiedenen pH-Werten mit Fluoridzugabe .....	90
Abb. 71:	Beispielhafte i-t-Kurve mit charakteristischen Ablesepunkten .....	91
Abb. 72:	Auswertung der Stromdichte aus den galvanische i-t-Kurven: Vergleich der Versuchsreihen Ti-Bürst.....	92
Abb. 73:	Auswertung der Stromdichte aus den galvanische i-t-Kurven: Vergleich der Versuchsreihen TiF-Bürst.....	94
Abb. 74:	Vergleich: TiK (NaCl) mit und ohne Fluorid .....	95
Abb. 75:	Vergleich: pH-Wert 5 mit und ohne Fluorid .....	95
Abb. 76:	Vergleich: pH 4 mit und ohne Fluorid .....	96
Abb. 77:	Vergleich: pH 3 mit und ohne Fluorid .....	96
Abb. 78:	Vergleich: pH 2 mit und ohne Fluorid .....	97
Abb. 79:	Stromdichteänderung bei Bürststart im Elektrolyten ohne Fluorid .....	98
Abb. 80:	Stromdichteänderung bei Bürststart im fluoridhaltigem Elektrolyt .....	99
Abb. 81:	Ionenabgabe von Titan ohne Bürsten .....	101
Abb. 82:	Ionenabgabe von Titan mit Bürsten.....	102
Abb. 83:	Errechnete Ionenabgabe von Titan auf der Grundlage der analytischen Werte über einen Zeitraum von sechs Stunden .....	103
Abb. 84:	Berechnete Ionenabgabe von Titan nach Faraday: galvanisch über 6 Stunden ohne Bürsten.....	105
Abb. 85:	Berechnete Ionenabgabe von Titan nach Faraday: mit Bürsten über 10 Min. ....	106
Abb. 86:	Berechnete Ionenabgabe von Titan nach Faraday: mit Bürsten über 40 Min. ....	107
Abb. 87:	TiK: Titan im Elektrolyten NaCl ohne Fluorid.....	108
Abb. 88:	Ti5: Titan im Elektrolyten pH5 ohne Fluorid .....	108
Abb. 89:	Ti4: Titan Elektrolyt pH4 ohne Fluorid .....	109
Abb. 90:	Ti3: Titan im Elektrolyten pH3 ohne Fluorid .....	109

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 91:	Ti <sub>2</sub> : Titan im Elektrolyten pH <sub>2</sub> ohne Fluorid .....	110
Abb. 92:	Aufnahme je einer exemplarischen Probe der Versuchsreihe.....	110
Abb. 93:	TiKF: Titan im Elektrolyten NaCl mit Fluorid.....	111
Abb. 94:	Ti <sub>5</sub> F: Titan im Elektrolyten pH <sub>5</sub> F mit Fluorid .....	111
Abb. 95:	Ti <sub>4</sub> F: Titan im Elektrolyten pH <sub>4</sub> F mit Fluorid .....	112
Abb. 96:	Ti <sub>3</sub> F: Titan im Elektrolyten pH <sub>3</sub> F mit Fluorid .....	112
Abb. 97:	Ti <sub>2</sub> F: Titan im Elektrolyten pH <sub>2</sub> F mit Fluorid .....	113
Abb. 98:	Blasenentwicklung a) pH <sub>4</sub> F b) pH <sub>3</sub> F.....	113
Abb. 99:	TiKB: Titan im Elektrolyten NaCl ohne F <sup>-</sup> am Bürstsimulator .....	114
Abb. 100:	Ti <sub>2</sub> B: Titan im Elektrolyten pH <sub>2</sub> ohne F <sup>-</sup> am Bürstsimulator .....	114
Abb. 101:	Aufnahme einer exemplarischen Probe jeder Versuchsreihe:.....	115
Abb. 102:	TiKFB: Titan im Elektrolyten NaCl mit F <sup>-</sup> am Bürstsimulator .....	116
Abb. 103:	Ti <sub>5</sub> FB: Titan im Elektrolyten pH <sub>5</sub> F mit F <sup>-</sup> am Bürstsimulator .....	116
Abb. 104:	Ti <sub>4</sub> FB: Titan im Elektrolyten pH <sub>4</sub> F mit F <sup>-</sup> am Bürstsimulator .....	117
Abb. 105:	Ti <sub>3</sub> FB: Titan im Elektrolyten pH <sub>3</sub> F mit F <sup>-</sup> am Bürstsimulator .....	117
Abb. 106:	Ti <sub>2</sub> FB: Titan im Elektrolyten pH <sub>2</sub> F mit F <sup>-</sup> am Bürstsimulator .....	118
Abb. 107:	Blasenentwicklung bei Ti <sub>4</sub> FB .....	118
Abb. 108:	Zahnbürste nach Messung im Elektrolyten pH <sub>2</sub> F.....	119
Abb. 109:	REM-Aufnahme einer frisch geschliffenen Titanprobe .....	121
Abb. 110:	REM-Aufnahme einer Probe der Messreihe TiKF-Bürst.....	122
Abb. 111:	Randaufnahme der Probe TiKF-Bürst.....	123
Abb. 112:	REM-Aufnahme einer Probe der Messreihe Ti <sub>5</sub> F-Bürst.....	124
Abb. 113:	Randaufnahme der Probe Ti <sub>5</sub> F-Bürst .....	124
Abb. 114:	REM-Aufnahme einer Probe der Messreihe Ti <sub>4</sub> F-Bürst.....	125
Abb. 115:	Randaufnahme der Probe Ti <sub>4</sub> F-Bürst .....	126
Abb. 116:	REM-Aufnahme einer Probe der Messreihe Ti <sub>3</sub> F-Bürst.....	127

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 117: Randaufnahme der Probe Ti3F-Bürst .....	128
Abb. 118: REM-Aufnahme einer Probe der Messreihe Ti2F-Bürst.....	129
Abb. 119: Randaufnahme der Probe Ti2F-Bürst .....	130
Abb. 120: REM-Aufnahme einer Probe der Messreihe TiK4-Bürst.....	130
Abb. 121: Randaufnahme der Probe TiK4-Bürst .....	131
Abb. 122: REM-Aufnahme einer Probe der Messreihe Ti4F-galv6h.....	132
Abb. 123: EDX-Spektrum: Probe Ti4F.....	133
Abb. 124: Galvanische E-t-Kurve der Messreihe TiKBF .....	148
Abb. 125: Galvanische E-t-Kurve der Messreihe Ti2BF .....	148

**Tabellenverzeichnis**

Tab. 1:	Chemische Zusammensetzung von Reintitan .....	7
Tab. 2:	Studien zum Korrosionsverhalten von Titan.....	19
Tab. 3:	Studien zum Korrosionsverhalten von Titan durch Bürsteinwirkung.....	21
Tab. 4:	Erklärung der Legenden aus den galv. E-t-Kurven .....	43
Tab. 5:	Mittelwerte und Standardabweichung der Messwerte ohne Fluorid .....	52
Tab. 6:	Mittelwerte und Standardabweichung der Messwerte mit Fluorid .....	52
Tab. 7:	Mittelwerte und Standardabweichung der galvanischen i-t- Kurven in Abhängigkeit des pH-Wertes ohne Fluorid.....	62
Tab. 8:	Mittelwerte und Standardabweichung der galvanischen i-t- Kurven in Abhängigkeit des pH-Wertes mit Fluorid .....	62
Tab. 9:	Start- und End-Potentiale der Ecorr-Messungen ohne Fluoridzugabe .....	82
Tab. 10:	Start- und End-Potentiale der Ecorr-Messungen mit Fluoridzugabe .....	83
Tab. 11:	Mittelwerte und Standardabweichung der Potentialkurven ohne Fluorid am Bürstsimulator .....	84
Tab. 12:	Mittelwerte und Standardabweichung der Potentialkurven mit Fluorid am Bürstsimulator .....	85
Tab. 13:	Mittelwerte und Standardabweichung der Stromdichtekurven ohne Fluorid am Bürstsimulator i.....	91
Tab. 14:	Mittelwerte und Standardabweichung der Stromdichtekurven mit Fluorid am Bürstsimulator.....	93
Tab. 15:	Mittelwerte und Standardabweichungen der Ionenabgabe von Titan ohne Bürsten .....	100
Tab. 16:	Mittelwerte und Standardabweichungen der Ionenabgabe von Titan mit Bürsten .....	101
Tab. 17:	Umgesetzte Ladungsmenge Q in $\mu\text{C}$ .....	103
Tab. 18:	Berechnete Ionenabgabe von Titan ohne Bürsten.....	104

## Tabellenverzeichnis

Tab. 19: Berechnete Ionenabgabe von Titan mit Bürsten .....	105
Tab. 20: Berechnete Ionenabgabe von Titan mit Bürsten über 40 Min. ....	106
Tab. 21: Vergleich analysierter und berechneter Massenverlust.....	107

## 1 Einleitung

Ziel der zahnärztlichen Tätigkeit ist die Sicherung der Funktionsfähigkeit des orofazialen Systems. Ganz nach dem Motto „Der eigene Zahn kaut doch am besten“ wird durch Prävention und Zahnerhaltung dem Verlust der eigenen Zähne vorgebeugt. Kommt es trotzdem zum Verlust von Zähnen durch Karies, Parodontitis, Unfälle oder Nichtanlagen, ist es die Aufgabe der zahnärztlichen Prothetik, die fehlenden Zähne zu ersetzen. Es stehen Kronen, Brücken, Prothesen und Implantate zur Verfügung, um die Kaufunktion wiederherzustellen.

In Deutschland werden jedes Jahr ca. 1 Million Implantate zum Ersatz fehlender Zähne eingesetzt, mit deren Hilfe können einzelne Zähne bis hin zu komplett zahnlosen Kiefern mit Zahnersatz versorgt werden (Yttrhus und Lang 2017).

Implantate dienen neben der Wiederherstellung der Kaufunktion und Ästhetik dem Erhalt des Kieferknochens, dessen Abbau verzögert oder gar aufgehalten wird.

In der Vergangenheit stand eine Vielzahl von Werkstoffen, wie z. B. Blei, Platin, Platin-Iridium, Stahl und Keramik zur Verfügung. Überdies variierten die Implantationsverfahren, so setzte man in den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts Blatt- und Nadelimplantate in die Kiefer ein.

Heutzutage nutzt man enorme Implantate aus Titan, diese werden in den Alveolarknochen eingeschraubt. Dieses Vorgehen hat die dauerhafte Verbindung des Implantates zum Knochen (Osseointegration) zum Ziel. Implantate aus unlegiertem Titan (Grade 1 - 4) gehören zur neuesten Generation und sind im täglichen klinischen Einsatz (Ha 2009).

Reintitan zeigt die besten Verträglichkeitsresultate dank seiner hervorragenden Biokompatibilität. Nachteilig kann sich jedoch die elektrochemische Metallfreisetzung im Mundmilieu, beeinflusst durch Speichelzusammensetzung,

Temperaturunterschiede, Medikamente, Nahrung, Bakterien und kariesshemmende Mittel wie Fluoride auswirken. Denn das Implantat ist einerseits im Knochen verankert und ragt andererseits in die Mundhöhle, eine Umgebung mit einer völlig anderen chemischen Zusammensetzung. (Watzek et al. 2009)

Zu den Nahrungsmitteln, die den oralen pH-Wert verändern können, gehört unter anderem der Softdrink Coca-Cola. Dieses Getränk besitzt einen pH-Wert von 2,67. Abkömmlinge wie Coca-Cola Light oder Coca-Cola Zero haben einen ähnlichen pH-Wert, fritz-kola ist noch saurer und bei Discounter Cola liegt der pH-Wert sogar unter 2. Der charakteristisch saure Geschmack von Cola wird mittels Phosphorsäure erzeugt. Das Säuerungsmittel  $H_3PO_4$  wird in der Lebensmittelindustrie als Zusatzstoff „E338“ gekennzeichnet. (Coca Cola, 2018)

Der pH-Wert der dentalen Plaque zeigt ein typisches Verhalten nach dem Verzehr von Lebensmitteln oder Getränken, die mit der „Stephan-Kurve“ dargestellt werden (Lehmann et al. 2010). Drei Faktoren beeinflussen den Verlauf dieser Kurve; die Zusammensetzung, die Häufigkeit der Aufnahme und individuelle Faktoren wie Speichelzusammensetzung, Menge der Plaque sowie das Bakterienmilieu.

Cola senkt nach dem Verzehr den pH-Wert der Plaque für wenige Minuten auf  $< 5,5$ , jedoch dauert es weitere 50 Minuten, bis der ursprüngliche pH-Wert wieder eingestellt ist. Handelt es sich jedoch um Patienten mit reduziertem Speichelfluss, sinkt der pH-Wert nach dem Verzehr auf  $< 5$  und erreicht den Ausgangs-pH-Wert nach einer Stunde nicht. Der Speichelfluss kann zum Beispiel durch Medikamente, Chemotherapie oder Radiatio vermindert sein. Bei diesen Patienten kommt es häufig zum Einsatz von implantatgetragenen Zahnersatz. Mundtrockenheit ist bei Implantat-Patienten also kein seltenes Phänomen.

Der Plaque-pH nach dem Verzehr von Cola-Light-Produkten regeneriert sich wesentlich rascher. Grund dafür ist das Fehlen von Zucker, welches den

Bakterien der Plaque als Substrat dient. Süßstoff kann von den Bakterien nicht verstoffwechselt werden. (Johansson et al. 2007, Roos und Donly 2002)

Die Plaque haftet am Zahn oder an implantatgetragenen Zahnersatz und lässt sich auch durch sorgfältiges Bürsten nicht gänzlich entfernen. Laut einer Studie von Van der Weijden et al. (1993) führt ein dreiminütiger Putzzyklus mit einer Handzahnbürste zur Entfernung von ca. 75 % der Plaque. Das Putzen mit elektrischen Zahnbürsten führte zu einer Plaque-Reduktion von bis zu 89 %.

Das saure Getränke den Zahnschmelz schädigen, ist bereits ausreichend bekannt. Doch wie sieht es mit implantatgetragenen Zahnersatz aus, wird dieser von Cola angegriffen?

Faverani et al. (2014) und Parenti et al. (2012) haben in ihren Arbeiten festgestellt, dass dies nicht der Fall ist. Weder die Oberflächen von kieferorthopädischen Nickel-Titandrähten noch Titanlegierungen oder pures Titan wurden bei deren Immersionsversuchen durch den niedrigen pH-Wert verändert oder beeinflusst.

Doch wie sieht dies in Kombination mit Fluorid-Ionen aus, die sich vor allem in Zahnpflegeprodukten befinden?

Chemisch kann Titan durch Fluorverbindungen angegriffen werden, da Titan eine hohe Affinität zu Fluorid aufweist. Fluorid-Ionen gehören zu den wenigen aggressiven Ionen, die die schützende Oxidschicht angreifen, wenn sich das Metall im sauren Medium befindet (Steinemann 1997, Hösch und Strietzel 1994b).

Außerdem lagert sich Fluorid in die dentale Plaque ein. Dies hat am natürlichen Zahn den Vorteil, dass der Bakterienstoffwechsel gehemmt wird. Zusätzlich werden durch weiteren Säureangriff Fluoride aus der Plaque rausgelöst. Diese Fluoride führen zur Remineralisierung des Schmelzes. (Tatevossian 1990)

Es ist denkbar, dass diese Depotwirkung jedoch negative Auswirkungen auf die Korrosionsbeständigkeit von Metall haben kann. So könnte eine kontinuierliche

Fluoridabgabe im sauren Medium (unter der Plaque nach dem Verzehr von sauren Getränken) zur Freisetzung von Titan-Ionen führen.

## 2 Literaturübersicht

### 2.1 Aufbau eines Implantatsystems

Die meisten Implantatsysteme bestehen aus drei Teilen: dem Implantatkörper, dem Abutment und der Suprakonstruktion. Dieser Aufbau ermöglicht viele Variationsmöglichkeiten und ist somit, aufgrund seines großen klinischen Indikationsspektrums, dem Einstückimplantat überlegen.

Wie in Abb. 1 dargestellt, wird der Implantatkörper in den Knochen eingebracht, das Abutment sowie die Suprakonstruktion ragen in die Mundhöhle.

Die verschiedenen Komponenten des Implantatsystems müssen nicht zwangsläufig aus dem gleichen Material bestehen. Werden unterschiedliche Metalle genutzt, sind die Voraussetzungen elektrochemischer Korrosion gegeben. (Strietzel 2015)

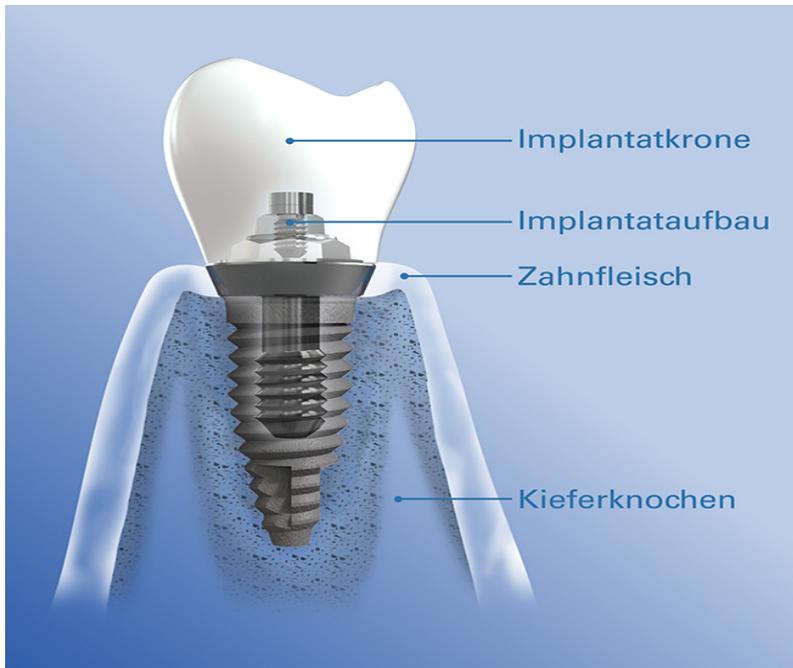
Um bei elektrisch leitenden Verbindungen zwischen Implantat und Suprakonstruktion galvanische Erscheinungen auszuschließen, wechselte man zu Suprakonstruktionen, die wie der Implantatkörper aus korrosionsbeständigem Titan bestanden.

Trotz der Verwendung der gleichen Werkstoffe kam es zur galvanischen Kopplung. Es wurde beobachtet, dass die Paarung Ti/Ti zu unerwarteten galvanischen Strömen führte (Taher und Al Jabab 2003, Gente et al. 2008).

Außerdem kann es bei Implantatsystemen zur Spaltbildung zwischen Implantat und Abutment kommen. Im Spalt kommt es durch die erschwerte Diffusion unweigerlich zum Absinken des Sauerstoffgehaltes sowie des pH-Wertes. Man spricht vom Phänomen der Spaltkorrosion, näher in 2.4.2.2 erklärt.

In diesem aggressiven Milieu führen Bakterien, die mit dem Speichel in den Spalt gelangen, ungehindert zu einer mikrobiellen Tätigkeit, die wiederum ein

Absinken des Sauerstoffgehaltes sowie des pH-Wertes nach sich zieht (Strietzel 2015).



**Abb. 1: Aufbau eines Implantatsystems (Kassenzahnärztliche Bundesvereinigung)**

## 2.2 Der Werkstoff Titan

Titan findet seit den 70er Jahren Einzug in die Zahnmedizin, nachdem der schwedische Orthopäde Brånemark die noch heute verwendeten Titanimplantate entwickelte.

Der Einsatz dieses Metalls hat in den letzten Jahrzehnten stark zugenommen. Grund dafür sind die ausgezeichneten Werkstoffeigenschaften, wie zum Beispiel das geringe spezifische Gewicht von  $4,5 \text{ g/cm}^3$ , eine extrem niedrige Wärmeleitfähigkeit von  $22 \text{ W/mK}$  (Gold liegt bei  $297 \text{ W/mK}$ ) und eine hohe Festigkeit des Werkstoffes. Vor allem besitzt Titan eine hohe Korrosionsbeständigkeit, was diesen Werkstoff zu einem der biokompatibelsten Metalle der Zahnmedizin macht. (Päßler 1997)

Reintitan wird in einem aufwendigen Verfahren mit Hilfe eines Vakuumlichtbogenofens aus den Titanmineralien Ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ) und Rutil ( $\text{TiO}_2$ ) gewonnen und nach DIN 17850 in vier Grade eingeteilt.

Der Grad der jeweils höchsten zulässigen Verunreinigung des Reintitans ist in Tab. 1 zusammengestellt.

**Tab. 1: Chemische Zusammensetzung von Reintitan nach DIN 17850 in Anlehnung an (Päßler 1997)**

Grade	Werkstoff Nummer	Chemische Zusammensetzung (Massen-%)					Ti
		Fe <sup>max.</sup>	O <sup>max.</sup>	N <sup>max.</sup>	C <sup>max.</sup>	H <sup>max.</sup>	
1	3.7025	0.15	0.12	0.05	0.06	0.013	Rest
2	3.7035	0.2	0.18	0.05	0.06	0.013	Rest
3	3.7055	0.25	0.25	0.05	0.06	0.013	Rest
4	3.7625	0.3	0.35	0.05	0.06	0.013	Rest

Titan reiht sich in der elektrochemischen Spannungsreihe bei den unedlen Metallen ein, besitzt ein Normalpotential von -1,75 Volt und ist theoretisch korrosionsanfällig. Trotz seiner unedlen Stellung in der Spannungsreihe besitzt Titan eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit, die sich auf die Bildung einer Oxidschicht zurückführen lässt, der Vorgang der Passivierung ist näher unter 2.5 erläutert. Diese Passivschicht besitzt eine niedrige Elektronenleitfähigkeit und hemmt somit die Auflösung des Metalls. (Zwicker 1974)

All diese Eigenschaften machen das Leichtmetall unbestritten zum Material der Wahl für Dentalimplantate, aber auch für Implantate in der Orthopädie und Unfallchirurgie. Inzwischen kommt Titan auch in der Kieferorthopädie, der Endodontie sowie in der Prothetik täglich zum Einsatz. (Päßler 1997)

Titan ist das einzige Metall neben Gold (Galvanotechnik), das als Rein-Metall zum Einsatz kommt (Striezel 2005). Neben Reintitan (Grad 1 - 4) werden auch Titanlegierungen, meist Ti6Al4V, verwendet (Stümke und Kappert 2008). Aber

selbst für Titan wurden Metallkonzentrationen im periimplantären Gewebe nachgewiesen (Newesely 1983).

### 2.3 Biokompatibilität

Unter Biokompatibilität versteht man die Verträglichkeit zwischen einem technischen und einem biologischen System (Ha 2009).

Maßgeblich wird die Biokompatibilität, also die Gewebsverträglichkeit eines Werkstoffes, durch seine Löslichkeit und Korrosionsbeständigkeit bestimmt, denn freigesetzte Substanzen können Zellen schädigen und Entzündungen hervorrufen (Schmalz 2005).

Als feste Masse ist Titan sehr biokompatibel, nur in Pulverform konnte eine erhebliche Zytotoxizität nachgewiesen werden (Li und Wong 2010). Gelöste Titanionen hemmen die Differenzierung von Osteoblasten, beeinflussen die Osteoklastendifferenzierung und wirken somit ungünstig auf den Knochenumbau (Mine und Makihira 2010). Jedoch setzen Titan und seine Legierung im Vergleich zu anderen Metallen wenig Elemente in umliegende Gewebe frei (Newesely 1983, Schmalz 2005).

Zudem haben freigesetzte Titanionen die Tendenz, an der Stelle der Applikation zu verbleiben und den Organismus nicht zu beeinflussen (Schmalz 2005).

Neben Einflussfaktoren wie Rauigkeit, Topographie und Oberflächenenergie führen diese Faktoren zu einer guten Gewebsverträglichkeit des Titans und tragen somit zur erfolgreichen Osseointegration bei.

### 2.4 Korrosion

Nach der DIN EN ISO 10271 (2001) wird Korrosion definiert als „physikalisch-chemische Wechselwirkung zwischen einem Metall und der Umgebung, die zu einer teilweisen oder vollständigen Zerstörung des Materials oder zu einer Änderung seiner Eigenschaften führt“ (Stümke und Kappert 2008). Diese

Reaktion geht von der Oberfläche eines Werkstoffes aus und ist somit eine Grenzflächenreaktion (Roos und Maile 2015).

#### 2.4.1 Grundlagen der Korrosion

##### 2.4.1.1 Chemische Korrosion

Die chemische Korrosion tritt bei allen dentalen Werkstoffen auf und beruht auf einer chemischen Reaktion, die in der Mundhöhle durch das saure Milieu eine Auflösung der Oberfläche nach sich zieht. Gezielt wird diese Oxidationsart in der Zahntechnik angewandt, um mittels Ätzen und Beizen Verunreinigungen zu entfernen oder den Verbund zur Verblendkeramik zu verbessern. (Stümke und Kappert 2008)

##### 2.4.1.2 Elektrochemische Korrosion

An elektrochemischen Korrosionsreaktionen sind mindestens zwei gekoppelte elektrochemische Einzelreaktionen beteiligt, die Anodenreaktion und die Kathodenreaktion, welche nachfolgend erläutert werden.

Anodenreaktion: Elektronenabgabe, Oxidation



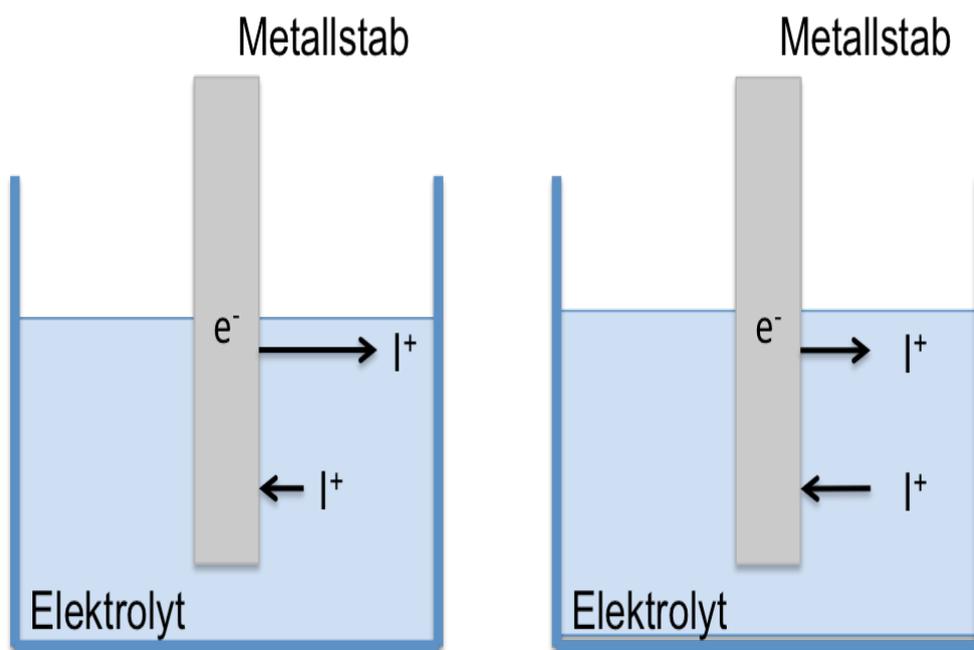
Kathodenreaktion: Elektronenaufnahme, Reduktion



Diese gekoppelten Einzelreaktionen laufen an einer Elektrode (metallischer Leiter) ab, wenn diese mit einem Elektrolyten (wässrige Phase) in Kontakt steht.

Taucht man einen Metallstab in eine elektrolytische Lösung, so erhält man ein galvanisches Halbelement. Das Metall hat das Bestreben, Metallionen an die Flüssigkeit abzugeben.

Die Wechselwirkung zwischen Metall und Elektrolyt tritt an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt auf. Positiv geladene Metallionen  $\text{Me}^{2+}$  gehen in Lösung und lassen Elektronen  $e^-$  im Metall zurück. Durch diesen Prozess lädt sich die Elektrode negativ auf. Gleichzeitig gehen Metallionen aus der Lösung in den atomaren Zustand  $\text{Me}$  über, wobei sie die Elektronen verbrauchen, die sich im metallischen Leiter frei bewegen. Durch diese Metallabscheidung lädt sich das Metall positiv auf. (Roos und Maile 2015, Stümke und Kappert 2008)



**Abb. 2:** Galvanisches Halbelement. Anoden- und Kathodenreaktion (a); Einstellung eines Gleichgewichtes (b) in Anlehnung an (Roos und Maile 2015)

Als Anode bezeichnet man nun die Elektrode, an welcher Metallionen in Lösung gehen, wobei die Kathode die Elektrode ist, an der es zu einer Metallabscheidung kommt.

Für die oben genannte Reaktion stellt sich nach einiger Zeit ein Gleichgewicht ein, da die positiven Metallionen das Potential der Grenzschicht erhöhen,

während die im Metall zurückgebliebenen Elektronen das Metall negativ aufladen. Bei diesem Gleichgewichtszustand ist die Menge der Ionen, die in Lösung gehen, gleich derer, die wieder auf der Oberfläche abgeschieden werden (Siehe Abb. 2). Das elektrische Potential, welches sich zu diesem Zeitpunkt einstellt, nennt man Gleichgewichtspotential und ist sowohl vom Metall wie dem Elektrolyten abhängig.

Mithilfe einer Bezugselektrode kann die elektrochemische Spannung gemessen werden. Anhand der ermittelten Potentiale in der Spannungsreihe können Aussagen über das Korrosionsverhalten getroffen werden. Sind die Potentiale positiver als das Potential der Normalwasserstoffelektrode, können sie von nichtoxidierenden Säuren nicht angegriffen werden, allerdings kann sich die Stellung eines Metalls in der Spannungsreihe aufgrund von Vorgängen an der Oberfläche (z. B. Passivierung) ändern. (Roos und Maile 2015)

Ein Beispiel hierfür ist Titan. Die Bildung einer Oxidschicht führt zur Veredelung des Potentials und verbessert die Korrosionsbeständigkeit (Stümke und Kappert 2008). Die spontane Passivierung oder Repassivierung bei zerstörter Oxidschicht von Titan erfolgt innerhalb von Millisekunden und wird in 2.5 näher erläutert.

#### 2.4.1.3 Folgen von oraler Korrosion

Korrosion kann dazu führen, dass korrodiertes Material ins Gewebe gelangt und die Biokompatibilität verschlechtert, da Metallionen zytotoxisch wirken können, wobei zusätzlich der Stromfluss einer galvanischen Kopplung zur Zerstörung des Knochens führen kann (Geis-Gerstorfer et al. 1989, Li und Wong 2010). Folgen von gelösten Metallionen im oralem Gewebe sind Leukoplakien, Kontaktallergien, Veränderung des Wachstums von oralen Mikroorganismen, Periimplantitis und Knochenverlust (Foitzik und Foitzik 2016, Niedermeier 2015).

Für die dentalen Werkstoffe/Implantate bedeutet dies eine Veränderung der Implantatoberfläche durch Bakterienansiedlung und Ionenablagerung, was zu Erosionen, Rissen, Spalten und Löchern führt und die Ermüdung des

Werkstoffes zur Folge hat (Niedermeier 2015). Im Fall eines Implantats wird in der Praxis häufiger der Bruch der Schraube beobachtet, die zur Befestigung des Abutments auf dem Implantat dient.

## 2.4.2 Korrosionsformen

### 2.4.2.1 Gleichmäßige Oberflächenkorrosion

Bei der Oberflächenkorrosion handelt es sich um einen gleichmäßigen Oberflächenabtrag, bei dem sich die gesamte Metalloberfläche mit derselben Geschwindigkeit auflöst (Roos und Maile 2015).

Diese Art von Korrosion ist bei einem passivierbaren Werkstoff wie Titan nicht zu erwarten (Zitter und Schaschl-Outsch 1981).

### 2.4.2.2 Lokale Korrosion

Im Gegensatz zur gleichmäßigen Oberflächenkorrosion ist die lokale Korrosion nur an bestimmten Stellen angeordnet, es kommt zum konzentrierten lokalisierten Korrosionsangriff.

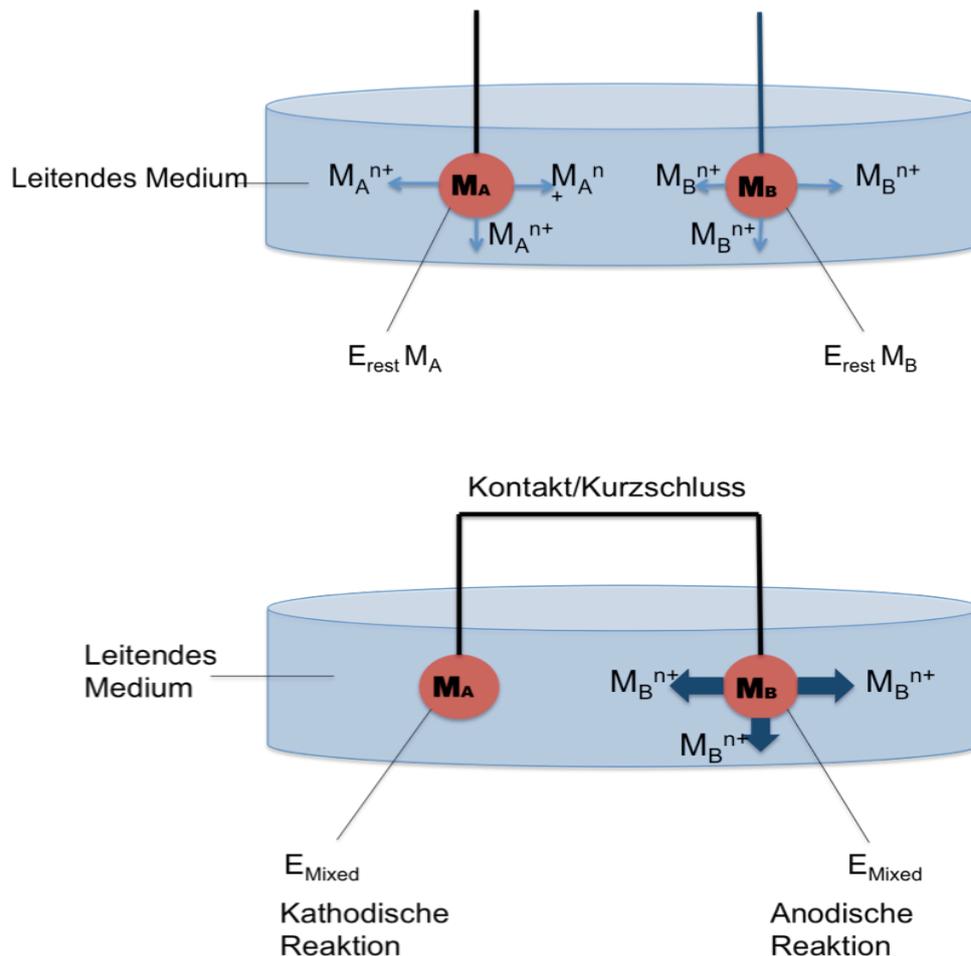
Dieser Korrosionsangriff findet vor allem an Metallen mit Passivschicht, wie Titan, statt und ist bedingt durch Schwachstellen in eben dieser Schicht (Bergmann 2008).

#### 2.4.2.2.1 Galvanische Korrosion (Kontaktkorrosion)

Bei der galvanischen Korrosion handelt es sich um eine beschleunigte Korrosionsart. Diese tritt üblicherweise bei Paarungen von metallischen Materialien mit unterschiedlichen Korrosionsbeständigkeiten auf, wenn diese in leitendem Kontakt stehen. Das Metall mit der geringeren Beständigkeit korrodiert stärker, da es einem höheren elektrischen Potential ausgesetzt ist, als es seinem charakteristischen Potential entspricht. (Ha 2009)

Werkstoffe, die in Kontakt stehen, weisen eine gemeinsame elektrische Spannung auf. Diese wird als gemischtes Potential ( $E_{\text{mixed}}$ ) bezeichnet und unterscheidet sich vom Ruhepotential ( $E_{\text{rest}}$ ) der einzelnen Materialien.

In Abb. 3 ist die galvanische Korrosion schematisch dargestellt. Besitzt Material  $M_B$  ein niedrigeres Ruhepotential ( $E_{rest}$ ) als Material  $M_A$ , dann wird Material  $M_B$  ein anodisches Verhalten aufweisen, sobald sich beide im Kontakt befinden. Das Metall  $M_B$  korrodiert und setzt im Kontakt mehr Metallionen frei.



**Abb. 3: Korrosion und galvanische Korrosion zwischen zwei Metallen**

Je größer der Unterschied der beiden Ruhepotentiale ist, desto signifikanter ist die galvanische Korrosion. Aus diesem Grund ist man bestrebt, nur Materialien mit sehr ähnlichem Ruhepotential in Kontakt zu bringen. (Strietzel 2015)

In der Zahnmedizin kommt es zur galvanischen Korrosion, wenn sich zwei verschiedene Metalle unterschiedlicher Ruhepotentiale in der Mundhöhle befinden. Beispielsweise können Gusskronen unterschiedlicher Legierungen miteinander in direkten Kontakt (benachbarte Restaurationen) oder in

antagonistischem Kontakt (Restorationen der Gegenbezahnung im Ober- und Unterkiefer) stehen.

Auch bei Implantatversorgungen steht die künstliche Zahnwurzel in direktem Kontakt mit dem Abutment, dem Aufbau, der in die Mundhöhle ragt. Selbst wenn diese beiden Metallkörper aus gleichem Material sind, kann es zur galvanischen Korrosion durch Konzentrationsunterschiede im Elektrolyten kommen, wie in dieser Arbeit untersucht.

#### 2.4.2.2.2 Spaltkorrosion

Spalten zwischen Implantatkörpern und verschraubten prothetischen Elementen, siehe Abb. 1, können Auslöser von Spaltkorrosion werden. Denn im feuchten Mikropalt zerfallen Wassermoleküle in negativ geladenen  $\text{OH}^-$ - und positiv geladene  $\text{H}^+$ -Ionen. Die  $\text{OH}^-$ -Ionen lösen bei Abwesenheit von Sauerstoff Metallionen aus der Legierung, die sich dann in freier Form in der Tasche oder im benachbarten Gewebe befinden. Dies führt zur Zerstörung der Passivschicht. An schwer zugänglichen Löchern und Spalten ist die Wiederausbildung der Passivschicht durch den Mangel an Sauerstoff verhindert, wodurch sie gegenüber dem passiven Bereich anodisch werden und korrodieren (Ha 2009, Foitzik und Foitzik 2016).

Die gelösten Titan-Ionen sowie das mikrobielle Geschehen in diesen Spalten führen nicht selten zur Periimplantitis, dies hat den Abbau des Knochens zur Folge und endet unbehandelt mit Implantatverlust.

#### 2.4.2.2.3 Lochfraßkorrosion

Diese Korrosionsart ist gekennzeichnet durch eine punktuelle Zerstörung der Passivschicht eines Metalls oder einer Legierung durch Halogenionen. Die an der Oberfläche entstandenen kleinen Löcher weiten sich in die Tiefe aus (Stümke und Kappert 2008, Roos und Maile 2015).

Die Lochfraßkorrosion führte nicht selten zu Korrosionsdauerbrüchen bei chirurgischen Implantaten oder Implantatteilen aus Stahl, wie sie lange Zeit im

20. Jahrhundert verwendet wurden (Foitzik und Foitzik 2016, Zitter und Schaschl-Outsch 1981).

#### 2.4.2.2.4 Reibkorrosion

Reibkorrosion entsteht durch kleinste Schwingungen oder Reibung eines Metalls gegen ein anderes Material, was zum Verschleiß und zum Ablösen der Passivschicht führen kann. Die aktivierte Werkstoffoberfläche kann nun mit dem Elektrolyt reagieren, die Folgen sind Abriebpartikel und Metallionen im umliegenden Gewebe. (Agarwal und Tyagi 2014, Striezel 2005)

Zusätzlich wird die Rissbildung begünstigt, wodurch die Dauerfestigkeit des Werkstoffs stark reduziert werden kann.

Wiederrum ist nachgewiesen, dass die Erhöhung der Aktivität eines Metalls nicht nur seine Auflösung, sondern auch seine Passivierung beschleunigt (Zitter 1988).

Vor allem Bruxismus und Parafunktionen, aber auch starkes Bürsten können die Entstehung einer Reibkorrosion begünstigen. Pures Titan, so wie es für Titanimplantate verwendet wird, ist dabei anfälliger für Tribokorrosion als Titanlegierungen (Zhou und Zheng 2006).

## 2.5 Passivität

Bei manchen Metallen führen Oxidschichten zur Passivität, d. h. zu einer Veredelung des Potentials und damit zu einer erhöhten Korrosionsbeständigkeit (Stümke und Kappert 2008). Diese Deckschicht bildet sich durch eine erste anodische Metallauflösung, bei der schwerlösliche Reaktionsprodukte wie Metallhydroxide und -oxide entstehen.

Ist diese Passivschicht vollständig ausgebildet, fungiert sie als Schutzschicht des Metalls oder der Legierung und schützt das darunterliegende Metall vor weiteren korrosiven Angriffen. Die Stromdichte ist zu diesem Zeitpunkt gering und das Potential steigt in den sogenannten „Passivbereich“. In diesem Bereich ist die Metallauflösung und somit die Korrosion gering. Kommt es zur

Zerstörung der Passivschicht, führt dies zum erneuten Anstieg der Stromdichte, das zugeordnete Potential wird als Durchbruchpotential bezeichnet. In diesem Bereich, dem Transpassivbereich, kommt es vermehrt zu Korrosion. Steigt die Stromdichte bei gleichzeitig hohen Potentialen, so kann von einem Stromdichteanstieg durch Sauerstoffentwicklung ausgegangen werden. (Roos und Maile 2015, Ha 2009)

Titan gehört zu den Metallen, die aufgrund ihrer hohen Sauerstoffaffinität innerhalb von Nanosekunden eine dünne Oxidschicht ( $\text{TiO}_2$ ) ausbilden, diese entwickelt sich in wenigen Sekunden zu einer dichten und beständigen Schicht von einigen Nanometern. Befindet sich kein Sauerstoff in unmittelbarer Umgebung, entzieht Titan anderen Oxiden ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) den Sauerstoff, um selbst Oxid zu bilden. Die ausgebildete Schicht ist so dicht, dass selbst die weitere Sauerstoffzufuhr unterbunden ist und weitere Oxidationsvorgänge ausbleiben. (Lubberich 1997, Kappert 1994)

Des Weiteren fungiert Titandioxid als guter Isolator für Elektronen. Im Gegensatz zu anderen Metallen wie z. B. Gold ist es elektronenundurchlässig. So ist zu beobachten, dass am Titan keine Elektrodenreaktionen ablaufen, auch wenn es sich in einem Elektrolyt mit Komplexbildnern befindet. (Stümke und Kappert 2008, Steinemann 1997)

$\text{TiO}_2$  reagiert nicht aktiv mit seiner Umgebung und ist somit ein biokompatibler Werkstoff in Kontakt mit lebenden Geweben (Agarwal und Tyagi 2014).

Die Passivschicht kann durch chemische und mechanische Einwirkungen sowie durch einen Mangel an Sauerstoff gelöst oder zerstört werden.

Mechanischer Abtrag der Oxidschicht kann durch Kauen oder Bürsten ausgelöst werden, da die Härte und Scherfestigkeit dieser Schicht im Gegensatz zum Implantatkörper gering ist (Marxkors et al. 2008, Ha 2009).

Chemisch kann Titan durch Fluorverbindungen angegriffen werden, da Titan eine hohe Affinität zu Fluorid aufweist. Fluoridionen gehören zu den wenigen aggressiven Ionen, die die schützende Oxidschicht angreifen, wenn sich der pH-Wert des Elektrolyten im sauren Bereich befindet (Steinemann 1997, Hösch

und Strietzel 1994b). So wurden bei In-vitro-Versuchen unterhalb eines pH-Wertes von 3,5 Spalt- und Lochfraßkorrosion beobachtet (Reclaru und Meyer 1998).

Beim Zähneputzen mit fluoridhaltigen Zahnpasten kommt es zur kombinierten Zerstörung der Passivschicht durch mechanische und chemische Belastung. Schon während des Angriffs dieser Schutzschicht beginnt jedoch der Repassivierungsvorgang und die Oxidschicht bildet sich innerhalb von Bruchteilen neu aus, Vergleich 4.2.1.2.

## 2.6 Fluoride in der Zahnheilkunde

Fluoride sind die wichtigsten Wirkstoffe, um Karies vorzubeugen und Zahnschmelz zu remineralisieren. Erstmals wurde ihre kariespräventive Wirkung im 19. Jahrhundert erwähnt. Heutzutage werden Fluoride in Form von Fluorverbindungen in der Zahnmedizin erfolgreich eingesetzt, um Plaquebildung und Karies vorzubeugen. Hierzu zählen Natriumfluorid (NaF), Natriummonofluorophosphat (NaFPO<sub>4</sub>) und Aminofluorid. Diese sind in zahlreichen prophylaktischen Gelen, Zahnpasten und Mundspüllösungen in Konzentrationen von 200 – 20000 ppm F<sup>-</sup> enthalten. (Gängler und Arnold 2005)

Wie in Abschnitt 2.5 schon beschrieben, reagieren Fluoridionen mit der Passivschicht des Titans. Zu diesem Thema existiert eine Vielzahl an Studien (siehe Tab. 2 und Tab. 3), die den Einfluss von Fluorid auf die Korrosionsanfälligkeit von Titan untersuchten.

## 2.7 Studien zu ähnlichen Fragestellungen

Zum Thema Korrosion von Titan findet man zahlreiche Studien, siehe Tab. 2. Die meisten beschäftigen sich mit der Fragestellung, welche Faktoren die Korrosion beeinflussen.

Insgesamt kann man eine Kernaussage treffen: das Vorhandensein von Fluoridionen mit einem gleichzeitig abgesunkenen pH-Wert verringert die Korrosionsresistenz und führt zur Auflösung von Titan. Grund dafür ist die hohe Affinität von Titan zu Fluoridanionen sowie den Anionen der jeweiligen Säure, mit denen negativ geladene Komplexe gebildet werden (Hösch und Strietzel 1994b).

Viele der in Tab. 2 aufgeführten Autoren bedienen sich potentiodynamischer Messmethoden, um das Korrosionsverhalten von Titan zu untersuchen.

Tab. 2: Studien zum Korrosionsverhalten von Titan: kA.: keine Angabe; KS: künstlicher Speichel; K: Korrosion; RA: Rauigkeitsmessung)

Autor	Messart	Metall	Elektrolyt	T	F <sup>-</sup> (ppm)	pH	K.
<b>Nakagawa et al. 1999</b>	Pot. dyn.	Titan	KS	37±1	90,5-9048	5,8-3,5	ja
<b>Toniollo 2012</b>	OCP	cpTi	aqua dest.	37±1	225-900	7	ja
<b>Joska 2010</b>	OCP Pot. dyn. Polarisation s-resistance	TiGrade 2	NaCl KS	37±1	5000	NaCl 5,8 4,2	ja
<b>Robin und Meirelis 2007</b>	OCP Pot. dyn. EIS	TiGrade 1	KS	37±1	0-, 1000-, 5000-, 10000	2 5 7	ja
<b>Fernandez et al. 2000</b>	OCP breakd. Pot. Pot. sta.	TiGrade 1	KS	k.A.	90 900 2250	6,5 6,8 7	ja
<b>Souza et al. 2015</b>	EIS OCP Pot. dyn.	Ti6Al4V TiGrade 2	KS	37°C	0-, 20-, 30-, 227-, 12300	5,5 6,5	ja
<b>Hösch und Strietzel 1994a</b>	Immersionstest	Titan	KS	k.A.	0,1mol/l NaF	k.A.	ja
<b>Strietzel 1994</b>	Immersionstest	Titan	KS,ZP Gele	37°C	0- 12500	2-10,5	ja
<b>Reclaru und Meyer 1998</b>	galvanisch	TiGrade 4 /alloy	KS	37°C	1000	5 -3,0	ja
<b>Gente et al. 2008</b>	galvanisch	Titan /Titan	NaCl	k.A.	/	6 2,3	ja
<b>Taher und Jabab 2003</b>	galvanisch	Titan /Titan	KS	k.A.	/	7,2	ja

Um sich der In-vivo-Situation der Implantatpatienten anzunähern, macht man von der galvanischen Messmethode Gebrauch. Auch hierzu gibt es viele Studien, wie die von Reclaru und Meyer 1998, die jedoch unterschiedliche Metalle und Legierungen miteinander koppeln.

Bei der Literaturrecherche am 03.02.2017 wurden nur zwei Studien gefunden, die sich mit der galvanischen Korrosion von Titan zu Titan (Kontrollgruppe) beschäftigen (Gente et al. 2008, Taher und Al Jabab 2003). Beide Studien verzichteten jedoch auf den Zusatz von Fluorid-Ionen.

Die Suche am 03.02.2017 mit der Literaturdatenbank Web of Science und den Suchbegriffen „Titanium“ und „toothbrush“ ergab 21 Treffer. Um die Suche weiter einzugrenzen, wurde unter den angezeigten Studien nach „corrosion“ gesucht, dies ergab sechs Ergebnisse.

Der Großteil der Studien beschäftigt sich mit Rauigkeitsmessungen nach dem Putzen mit Zahnpasta. Dabei wurde herausgefunden, dass ein Bürsten der Oberfläche die Topografie verändert sowie Rauigkeit und Mikrohärtigkeit erhöht. (Fais et al. 2012, Hossain et al. 2006, Lapria Faria et al. 2012)

Andere wiesen eine Toxizität anhand von Zellkulturen nach (Wataha et al. 2002, Wataha et al. 2003). Allerdings sei die Ionenfreisetzung beim Bürsten ohne Zahnpasta verschwindend gering. Wird mit Zahnpasta gebürstet und wird zusätzlich der pH-Wert abgesenkt, so erhöht sich die Toxizität signifikant (Wataha et al. 2003).

Molina et al. (2008) und Noguès et al. (2008) zeigten in ihren Studien, dass Titan unter den getesteten Materialien (Ni-Cr, Co-Cr, Keramik) zwar den größten Massenverlust aufwies, jedoch das beste Korrosionsverhalten vor und nach dem Bürsten sowie die geringsten Ionenfreisetzungen zeigte. Molina et al. waren die Einzigen, die sich die Potentiale sowie den Strom in diesem Zusammenhang anschauten.

Die Betrachtung des Systems vor, während und nach dem Bürsten ermöglicht es, den Korrosionsprozess aktiv mitzuverfolgen und damit Einblicke in die Reaktionskinetik zu gewinnen.

Tab. 3: Studien zum Korrosionsverhalten von Titan durch Bürsteinwirkung; (RA: Rauigkeitsmessung; AAS: atomic absorption Spectroscopie; ZP: Zahnpasta; kA.: keine Angabe; KS: künstlicher Speichel; K: Korrosion)

Autor	Messart	Metall	Bürsten	Elektrolyt	F <sup>-</sup> (ppm)	pH	K.
<b>Wataha et al. 2002</b>	cell-culture	cast. alloys	90 str/min 200 g	NaCl ZP	k. A.	7 4	Ja
<b>Wataha et al. 2003</b>	AAS	cast. alloys	91 str/min 200 g	NaCl ZP.	k. A.	7	Ja
<b>Nogues et al. 2008</b>	Ra Mikro- härte	Ti Grade 2 u. a.	elektr. 250 g	KS ZP (RDA)	Ja unterschl.	7- 7,4	Ja
<b>Molina et al. 2008</b>	OCP Pot. Strom (galv.)	Titan u.a.	elektr. 250 g	KS ZP (RDA)	k. A.	6,7	Ja
<b>Hossain et al. 2006</b>	Ra	Ti Grade 2	120 str/min 250 g	Aqua dest. + ZP	kein Fluorid	9,8 7,8 6,8 4,8	Ja
<b>Fais et al. 2012</b>	Ra	Ti Grade 2 Ti-6Al-4V	60 str/min 200 g	deion.W. ZP	kein Fluorid 1500	6,3	Ja
<b>Lapria Faria et al. 2012</b>	Ra	Ti Grade 2Ti-5Ta	250 cyc/min 500 g	ZP	1450 1166	6 10	Ja

## 2.8 Zielsetzung der Arbeit

Ziel dieser Dissertation ist es, die Dynamik der galvanischen Korrosion in einem praxisüblichen Titan-Implantatsystem zu untersuchen. Hierzu dienen zwei Halbzellen. Zelle 1 ahmt die Situation des Implantatkörpers im Knochen nach und Zelle 2 simuliert die Mundhöhle mit dem in ihr befindlichen Abutment.

Mittels Kurzschluss werden die beiden Halbzellen zu einem galvanischen Element verbunden.

Die galvanische Kopplung von Reintitan zu Reintitan unter dem Einfluss von Fluorid-Ionen im Bezug zu einer pH-Wert-Änderungen mittels  $H_3PO_4$  wird analysiert. Im zweiten Schritt wird das Zähneputzen simuliert, die Titanprobe wird im Elektrolyten gebürstet.

Da die Echtzeit-Aufzeichnung von Korrosionsprozessen in-vivo nicht möglich ist, wird das praxisübliche Implantatsystem in einer galvanischen Zelle simuliert und analysiert.

Um die Arbeitshypothesen zu bestätigen, werden galvanische Messungen durchgeführt, dabei werden Strom und Potential aufgezeichnet.

Ferner wird nach Ablauf des elektrochemischen Tests eine analytische Auswertung des Elektrolyten vorgenommen. Zusätzlich werden die Proben makro- und mikroskopisch untersucht. Anschließend werden die Ergebnisse der Untersuchungsmethoden verglichen.

Zum Schluss sollen Rückschlüsse über das Korrosionsgeschehen auf die klinische Situation übertragen werden. Führen die Verwendung von fluoridhaltigen Zahnpflegeprodukten und der Konsum von phosphorsäurehaltigen Lebensmitteln wie Coca-Cola bei Implantatpatienten zum Angriff des Zahnersatzes? Welche Auswirkungen hat das Zähneputzen auf die Korrosionsbeständigkeit des Titans? Wird die Schutzschicht im sauren,

fluoridhaltigen Milieu abgebürstet? Kann sich diese Schutzschicht wieder neu ausbilden?

Außerdem sollen klinische Empfehlungen ausgesprochen werden.

In diesem Kontext ergeben sich folgende Arbeitshypothesen:

1. Die Anwesenheit von Fluorid-Ionen führt zu einer Veränderung der Oxidschicht.
2. Nur bei niedrigen pH-Werten, herbeigeführt durch  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , führt die Fluoridexposition zur Abnahme der Korrosionsbeständigkeit. Im neutralen Milieu bleibt die Passivschicht erhalten.
3. Durch Bürsten wird die Oxidschicht entfernt, diese bildet sich jedoch innerhalb von Millisekunden neu.
4. Nur bei sauren fluoridhaltigen Elektrolyten ist die Neubildung der Schutzschicht beeinträchtigt.

### **3 Material und Methode**

#### 3.1 Material

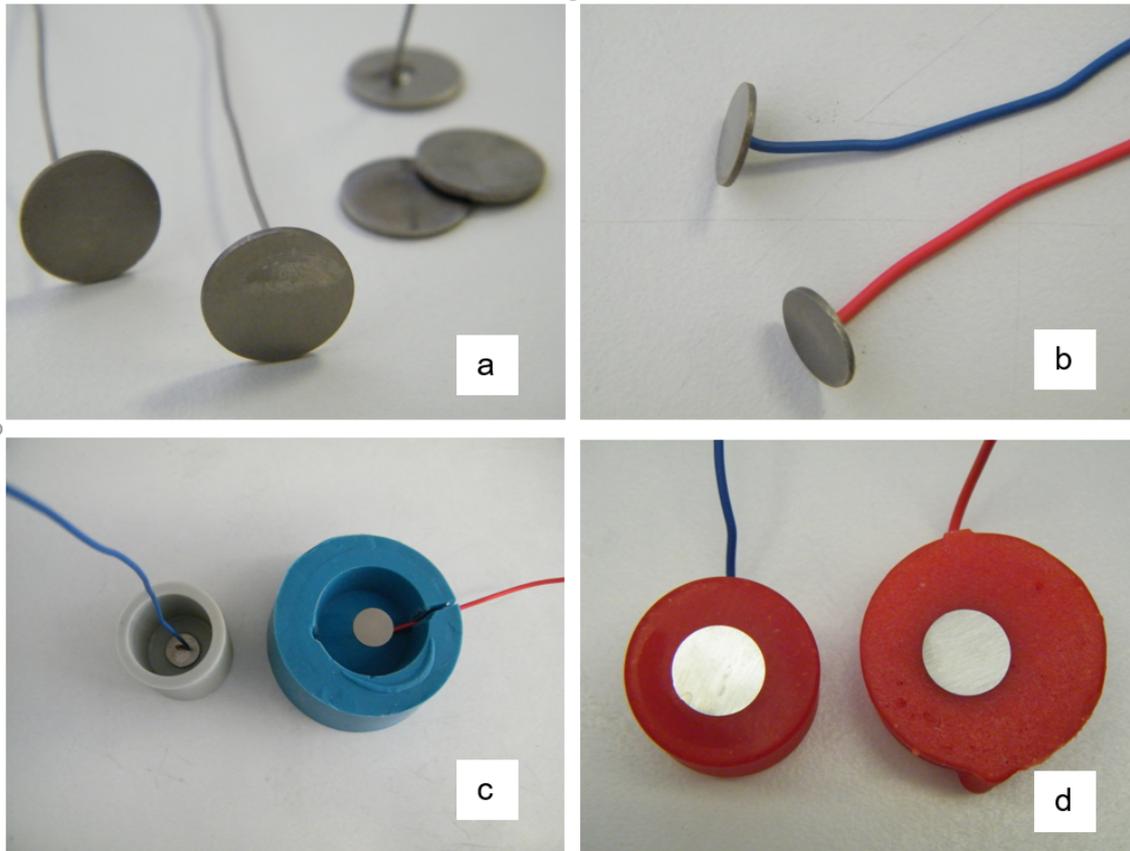
##### 3.1.1 Prüfkörper

Im Rahmen dieser Untersuchung wurden Titanplättchen mit dem Reinheitsgrad 2 verwendet. Diese wurden aus einer Titanplatte der Firma Goodfellow gestanzt.

Für den ersten Versuchsteil lagen Plättchen mit einer Dicke von 1 mm und einem Durchmesser von 15 mm vor.

Im Bürstversuch wurde mit kleineren Titanplättchen gearbeitet, um mit dem Bürstenkopf die komplette Probenoberfläche zu erfassen. Der Durchmesser betrug 12 mm.

An die Stirnfläche der Titanplättchen wurde mittels Punktschweißen ein ca. 12 cm langer Titandraht mittig befestigt, wozu der Neolaser L126500 (Girrbach Denatsystem, Pforzheim) verwendet wurde. Dieser Titandraht wurde zur Isolierung gegen Elektrolyte mit einem Schrumpfschlauch aus Kunststoff (PX-55-1.2, Schmitt und Neumann Kabelzubehör GmbH, Gerrlingen) versehen. Zur Isolierung der Kontaktstelle wurden die Proben in Silikonformen gelegt und mit dem autopolymerisierenden Kunststoff Palavit G (Heraeus Kulzer GmbH, Hanau) spaltfrei eingebettet. Anschließend wurden die Probenoberflächen mit immer feiner werdendem Schleifpapier SiC P180, P320, P600 (SiC Grinding Paper, Buehler UK LTD, Coventry) an der Schleifmaschine (Metaserv, Buehler-Wirtz, Düsseldorf) nass beschliffen, um eine gleichmäßige Oberfläche herzustellen. Die Proben wurden nummeriert und die Flächen mit einer digitalen Schieblehre vermessen. Die Probenoberfläche im Versuchsteil 1 betrug  $1,75 \text{ cm}^2$ , für den 2. Versuchsteil  $1,13 \text{ cm}^2$ .



**Abb. 4:** Schema der Probenherstellung  
 a: Titanplättchen mit angeschweißtem Titandraht zur elektrischen Verbindung, b: Schrumpfschlauch dient zur Isolierung, c: Titanproben in der Silikonform vor dem Einbetten (links Versuchsteil 1, rechts Versuchsteil 2)  
 d: eingebettete Titanproben (li Probe für Versuchsteil 1, re für Versuchsteil 2)

### 3.1.1.1 Vorbereiten der Proben für die galvanischen Messungen

Unmittelbar vor jeder Messung wurden die Stirnflächen der Prüfkörper zunächst mit Siliciumcarbid-Papier der Rauigkeit P600 geschliffen, um Oxid und Korrosionsangriffe zu entfernen. Anschließend, um eine gleichmäßige Oberfläche zu erhalten, wurde die Schleifrichtung des Prüfkörpers um 90 Grad geändert und die Probe mit Siliciumcarbid-Papier der Rauigkeit P1200 geschliffen. Die verwendete Schleif- und Poliermaschine Metaserv von Buehler wurde auf eine Schleifgeschwindigkeit von 130 rpm eingestellt und die Wasserkühlung aktiviert. Nach dem Schleifen wurden die Proben auf Risse und Kratzer untersucht. Die intakten Proben wurden zum Schluss mittels 99 % Ethanolösung ( $C_2H_5OH$ ) für fünf Minuten im Ultraschallbad (Sonorex RK 102, Bandelin Electronics, Berlin) gereinigt und anschließend luftgetrocknet. Die Zeit

zwischen dem Beschleifen und dem Start der Messung betrug jedes Mal ca. 5 Minuten.

### 3.1.2 Elektrolytherstellung

#### 3.1.2.1 Elektrolyt ohne F<sup>-</sup>

Es wurden 1 Liter 0,9 % NaCl Vorratslösungen angesetzt. Dann wurde H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> zum Kochsalz gegeben bis der jeweilige pH-Wert eingestellt war.

Die Bestimmung und die Einstellung des pH-Wertes der Elektrolyte wurden mit einem pH-Messgerät (691 pH-Meter, Metrohm AG, Schweiz) unter ständigem Rühren auf einem Magnetrührgerät durchgeführt. Dafür wurde die pH-Messelektrode vor den Messungen mit zwei unterschiedlichen Eichlösungen (pH- Werte: 7,0 und 4,0) geeicht. Die verschiedenen Elektrolytlösungen wurden standardmäßig mit hochkonzentrierter Phosphorsäure (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 37%) auf den gewünschten pH-Wert eingestellt.

#### 3.1.2.2 Elektrolyt mit 1400 ppm F<sup>-</sup>

Um die Fluoridlösung herzustellen wurden 3,09 g NaF in 1 Liter 0,9 % NaCl-Lösung eingerührt, bis das Salz vollständig gelöst war.

Alle Messungen wurden bei Zimmertemperatur (ca. 21° C ± 2) durchgeführt.

### 3.2 Methode

In dieser Studie wurden galvanische Messungen durchgeführt, die in zwei Untersuchungsblöcke unterteilt wurden. Zunächst wurden Messungen ohne Bürsten durchgeführt, im Verlauf bezeichnet als -galv6h. Im zweiten Block wurde zur galvanischen Messung zusätzlich der Bürstsimulator eingesetzt, bezeichnet als -Bürst.

Galvanische Korrosion am System  
Titan gegen Titan

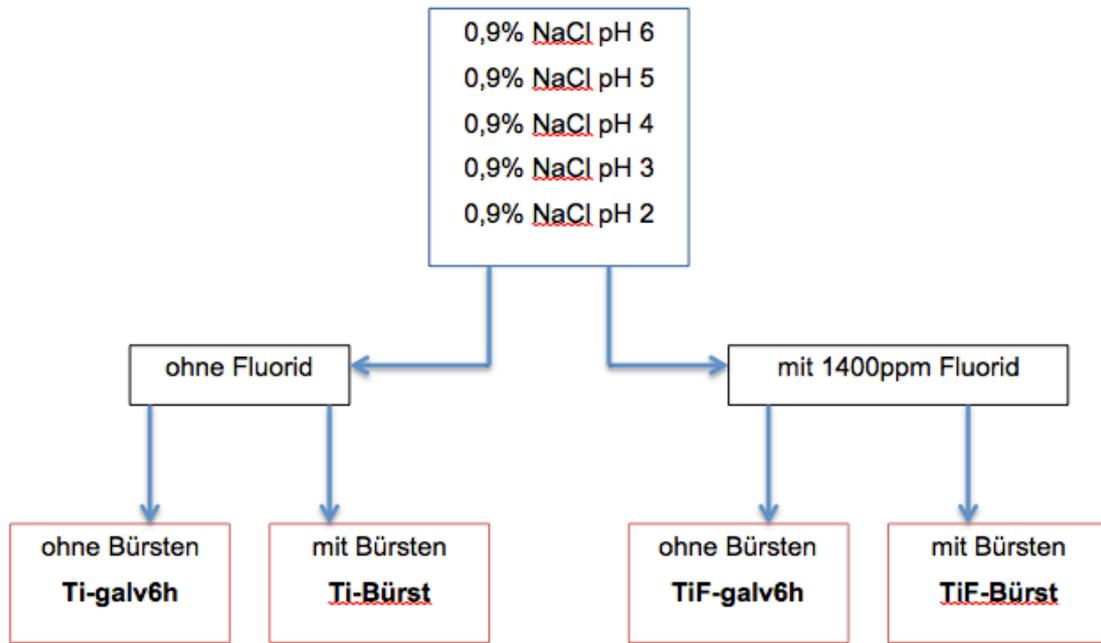
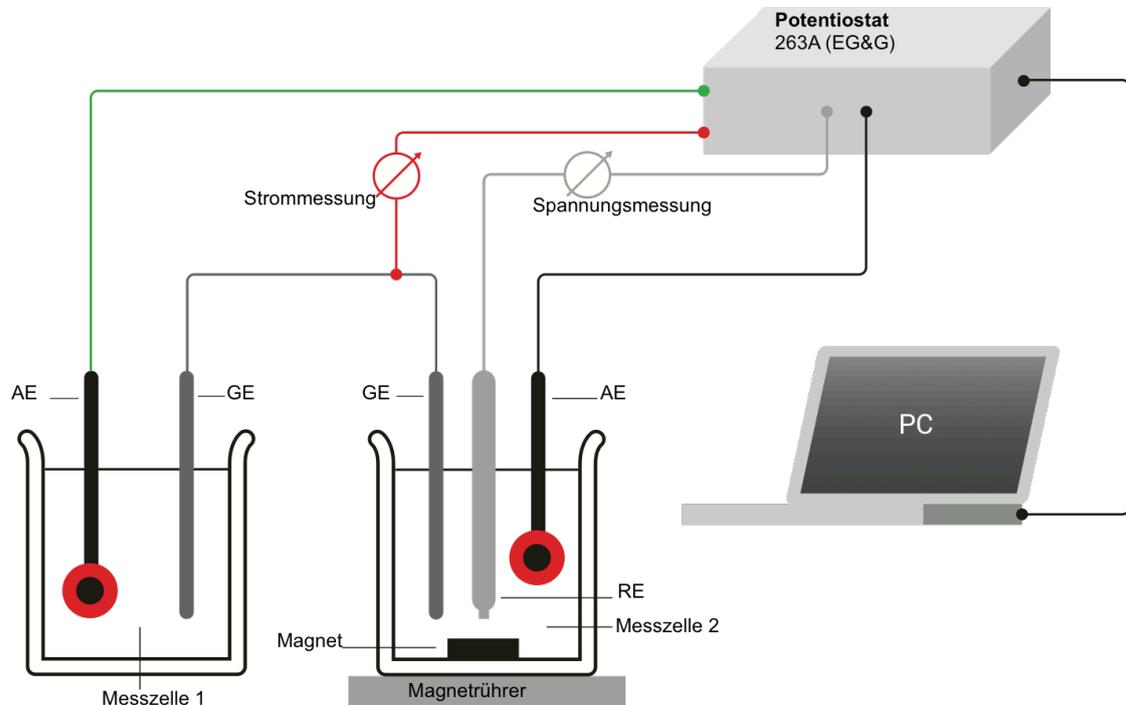


Abb. 5: Versuchsdesign schematisch dargestellt

### 3.2.1 Galvanische Messungen ohne Bürsten

#### 3.2.1.1 Versuchsaufbau der galvanischen Messungen ohne Bürsten



**Abb. 6: Schematischer Versuchsaufbau der galvanischen Messungen**

Der Versuchsaufbau ist in Abb.6 schematisch dargestellt, mit zwei doppelwandigen elektrochemischen Messzellen, die mit jeweils 100 ml Elektrolyt gefüllt wurden.

In Messzelle 1 (statisch) befand sich stets 0,9 % NaCl-Lösung, welche vor Versuchsbeginn frisch angesetzt wurde. Die physiologische NaCl-Lösung soll das Milieu im Knochen imitieren (Gente et al. 2008). Der im Knochen befindliche Implantatkörper wird durch die Titanprobe initiiert.

Um die Situation in der Mundhöhle zu simulieren wurde der Elektrolyt in Messzelle 2 je nach Messreihe verändert, als Basiselektrolyt diente auch hier 0,9 %ige NaCl-Lösung. Mit Phosphorsäure wurde auf die gewünschten pH-Werte angesäuert und die Konzentration von 1400 ppm  $F^-$  wurde durch Zugabe von NaF eingestellt. Die Titanprobe stellt das Äquivalent zum Abutment dar.

Es gab folgende Varianten in der Messzelle 2:

1. 100 ml 0.9 % NaCl
2. 100 ml 0.9 % NaCl abgesäuert auf pH 5
3. 100 ml 0.9 % NaCl abgesäuert auf pH 4
4. 100 ml 0.9 % NaCl abgesäuert auf pH 3
5. 100 ml 0.9 % NaCl abgesäuert auf pH 2
6. 100 ml 0.9 % NaCl + 1400 ppm NaF
7. 100 ml 0.9 % NaCl abgesäuert auf pH 5 + 1400 ppm NaF
8. 100 ml 0.9 % NaCl abgesäuert auf pH 4 + 1400 ppm NaF
9. 100 ml 0.9 % NaCl abgesäuert auf pH 3 + 1400 ppm NaF
10. 100 ml 0.9 % NaCl abgesäuert auf pH 2 + 1400 ppm NaF

Zur Durchführung des elektrochemischen Tests wurden 3 Elektroden benötigt. Die beiden Prüfkörper stellten die Arbeitselektroden (AE) dar und befanden sich in beiden Zellen. Ein Grafitstab in den Messzellen diente als Gegenelektrode und verband die Halbelemente mittels Kurzschluss zu einem galvanischen Element. Eine hier angesetzte Messelektrode zeichnete die Stromdichte auf.

Die Referenzelektrode, eine gesättigte Silber-Silberchlorid-Elektrode (Metrohm, Swiss made, Deutsche Metrohm GmbH & Co. KG, Filderstadt), wurde 30 Minuten vor Beginn der Messung in den Elektrolyten der Messzelle B eingesetzt.

Damit nach der Fluoridzugabe eine gleichmäßige Durchmischung des Elektrolyts gewährleistet werden konnte, wurde ständig mit einem Magnet gerührt.

Zur Messung der Potentiale sowie des Stroms wurde ein rechengesteuerter Potentiostat/Galvanostat (Model 263A, EG&G) verwendet. Der Potentiostat wurde vor jeder Messung neu kalibriert.

### 3.2.1.2 Versuchsdurchführung der galvanischen Messungen ohne Bürsten

Die galvanische Messung fand über einen Zeitraum von sechs Stunden statt. Die Software M352 (EG & G Princeton Applied Research, Princeton, USA) zeichnete bei der galvanischen Messung das Potential ( $E$  (SCE) mV) und die Stromdichte ( $i$  [nA/cm<sup>2</sup>]) im Intervall von 16,666 Sekunden auf.

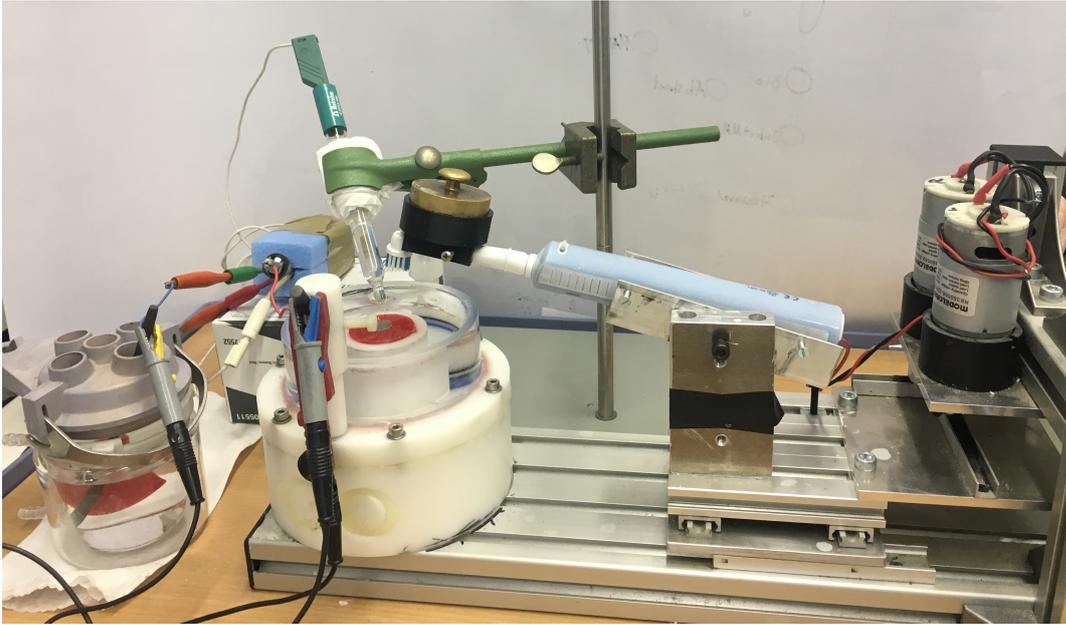
### 3.2.2 Galvanische Korrosionsmessungen mit Bürsten

Auch im Bürstversuch wurden die Titanplättchen wie in 3.1.1.1 beschrieben eingebettet und vorbereitet. Die freiliegende Probenoberfläche betrug 1,13 cm<sup>2</sup>, diese Differenz wurde bei Berechnungen des Masseverlustes sowie der umgesetzten Ladungsmenge durch Integration (siehe 3.2.4.2) berücksichtigt.

#### 3.2.2.1 Versuchsaufbau der galvanischen Messungen mit Bürstintervall

Der Versuchsaufbau ist wie in 3.2.1.1 beschrieben, jedoch wurde hier die doppelwandige Zelle B durch eine offene elektrochemische Zelle ersetzt. Diese wurde in der Sektion „Medizinische Werkstoffkunde und Technologie“ (MWT) am Universitätsklinikum Tübingen entwickelt (Sawada et al. 2017).

Um einen Kontakt zwischen Probe und Bürste herzustellen, musste der Probenhalter erhöht werden. Eigens für diese Untersuchung wurde ein 10 mm hoher Ring mit Hilfe eines 3D-Druckers (Kühling & Kühling HT500 3D Printer) hergestellt. Um die Bürstversuche durchzuführen, verwendete man einen ebenfalls in der MWT entwickelten Bürstsimulator (Heipmann 2012).



**Abb. 7: Versuchsaufbau mit Bürstsimulator**

Der durch Schrittmotoren angetriebene Bürstsimulator führte während der Bürstzyklen eine horizontale Vor-/Zurückbewegung mit stets gleicher Belastung aus. Dazu wurde ein 200 g-Gewicht genutzt. Die Halterung für dieses Gewicht wurde ebenfalls mittels 3D-Drucker für diese Arbeit entwickelt und am Bürstkopf (Oral B precision clean) befestigt. Der Halter wurde so konstruiert, dass man ihn auf dem Schaft der Zahnbürste verschieben kann, um eine Gewichtsveränderung zu erzielen. Zur Feinjustierung des exakten Anpressdrucks der Bürste wurde die Solarwaage MAULtronic S genutzt.

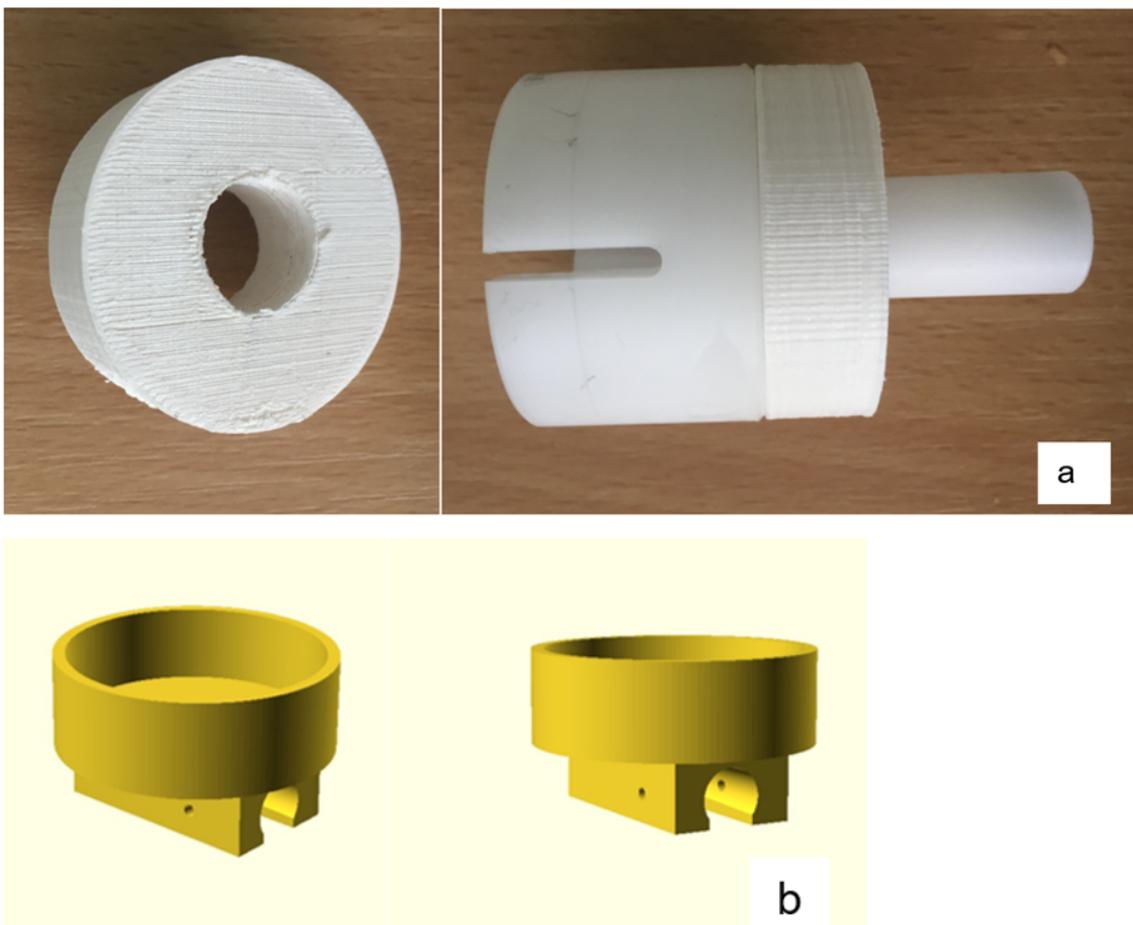
Eine Oszillationsbewegung konnte aufgrund der technischen Gegebenheiten nicht ausgeführt werden, da der Stromanschluss für den Bürstsimulator genutzt werden musste.

Ein Bürstzyklus bestand aus 95 Hin-und-Her-Bewegungen, d. h. 190-mal strich die Bürste in einer Minute über die Probe. Dafür benötigte sie pro Strecke ca. 0,32 Sekunden.

Da die Strecke, die der Bürstkopf zurücklegte, 40 mm betrug, die Titanprobe jedoch nur einen Durchmesser von 12 mm vorwies, verweilte der Bürstenkopf

0,096 Sekunden pro Strecke auf der Probe. Dies ergibt eine Kontaktzeit von 18,24 Sekunden pro Bürstzyklus.

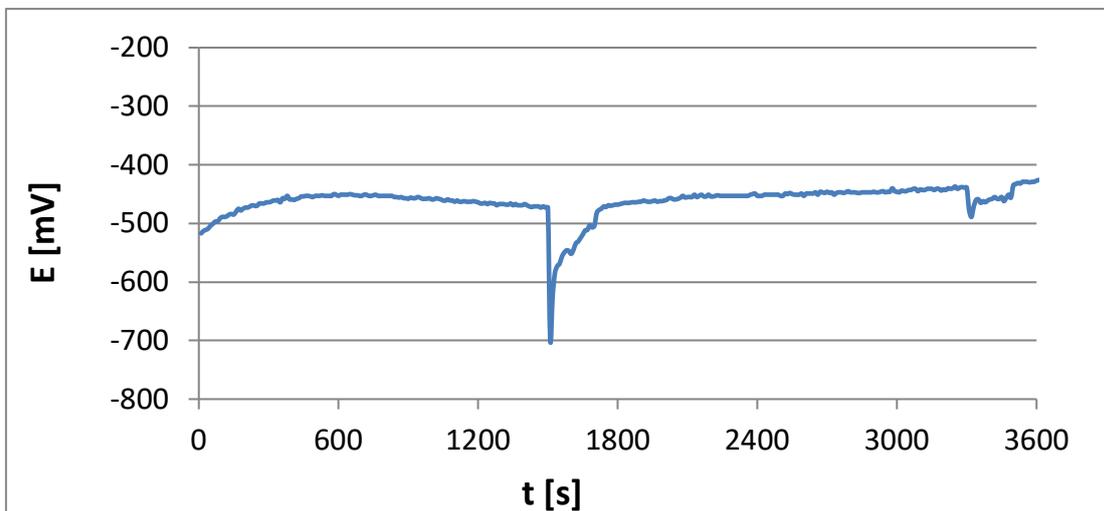
Die Fläche der Probe hat  $1,13 \text{ mm}^2$ , ca. die Hälfte ( $0,592 \text{ mm}^2$ ) beträgt die vestibuläre Fläche eines oberen Prämolaren (Lehmann et al. 2010). Wenn man von einer Putzzeit von 3 Minuten und einem Zahnbestand von 28 Zähnen (76 der Zahnbürste zugängliche Zahnflächen) ausgeht, beträgt die Kontaktzeit pro Fläche im Mittel ca. 2,4 Sekunden. Da die Probengröße einem Flächeninhalt von zwei Außenflächen der oberen Prämolaren entspricht, ergibt sich eine Kontaktzeit von 4,8 Sekunden. Die Bürstzeit der Titanprobe ist in diesem Versuch also fast viermal höher als eine entsprechende Fläche im Mund.



**Abb. 8:** a: Platzhalter b: Halter für Gewicht

### 3.2.2.2 Vorversuche der galvanischen Messungen mit Bürsten

Zunächst war in dieser Arbeit, genau wie im ersten Teil, eine galvanische Messung über sechs Stunden angedacht. In diesen sechs Stunden sollten zwei Putzintervalle stattfinden. Jedoch stellte sich bei der ersten Messung heraus, dass bei einem Aufzeichnungsintervall von 16,666 Sekunden, bedingt durch den Speicherplatz, wichtige Informationen nicht aufgezeichnet werden können und kaum Effekte sichtbar werden. Vor allem in den ersten Sekunden verändert sich das Potential und der Strom durch die Manipulation der Oxidschicht sowie deren Neubildung rapide. Wenn in dieser Zeit keine Messwerte aufgezeichnet werden, bleibt dieser Vorgang unbemerkt.



**Abb. 9:** Beispielhafte Potential-Messung mit 2 Bürstzyklen in NaCl+F<sup>-</sup>  
2. Peak nicht ausgeprägt

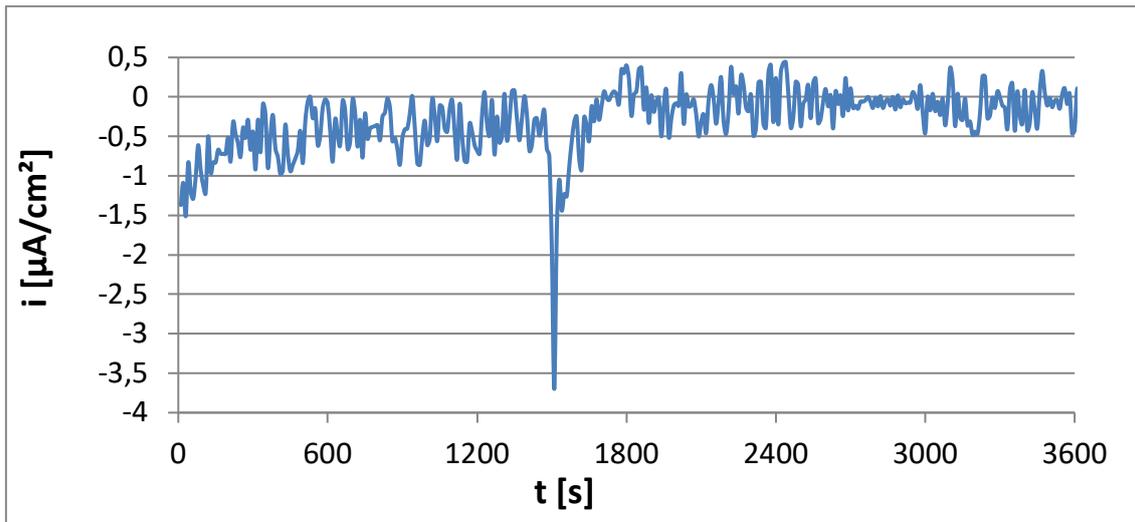


Abb. 10: Beispielhafte Stromdichte-Messung mit 2 Bürstzyklen in  $\text{NaCl}+\text{F}^-$  Peak bei 2. Messung nicht sichtbar

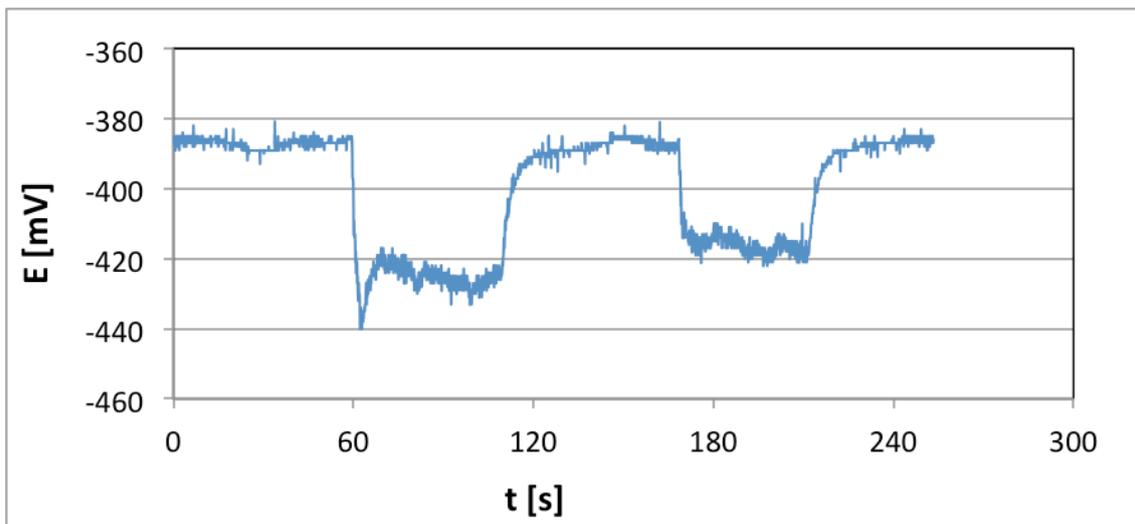


Abb. 11: Beispielhafte Potential-Messung mit 2 Bürstzyklen (1. Start 60 Sek - Ende 110 Sek, 2. Start 167 Sek. - Ende bei 210 Sek.) in  $\text{NaCl}$ , Peak zu Beginn sichtbar

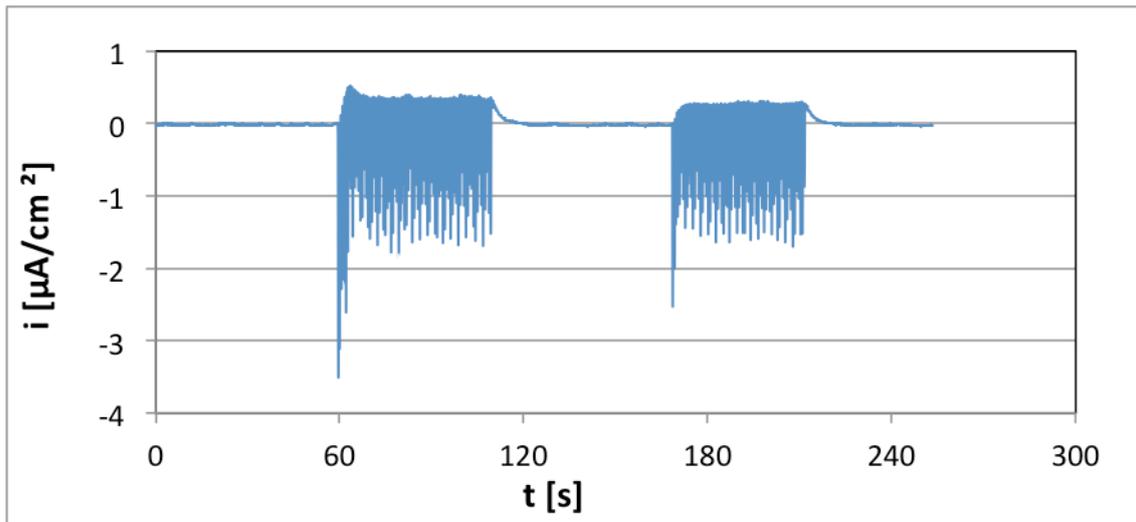


Abb. 12: Beispielhafte Stromdichte-Messung mit Bürstzyklus wie in Abb. 10  
Peak zu Beginn sichtbar

### 3.2.2.3 Versuchsdurchführung der galvanischen Messungen mit Bürsten

Ziel ist es, im Bürstintervall so viele Daten wie möglich zu sammeln. Aus diesem Grund wurde die Versuchsdurchführung modifiziert und in einer Frequenz von 0,1 Sekunden gemessen. Da das Programm jedoch lediglich eine Speicherkapazität von 4000 Daten besitzt, wurde die galvanische Messung auf 5 Minuten verkürzt. Um die Repassivierung der Oxidschicht ausreichend beurteilen zu können, wurde nur ein Putzzyklus von 60 Sekunden während der galvanischen Messung durchgeführt. Der Bürstsimulator startete eine Minute nach Versuchsbeginn und führte die Bürstbewegung 60 Sekunden aus. Somit konnten die Repassivierungsvorgänge nach Beendigung des Bürstens weitere drei Minuten beobachtet und aufgezeichnet werden. Eine zweite galvanische Messung von fünf Minuten wurde direkt hinterher geschaltet, um die anfänglich geplanten zwei Putzzyklen durchführen zu können.

Da das Potential in den ersten 30 Minuten der Messung noch stark ansteigt oder abfällt (siehe Teil 1), wurde eine 30-minütige Ecorr-Messung vor die galvanischen Messungen geschaltet, um weitgehend stabile Potentiale zu gewährleisten. Eine Messung dauerte also 2400 Sekunden und sah wie folgt aus:

- 30 Minuten Ecorr (in Abb. 13 blaue Kurve)
- 5 Minuten galvanisch; Start des Bürstsimulators nach 60 Sekunden, 1. Bürstzyklus über 60 Sekunden (in Abb. 13 rote Kurve)
- 5 Minuten galvanisch; Start des Bürstsimulators nach 60 Sekunden, 2. Bürstzyklus über 60 Sekunden (in Abb. 13 grüne Kurve)

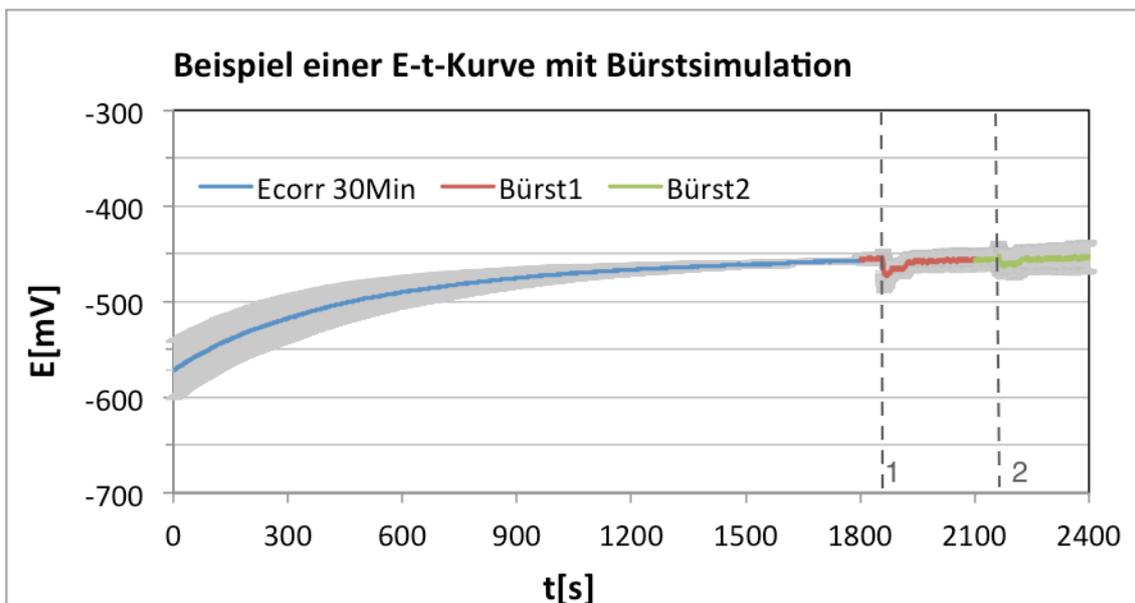


Abb. 13: Graphische Darstellung der drei Messungen: Ecorr (blau), galvanische Messung A (rot) und galvanische Messung B (grün), 1: Bürststart 1, 2: Bürststart 2

### 3.2.3 Galvanische Messkurven

Mittels Potentiostat/Galvanostat wurden im ZRA-Modus sowohl Stromdichte (flächenbezogen) als auch Potential gemessen und aufgezeichnet. Zero-Resistance-Amperemeter (ZRA) ist eine elektrochemische Messmethode, bei der ein Potentialdifferent von Null erzwungen wird, näher in 5.1.4 erläutert. Zur Auswertung wurden Diagramme der jeweiligen Messmethoden erstellt:

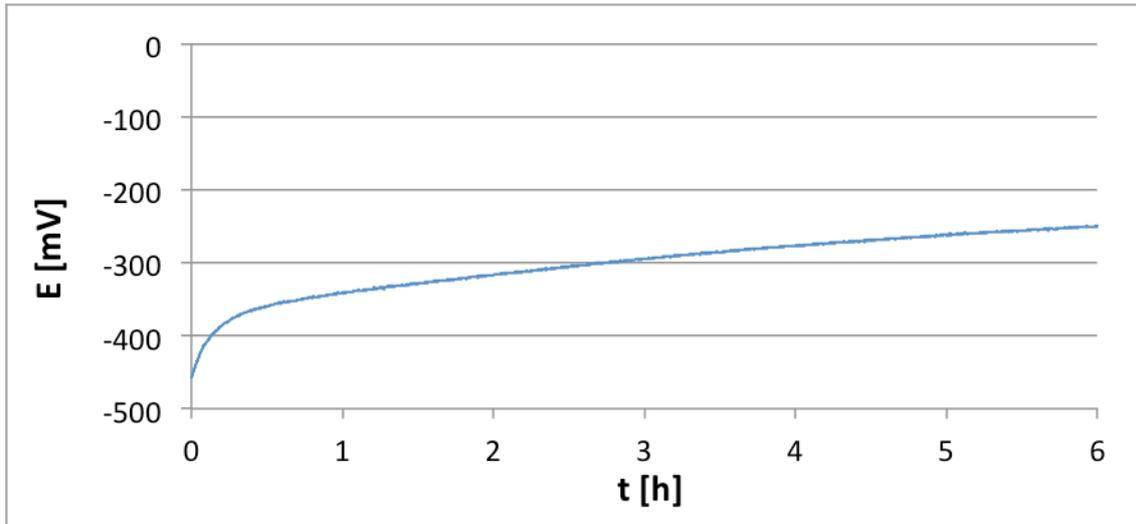


Abb. 14: Beispielhafte Potential-Messung; Kochsalz, Messdauer 6 Stunden

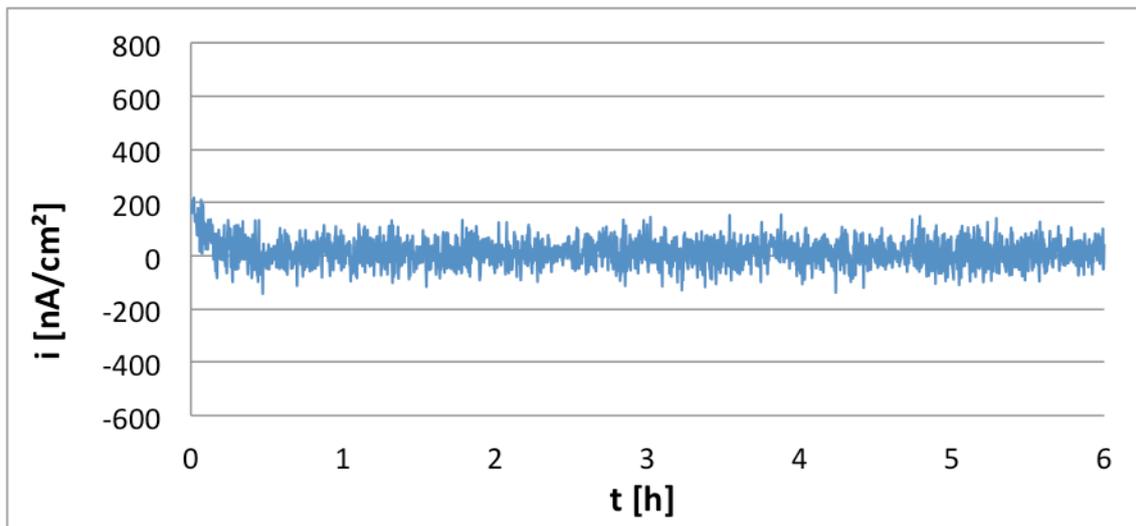


Abb. 15: Beispielhafte Stromdichte-Messung; Kochsalz, Messdauer 6 Stunden

Die Darstellungen und Berechnungen der Daten erfolgten mit Excel 2011 für Mac.

### 3.2.4 Auswertung des Masseverlusts

In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Methoden verwendet, um den korrosionsbedingten Masseverlust zu analysieren.

#### 3.2.4.1 Spektrometrische Analyse des in Lösung gegangenen Titans

Nach Beendigung der galvanischen Messung wurden von jedem Elektrolyt 10 ml mit einer Pipette entnommen und in einem PP-Röhrchen (188171, Greiner Bio One GmbH, Frickenhausen) bis zur Analyse eingefroren.

Die gesammelten Proben wurden mittels eines Spektrometers auf gelöstes Titan untersucht.

Mittels einer hochkonzentrierten Titan-Standardlösung (Titanium, plasma standard solution, Specpur (R), Ti 1000 µg/ml, Alpha Aesar Karlsruhe) wurde zunächst eine Eichkurve mit den Konzentrationen 0,2 mg/ml, 2 mg/ml und 10 mg/ml erstellt und die Kalibrierung des Spektrometers mittels Standardlösung durchgeführt. In Lösung gegangenes Titan wurde in drei Messdurchläufen bei zwei verschiedenen Wellenlängen gemessen und die Mittelwerte sowie Standardabweichungen davon bestimmt. Bei Elektrolyten mit hohen Konzentrationen gelösten Titans, wie es bei den Messreihen TiK3F und TiK2F der Fall war, musste die Lösung 1:10 verdünnt werden, um verwertbare Ergebnisse zu erzielen. Die Nachweisempfindlichkeit der Titankonzentration lag bei 0,03 mg/l (blank detection limit). Die Menge des freigesetzten Metalls wurde mittels der Probengröße auf mg/cm<sup>2</sup> umgerechnet. Es wurden nur die Elektrolytproben zur Auswertung genutzt, die direkt nach den Messungen entnommen wurden.

In den Proben von Zelle 1 wurde kein gelöstes Titan gemessen, daher werden in dieser Arbeit nur Ergebnisse aus Zelle 2 aufgeführt.

### 3.2.4.2 Bestimmung des Masseverlusts mittels Faradayschem Gesetz

Zusätzlich wurde der Massenverlust des Titans mittels Faradayschem Gesetz berechnet:

$$m = \frac{M * Q}{z * F}$$

Die Werte für die Ladungsmenge Q wurden durch Integration der Fläche aus den Stromdichtekurven über die Zeit berechnet. Sowohl für die gesamte Messdauer der galvanischen Messungen als auch für den einzelnen Bürstzyklus.

Die Berechnungen für Titan wurden sowohl für zwei- als auch für dreiwertiges Titan durchgeführt, denn Titan liegt nicht immer gleichwertig in der Lösung vor bzw. geht nicht immer gleichwertig in Lösung. Bei elektrochemischen Prozessen geht zuerst  $Ti^{2+}$  und im späteren Verlauf dann  $Ti^{3+}$  in Lösung. (Cotton 1960)

Die abgeschiedene Masse wurde zum Schluss noch auf die Probenfläche umgerechnet.

### 3.2.5 Optische Bewertung

Zur optischen Betrachtung wurden die Proben makroskopisch, mikroskopisch und mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops betrachtet.

Der makroskopischen Betrachtung waren durch das Auflösungsvermögen des Auges Grenzen gesetzt. Deswegen bediente man sich in dieser Arbeit weiteren Hilfsmitteln wie der Auflichtmikroskopie, die Bilder mit einer Vergrößerung von bis zum 32-fachen lieferte. Mit dem Rasterelektronenmikroskop wurden Bilder mit einer 10000-fachen Vergrößerung aufgenommen werden.

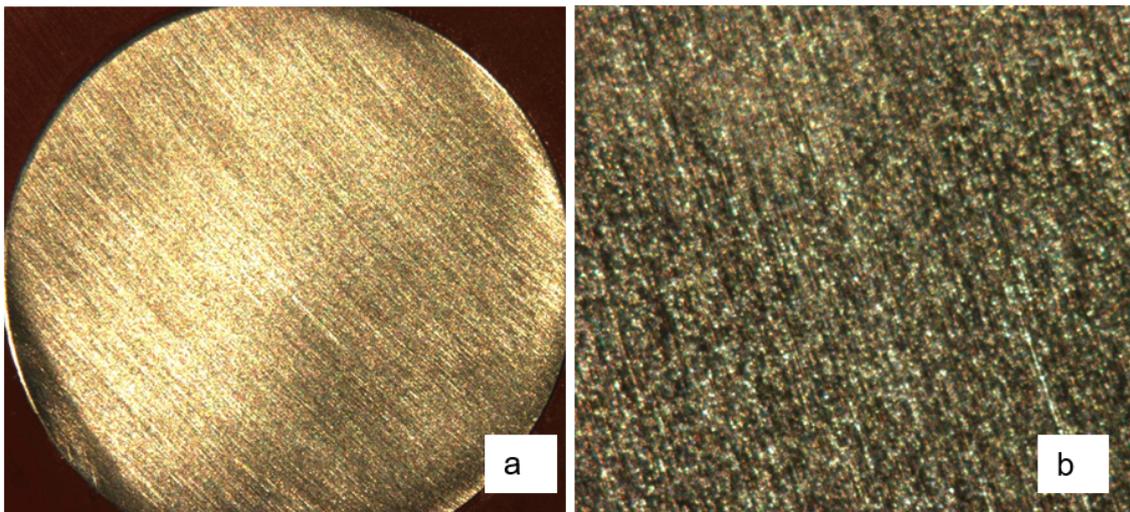
### 3.2.5.1 Makroskopische Bewertung

Nach den Messungen wurden die Proben getrocknet und begutachtet, bei korrosionsbedingten Veränderungen wurden die Proben fotografiert.

### 3.2.5.2 Mikroskopische Bewertung

Einzelne Probenpaare einer Messreihe wurden unter einem Lichtmikroskop (M400, Wild Heerbrugg, Schweiz) mit 6,6-, 10-, 20- und 32-facher Vergrößerung betrachtet und fotografiert.

Die Titanproben aus Zelle 1 zeigten nach den Messungen keine veränderte Probenoberfläche. Deshalb werden in der Arbeit nur mikroskopische Bilder der Zelle 2 abgebildet.



**Abb. 16:** Titanprobe aus Zelle 1 nach der Messung a) 6,3-, b) 32-facher Vergrößerung

### 3.2.6 REM und EDX

Aus jeder Messreihe des Versuchsblocks TiF-Bürst (fluoridhaltiger Elektrolyt am Bürstsimulator) wurde ein Prüfkörper exemplarisch für die REM- und EDX-Analysen ausgewählt. Zum Vergleich wurden zusätzlich Proben der Messreihen Ti4F-galv6h, Ti4-Bürst sowie eine Referenzprobe (geschliffen) analysiert.

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird ein Elektronenstrahl in einem bestimmten Muster über das vergrößert abzubildende Objekt geführt (gerastert). Dabei werden die Wechselwirkungen der Elektronen mit der Oberfläche des Objektes zur Erzeugung eines Bildes genutzt.

Zu Beginn wurden die Proben zunächst zersägt (Accutom 50, Struers), um möglichst viele Prüfkörper gleichzeitig analysieren zu können. Danach wurden die Oberflächen mit Gold-Palladium besputtert, um ein Aufladen durch den Elektronenstrahl zu vermeiden.

Die rasterelektronische Betrachtung wurde mit dem Elektronenmikroskop (Zeiss, LEO 1430) durchgeführt und fotografisch belegt. Es wurden stets Aufnahmen von der Probenmitte bei einer 200-, 1000-, 5000- und 10000-fachen Vergrößerung erstellt. Da am Rand der Titanprobe die Bürstintensität geringer war als in der Mitte der Probe, wurden bei den gebürsteten Proben zusätzlich Aufnahmen vom Probenrand aufgenommen. So können eventuelle Unterschiede der Probenoberfläche dargestellt werden.

Parallel dazu erfolgte die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX), bei der ein Elektronenstrahl auf der Objekt Oberfläche eine Röntgenemission induziert. Diese charakteristische Röntgenstrahlung ist spezifisch für jedes Element und gibt so Aufschluss über die Zusammensetzung der Probenoberfläche. Die erhaltenen Datensätze können in einem EDX-Spektrum visualisiert werden. Das EDX-Spektrum besteht aus den elementspezifischen Peaks und dem breiten unspezifischen Untergrund, der durch Bremsstrahlung erzeugt wird.

So kann untersucht werden, ob Natrium und Fluorid in der Oxidschicht eingelagert wurden. Die Messzeit betrug 200 Sekunden.

### 3.2.7 Statistische Auswertung

Zur statistischen Bewertung wurden Mittelwert und Standardabweichung bestimmt.

Jeder Versuch wurde fünfmal durchgeführt. Verlief eine Messung fehlerhaft (Stromausfall, defekter Potentiostat), so wurde die Messung wiederholt. Ergaben die Messergebnisse große Differenzen, siehe Ti5F- und Ti4F-galv6h und Ti2F-Bürst, so führte man weitere Versuche durch, um eine Tendenz zu erkennen.

Streute nur eine Messung einer Messreihe, wurde diese nicht zur Berechnung des Mittelwertes herangezogen. Bei den Messreihen Ti4- und Ti2-galv6h sowie TiKSF-, Ti4F- und Ti2-Bürst dienten folglich nur vier Messungen zur Berechnung des Mittelwertes.

Gründe, weshalb diese Messungen zu sehr streuten, könnten eventuell sein, dass diese Prüfkörper fehlerhaft waren oder dass ein Fehler bei der Versuchsdurchführung aufgetreten ist.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Galvanische Korrosionsmessungen ohne Bürsten (6 h)

#### 4.1.1 Darstellung der galvanischen E-t-Messkurven

In den Abbildungen der nachfolgenden Abschnitte werden zunächst alle Mittelwerte der unterschiedlichen Messreihen mit und ohne Fluorid jeweils in einem Diagramm dargestellt und können so miteinander verglichen werden. Die Standardabweichungen werden aufgrund der unübersichtlichen Darstellung erst ab Abb. 21 aufgeführt.

Darüber hinaus werden die Potentialkurven der Titanproben eines pH-Wertes mit und ohne Fluorid jeweils zusammen dargestellt. Somit kann aufgezeigt werden, wie sich die Anwesenheit von Fluorid auf die Potentialkurven auswirkt. Die Mittelwertkurven werden mit Standardabweichung dargestellt.

Während in den nachfolgenden Abbildungen die Mittelwerte der Potentialmessungen dargestellt sind, können die einzelnen Potentiale der jeweiligen Messung aus dem Anhang entnommen werden.

Die Messgenauigkeit des Potentiostaten beträgt 0,25 mV.

**Tab. 4: Erklärung der Legenden aus den galv. E-t-Kurven**

<b>TiK</b>	0,9 % NaCl
<b>Ti5</b>	0,9 % NaCl abgesäuert auf pH5 mit H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
<b>Ti4</b>	0,9 % NaCl abgesäuert auf pH4 mit H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
<b>Ti3</b>	0,9 % NaCl abgesäuert auf pH3 mit H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
<b>Ti2</b>	0,9 % NaCl abgesäuert auf pH2 mit H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>

TiKF, Ti5F, Ti4F, Ti3F, Ti2F stellen ebenfalls die pH-Abhängigkeit der Elektrolyten dar, jedoch mit der Zugabe von 1400 ppm F<sup>-</sup>.

Es folgt zunächst die Darstellung der E-t-Messkurven, danach die Auswertung der E-t-Plots.

#### 4.1.1.1 Darstellung der galv. E-t-Messkurven in Abhängigkeit des pH-Wertes ohne Fluorid – Übersicht

Abb. 17 zeigt die Mittelwertkurven der Messreihen Ti-galv6h. Die Kurven verlaufen sehr ähnlich und liegen nah beieinander. Zu Beginn der sechsständigen Messung liegen die Potentiale zwischen  $-356,4 \pm 27,7$  mV und  $457,4 \pm 47,3$  mV. Im Verlauf steigen alle Potentiale stetig an. Während der Messung erreichen die Potentiale keine stabilen Werte und liegen am Ende der Messung zwischen  $-177,5 \pm 11,4$  mV bis  $-249,4 \pm 48,5$  mV. Die Mittelwertkurve der Messungen NaCl/NaCl (TiK) verzeichnet über die gesamte Messdauer die negativsten Werte.

Ti4 verläuft parallel dazu, weist jedoch ein um 80 bis 100 mV positiveres Potential auf und besitzt somit die positivsten Werte dieses Messblocks.

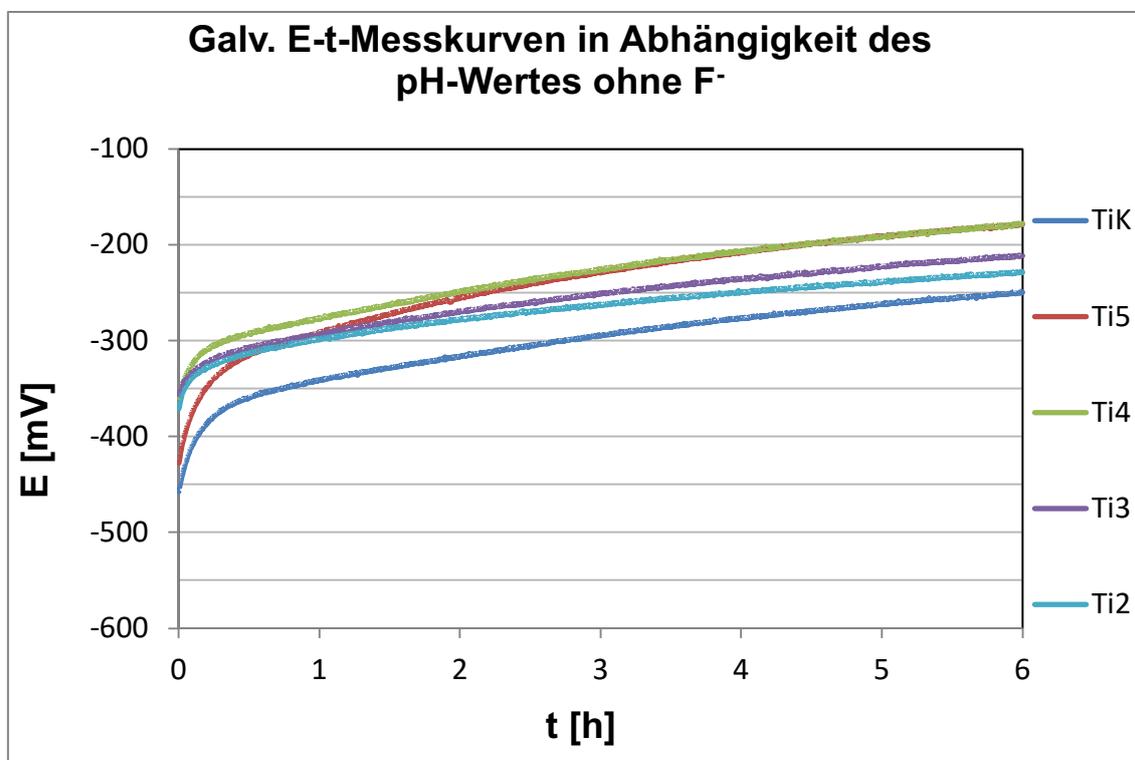


Abb. 17: Potentialmessung E/t, Vergleich der Mittelwerte der Versuchsreihen Ti-galv6h ohne NaF

#### 4.1.1.2 Darstellung der galv. E-t-Messkurven in Abhängigkeit des pH-Wertes mit Fluorid – Übersicht

Fügt man den Elektrolytlösungen mit den unterschiedlichen pH-Werten nun 1400 ppm Fluorid hinzu, verändern sich die Potentiale wie in Abb. 19 dargestellt.

Das Potential von NaCl+F-/NaCl (TiKF) weist die positivsten Werte auf und startet bei  $-514,8 \pm 56,2$  mV. Im Verlauf steigt die Kurve stetig an, bis ein Potential von ca.  $-267 \pm 12,7$  mV am Ende der Messung erreicht wird. Im Gegensatz dazu kommt es bei den restlichen Messungen zur Stabilisierung der Potentiale. Die schnellste Stabilisierung kann man nach einigen Minuten bei Ti5F erkennen. Das Startpotential der Mittelwertkurve liegt bei  $-560 \pm 36,7$  mV. In Abb. 20 ist zusätzlich die Standardabweichung abgebildet, die zu Beginn der Messung am größten ist. Einige Potentiale fallen zunächst ab, andere steigen direkt an. Zwei Messungen dieser Messreihe wurden für die Mittelwertberechnung aussortiert, da die Streuung zu groß war. Diese Messungen wurden wiederholt, um eine Tendenz zu erkennen.

Der Mittelwertgraph Ti4F-galv6h besitzt ein Startpotential von  $-885,4 \pm 281,2$  mV. Nach einer Stunde liegt der Mittelwert bei  $999,2 \pm 72,1$  mV. Am Ende der sechsstündigen Messung wurden Potentiale von  $-956 \pm 40,9$  mV aufgezeichnet.

Hier fällt auf, dass die Standardabweichung stark variiert. Bei den Messungen treten zwei verschiedene Kurvenverläufe auf. Zum besseren Verständnis werden die Graphen der Messungen in Abb. 18 abgebildet und in zwei Gruppen eingeteilt, A und B.

Bei den Messungen der Gruppe A (M2, M3, M4) fallen die Potentiale anfänglich extrem ab, von  $-500$  bis  $-1100$  mV, diese steigen während der gesamten Messdauer auf  $-1000$  mV. Die Messungen der Gruppe B (M6, M7, M8) starten mit Potentialen um  $-1100$  mV und verlaufen um  $100$  mV oberhalb der

Messungen der Gruppe A. Am Ende der Messungen nähern sich beide Gruppen an.

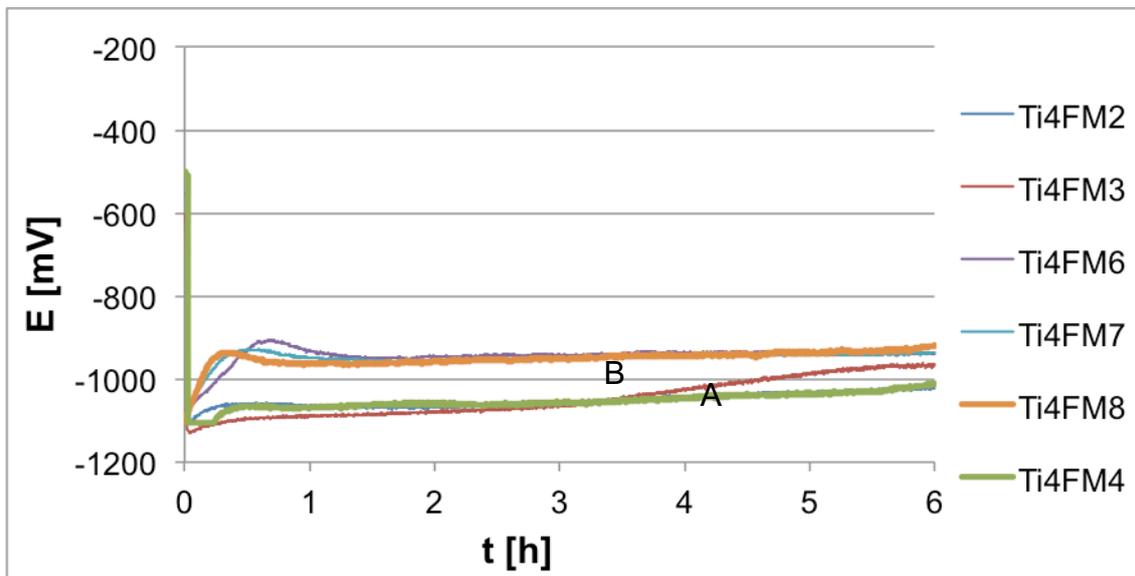


Abb. 18: Messkurven der Messreihe Ti4Fgalv6h

Bei der Messreihe im fluoridierten Elektrolyten mit einem pH-Wert von 3 gibt es kaum Abweichungen, in Abb. 20 zu sehen. Die Kurvenverläufe der einzelnen Messungen sind fast deckungsgleich. Das Potential liegt bei  $-1006,4 \pm 8,6$  mV zu Beginn der Messung und steigt in den ersten 20 Minuten um 150 mV an. Danach kommt es zu einem leichten Abfall von ca. 25 mV. Nach einer Stunde kann man von annähernd stabilen Werten sprechen ( $-872,8 \pm 5$  mV). In den restlichen fünf Stunden steigt das Potential nur noch um wenige Millivolt auf  $-836,8 \pm 14,3$  mV an.

Auch bei Ti2F ist die Standardabweichung sehr gering. Das Potential startet bei ca.  $-935 \pm 19,5$  mV und steigt zunächst steil auf ca. -900 mV an. Danach kommt es zur kurzzeitigen Abflachung der Kurve, die nach einigen Minuten wieder ansteigt. Nach zwei Stunden ist das Potential stabil und endet bei ca.  $-775 \pm 11,9$  mV.

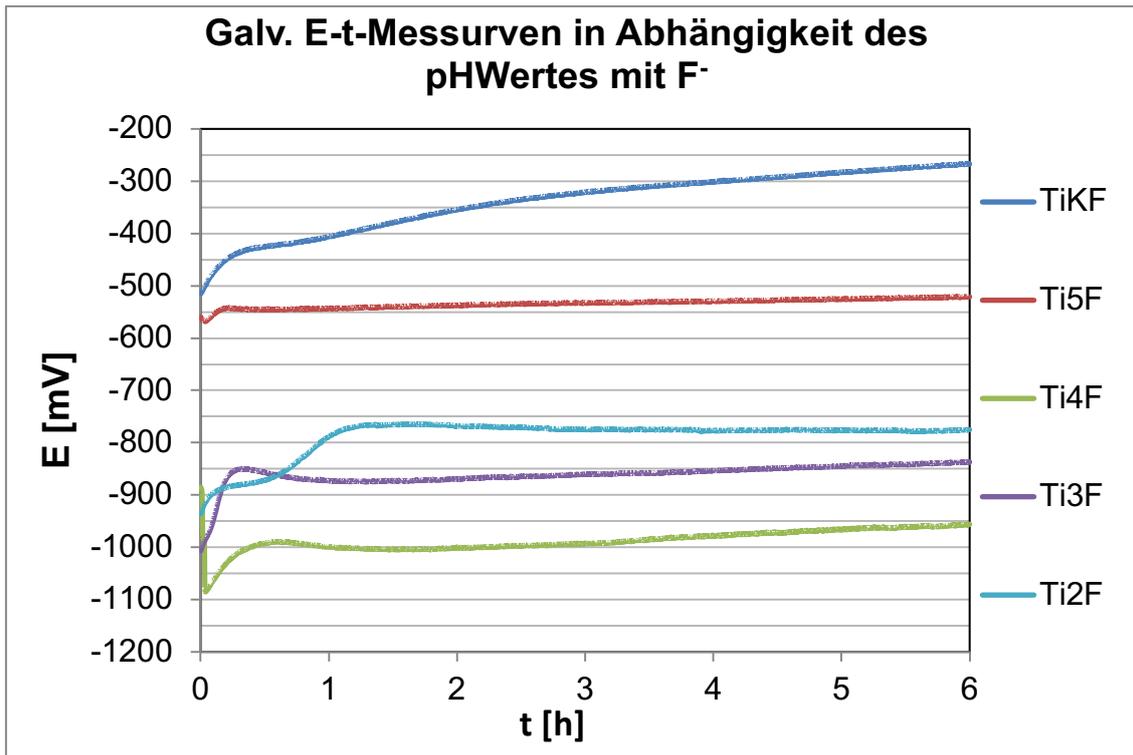


Abb. 19: Potentialmessung: E/t, Vergleich der Mittelwerte der Versuchsreihen TiF-galv6h mit NaF, dargestellt ohne Standardabweichung

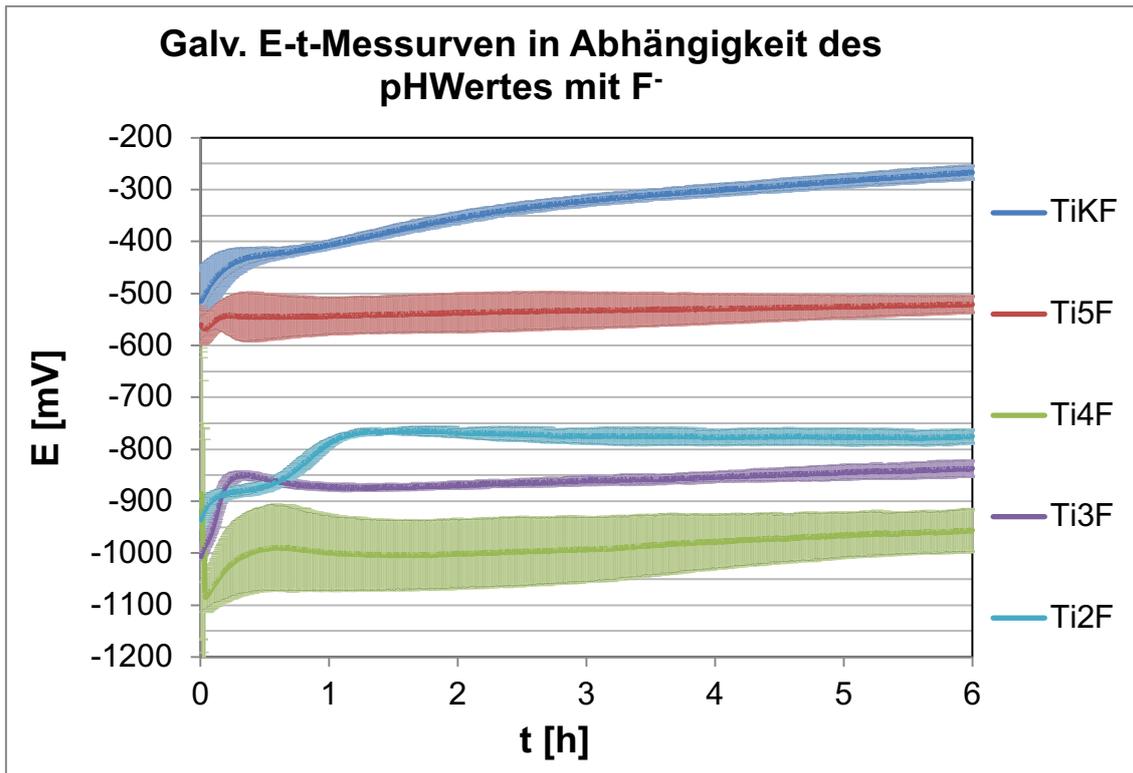


Abb. 20: Potentialmessung: E/t, Vergleich der Mittelwerte der Versuchsreihen TiF-galv6h mit Standardabweichung mit NaF, dargestellt mit Standardabweichung

#### 4.1.1.3 Galvanische E-t-Kurven in Abhängigkeit des pH-Wertes – Gegenüberstellung mit und ohne Fluorid

Der direkte Vergleich vom Elektrolyt NaCl/NaCl mit und ohne Fluorid ist in Abb. 21 dargestellt. Die Standardabweichung ist im Elektrolyten ohne Fluorid größer. Zu Messbeginn liegt das Potential von TiKF lediglich 57,4 mV unter der Mittelwertkurve von TiK. Nach sechs Stunden haben sich beide Potentiale weiter angenähert, der Unterschied beträgt weniger als 17,6 mV.

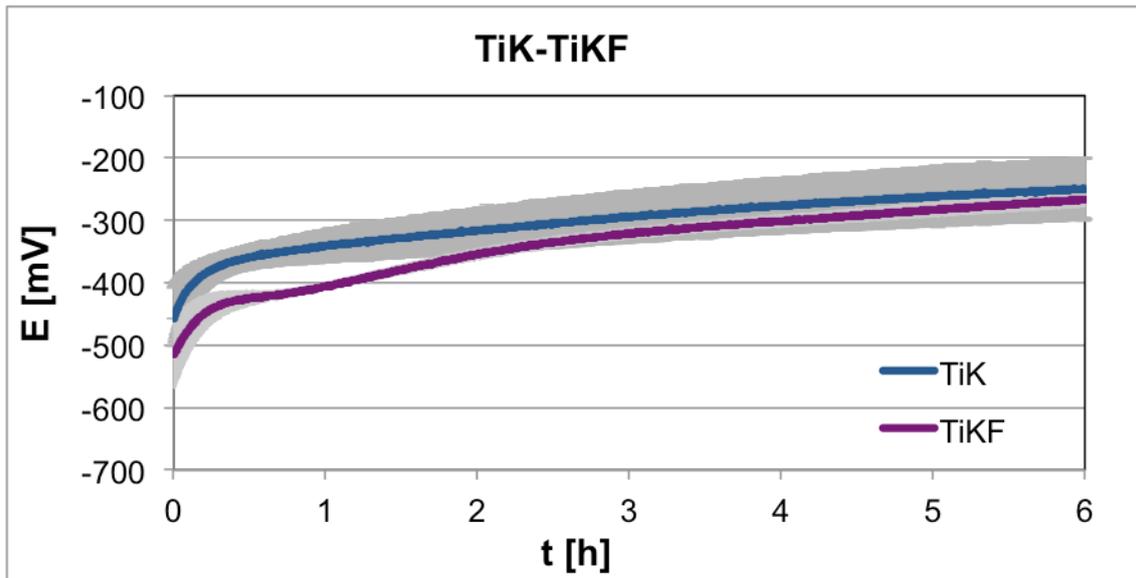


Abb. 21: Potentialmessung: E/t, Vergleich der Mittelwerte der Versuchsreihen im Elektrolyten NaCl/NaCl mit und ohne Fluorid

Die Potentialkurve von Ti5 (Abb. 22) beginnt bei  $-427,6 \pm 27,1$  mV und steigt kontinuierlich an, bis sie nach sechs Stunden  $-178,4 \pm 19,4$  mV erreicht. Dagegen stabilisiert sich das Potential von Ti5F kurz nach Messbeginn und erreicht Werte von  $-521 \pm 15,1$  mV. Die Streuung bei Ti5F ist deutlich stärker.

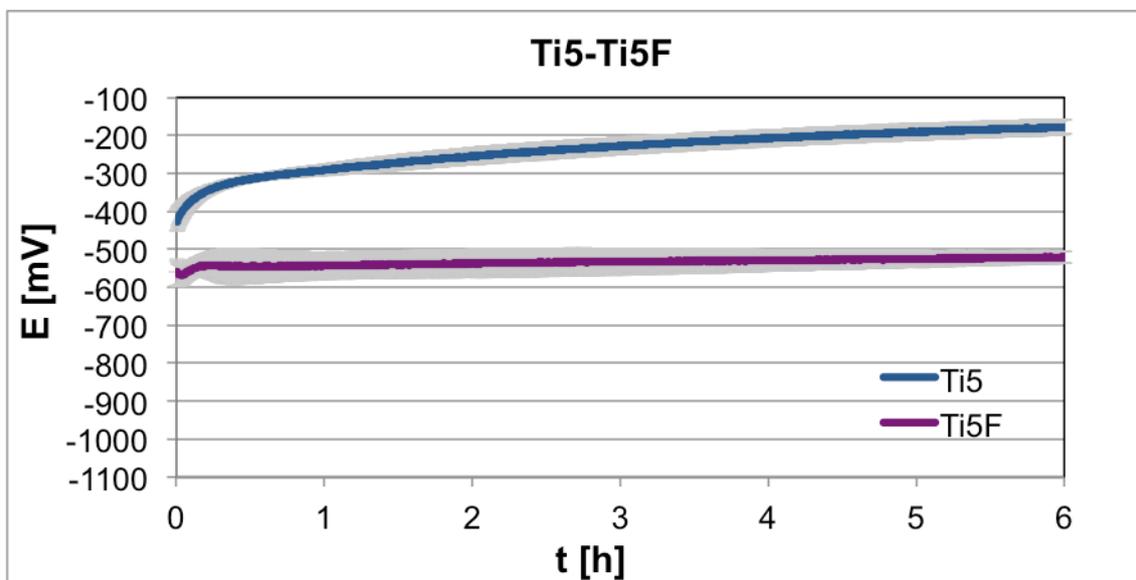


Abb. 22: Potentialmessung: E/t, Vergleich der Mittelwerte der Versuchsreihen im Elektrolyten Ti5/NaCl mit und ohne Fluorid

Die größte Potentialdifferenz ist in Abb. 23 zu erkennen. Bei Messungen in den Elektrolyten Ti4/NaCl treten die positivsten Potentiale auf, wohingegen die Zugabe von Fluorid zu den niedrigsten Potentialen führt. Allerdings ist die Standardabweichung der Testreihe Ti4F mit Abstand am größten.

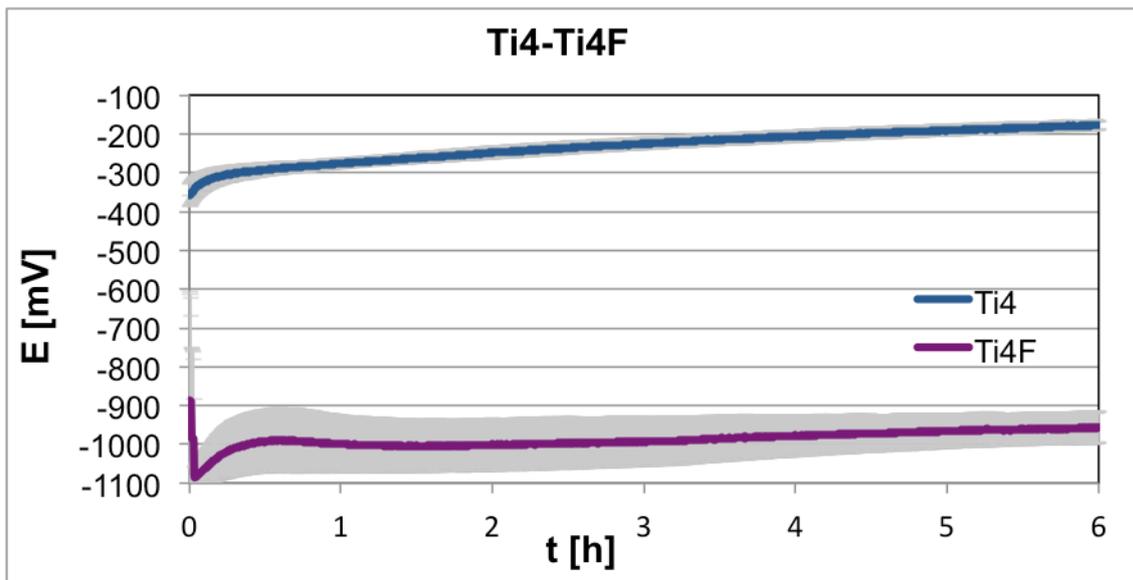


Abb. 23: Potentialmessung: E/t, Vergleich der Mittelwerte der Versuchsreihen im Elektrolyten Ti4/NaCl mit und ohne Fluorid

Auch bei einem pH-Wert von 3 weisen die Potentiale mittlere Differenzen von 650,3 mV auf. Die Streuungen sind gering. Die Messungen konnten gut reproduziert werden, siehe Abb. 24.

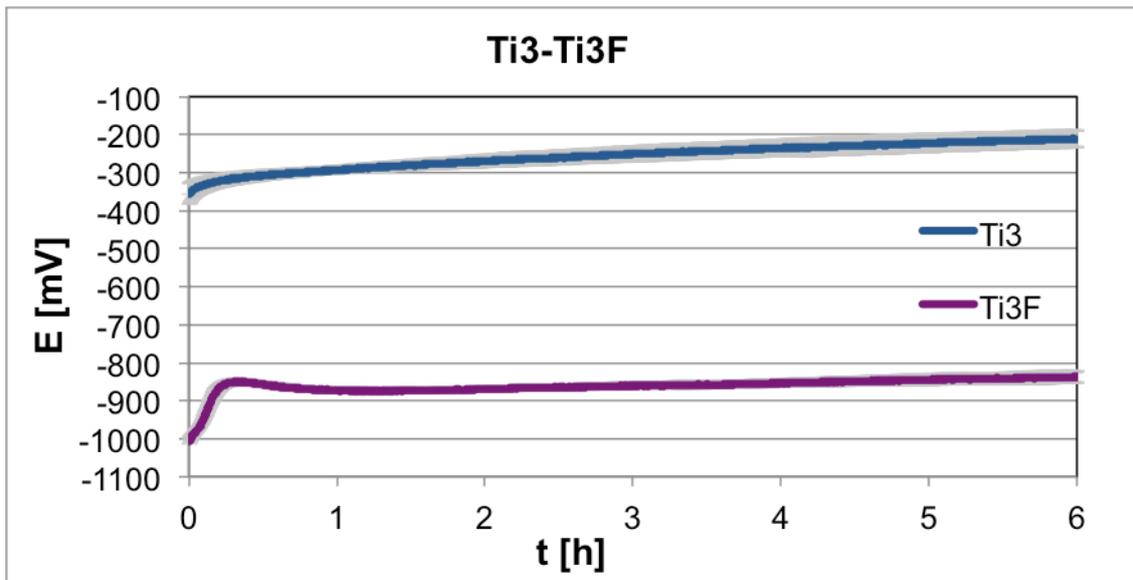


Abb. 24: Potentialmessung: E/t, Vergleich der Mittelwerte der Versuchsreihen im Elektrolyten Ti3/NaCl mit und ohne Fluorid

Auffallend gering ist bei den Messungen Ti2F (Abb. 25) die Standardabweichung. Auch hier liegen die einzelnen Messungen dicht beieinander.

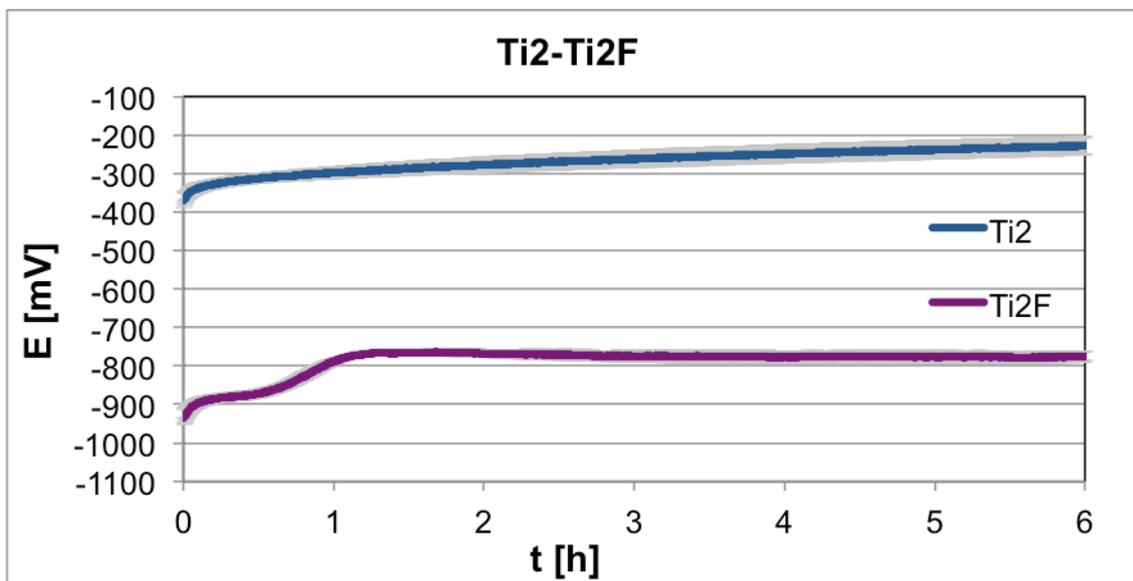


Abb. 25: Potentialmessung: E/t, Vergleich der Mittelwerte der Versuchsreihen im Elektrolyten Ti2/NaCl mit und ohne Fluorid

## 4.1.1.4 Bestimmung der Potentialdifferenzen zu jeder Stunde

In Tab. 5 und Tab. 6 sind die Mittelwerte der Start- und der Endwert sowie die Potentiale im zeitlichen Verlauf zu jeder vollen Stunde in Abhängigkeit des pH-Wertes und im Vergleich mit/ohne Fluorid dargestellt.

**Tab. 5: Mittelwerte und Standardabweichung der Messwerte ohne Fluorid in mV**

Parameter	TiK	Ti5	Ti4	Ti3	TiK2
Start	-457,4 ± 47,3	-427,6 ± 27,1	-359,0 ± 29,5	-356,4 ± 27,7	-371,0 ± 20,6
1 Std.	-340,8 ± 24,3	-290,8 ± 13,0	-276,0 ± 10,8	-293,8 ± 8,0	-298,8 ± 13,4
2 Std.	-316,8 ± 34,6	-255,2 ± 21,6	-249,0 ± 14,9	-269,2 ± 15,5	-277,5 ± 17,8
3 Std.	-294,4 ± 40,4	-229,2 ± 21,2	-249,0 ± 14,9	-250,4 ± 18,5	-262,8 ± 21,3
4 Std.	-277,0 ± 44,0	-207,6 ± 21,3	-206,3 ± 13,3	-235,8 ± 20,3	-249,3 ± 21,4
5 Std.	-261,6 ± 47,2	-191,0 ± 20,3	-191,8 ± 12,9	-222,0 ± 21,7	-239,0 ± 21,2
6 Std.	-249,4 ± 48,5	-178,4 ± 19,4	-177,5 ± 11,4	-211,2 ± 21,7	-228,5 ± 22,2

**Tab. 6: Mittelwerte und Standardabweichung der Messwerte mit Fluorid in mV**

Parameter	TiKF	Ti5F	Ti4F	Ti3F	Ti2F
Start	-514,8 ± 56,2	-560,0 ± 36,7	-885,4 ± 281,2	-1006,7 ± 8,6	-935,7 ± 19,7
1 Std.	-406,4 ± 5,3	-542,8 ± 34,3	-999,2 ± 72,1	-872,8 ± 5,0	-788,5 ± 5,8
2 Std.	-354,4 ± 9,5	-537,2 ± 35,8	-1000,4 ± 66,2	-868,5 ± 6,3	-768,3 ± 7,1
3 Std.	-320,8 ± 9,8	-533,2 ± 32,7	-992,8 ± 61,1	-859,8 ± 7,5	-774,7 ± 14,0
4 Std.	-300,8 ± 10,2	-528,8 ± 27,3	-978,6 ± 51,2	-853,2 ± 8,2	-776,5 ± 14,9
5 Std.	-282,6 ± 10,8	-525,8 ± 19,7	-966,2 ± 43,5	-844,5 ± 13,5	-776,0 ± 14,9
6 Std.	-267,0 ± 12,7	-521,0 ± 15,1	-956,0 ± 40,9	-836,8 ± 14,3	-775,0 ± 11,9

Die Abb. 26 bis Abb. 33 verdeutlichen nochmals den Potentialunterschied zwischen den Messreihen mit und ohne Fluorid.

Die Balken der Messreihen mit Fluorid werden, wie schon in den Abb. 19 bis Abb. 25 lilafarben, dargestellt.

Während die Potentiale der Messreihen ohne Fluorid nah beieinanderliegen, ist der Potentialunterschied bei den Messungen mit Fluorid deutlich größer.

Zu jedem Zeitpunkt der Auswertung ist das Potential von TiKF am höchsten, danach folgt Ti5F mit gering negativeren Potentialwerten. Die negativsten Potentiale zeigen die Balken von Ti4F. Nur das Startpotential von Ti4F liegt oberhalb der Potentiale von Ti3F und Ti2F. Dies ist dadurch zu erklären, dass bei einigen Messungen der Ti4F-Reihe die Potentiale erst drei Sekunden nach dem Start rapide abfielen und somit nicht im „Potential Start“ der Tabelle erfasst sind. Dies erklärt auch die große Breite der Standardabweichung beim Ti4F Startpotential.

In Abb. 32 und Abb. 33 sind die Mittelwerte der Potentiale nach den sechsstündigen galvanischen Messungen abgebildet. Im Versuchsblock Ti-galv6h liegen die Potentiale am Ende der Messungen bei ca. -200 mV. Unter Zugabe von Fluorid liegen die Potentiale deutlich darunter. Die negativsten Potentiale konnten im fluoridhaltigen Elektrolyten mit einem pH-Wert von 4 aufgezeichnet werden.

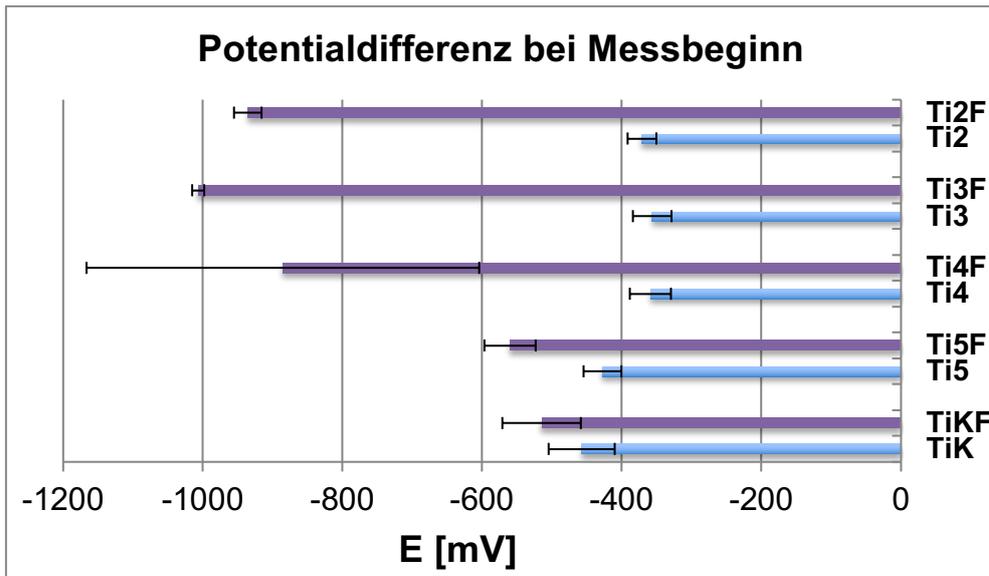


Abb. 26: Graphische Darstellung der Mittelwerte der Potentialdifferenzen mit und ohne Fluorid zu jeder vollen Stunde der galvanischen Messung mit den Werten aus Tab. 4 und Tab. 5

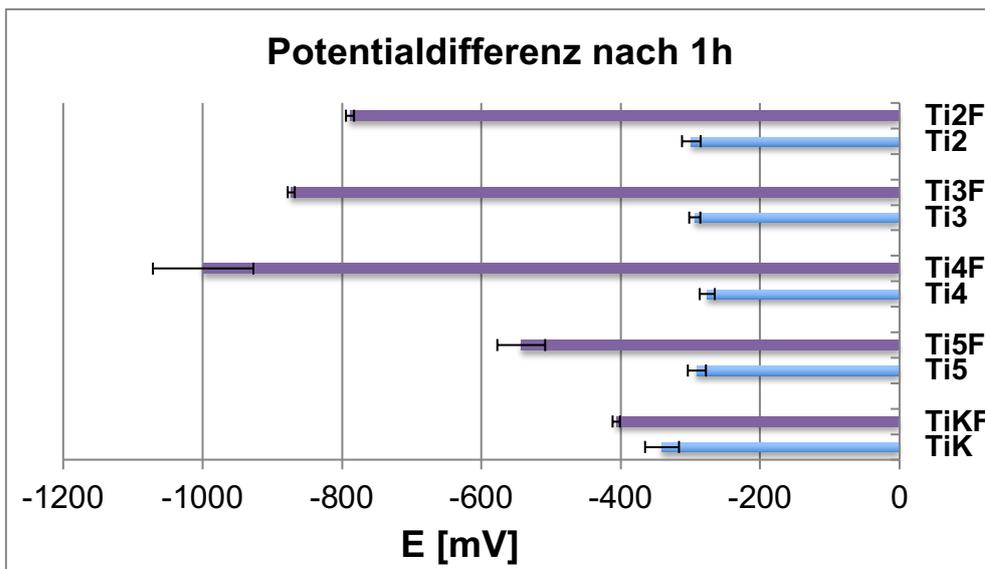


Abb. 27: Graphische Darstellung der Mittelwerte der Potentialdifferenzen mit und ohne Fluorid zu jeder vollen Stunde der galvanischen Messung mit den Werten aus Tab. 4 und Tab. 5

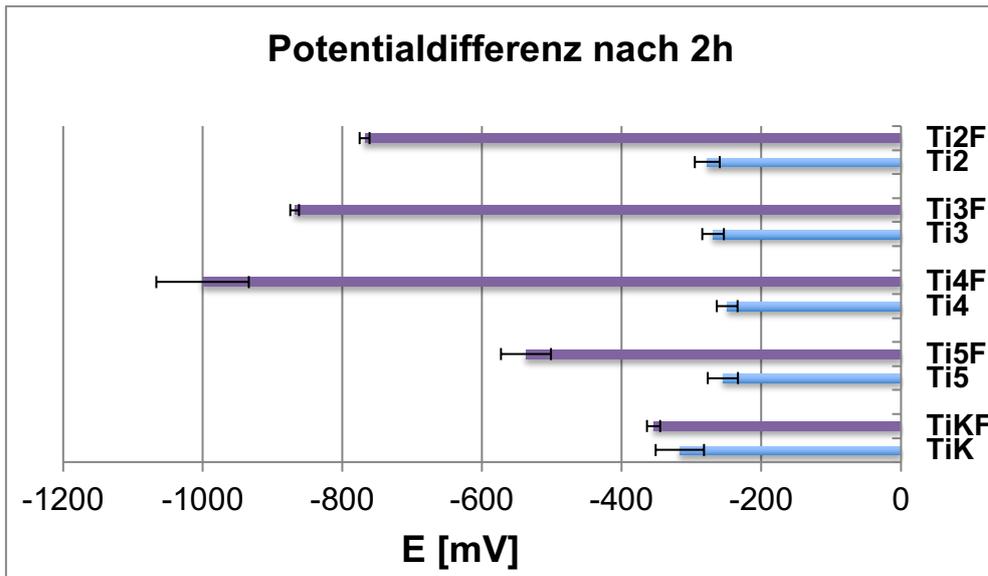


Abb. 28: Graphische Darstellung der Mittelwerte der Potentialdifferenzen mit und ohne Fluorid zu jeder vollen Stunde der galvanischen Messung mit den Werten aus Tab. 4 und Tab. 5

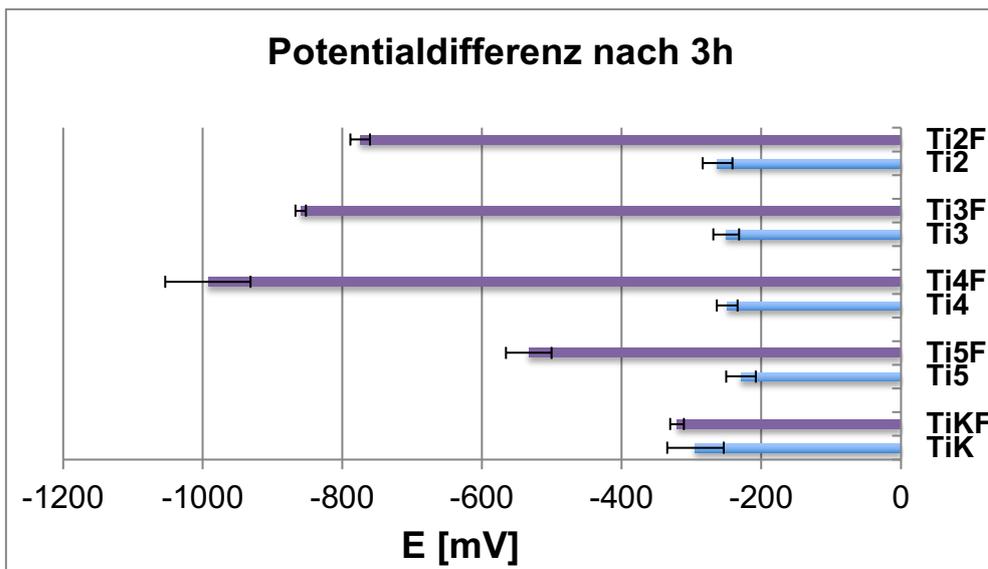


Abb. 29: Graphische Darstellung der Mittelwerte der Potentialdifferenzen mit und ohne Fluorid zu jeder vollen Stunde der galvanischen Messung mit den Werten aus Tab. 4 und Tab. 5

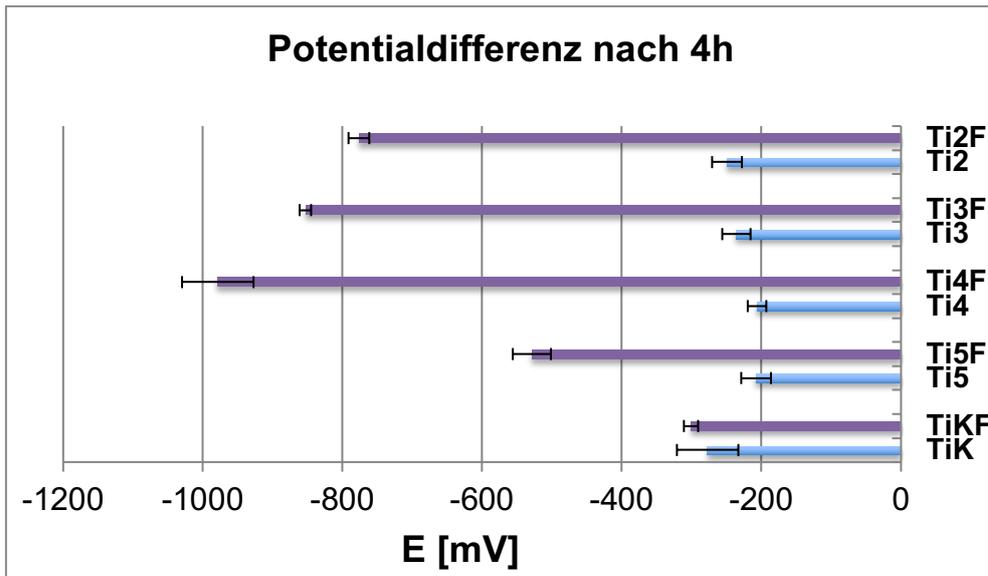


Abb. 30: Graphische Darstellung der Mittelwerte der Potentialdifferenzen mit und ohne Fluorid zu jeder vollen Stunde der galvanischen Messung mit den Werten aus Tab. 4 und Tab. 5

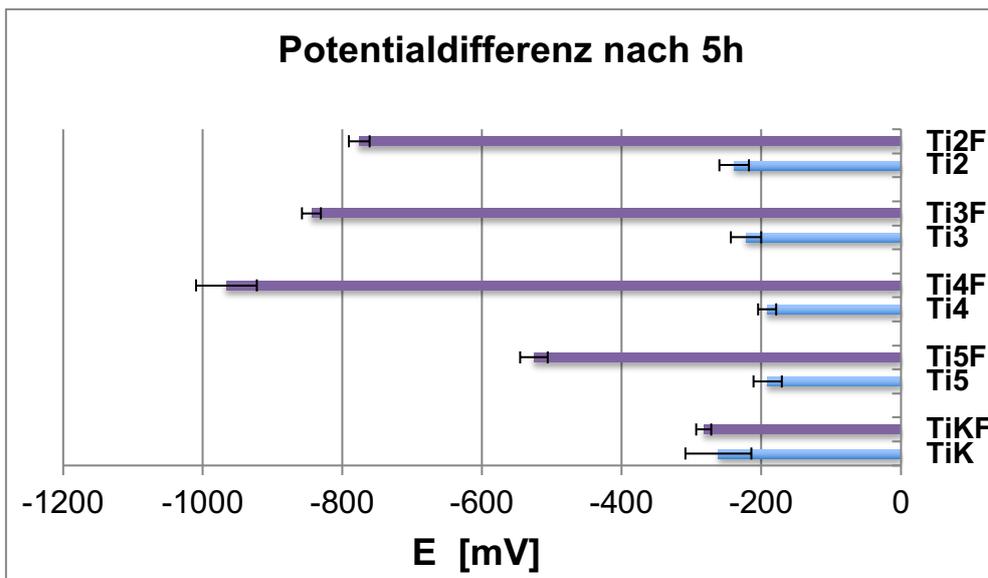


Abb. 31: Graphische Darstellung der Mittelwerte der Potentialdifferenzen mit und ohne Fluorid zu jeder vollen Stunde der galvanischen Messung mit den Werten aus Tab. 4 und Tab. 5

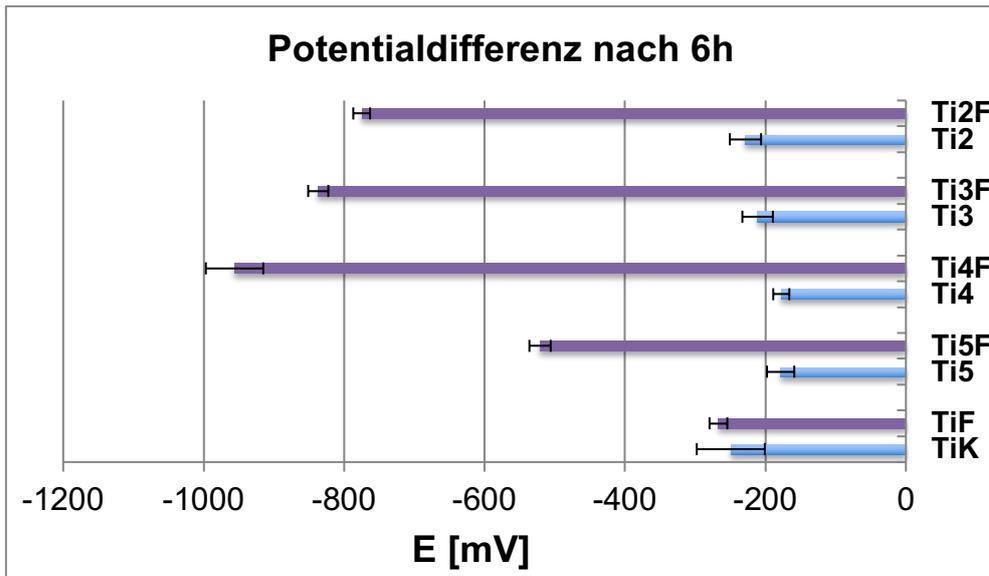


Abb. 32: Graphische Darstellung der Mittelwerte der Potentialdifferenzen mit und ohne Fluorid zu jeder vollen Stunde der galvanischen Messung mit den Werten aus Tab. 4 und Tab. 5

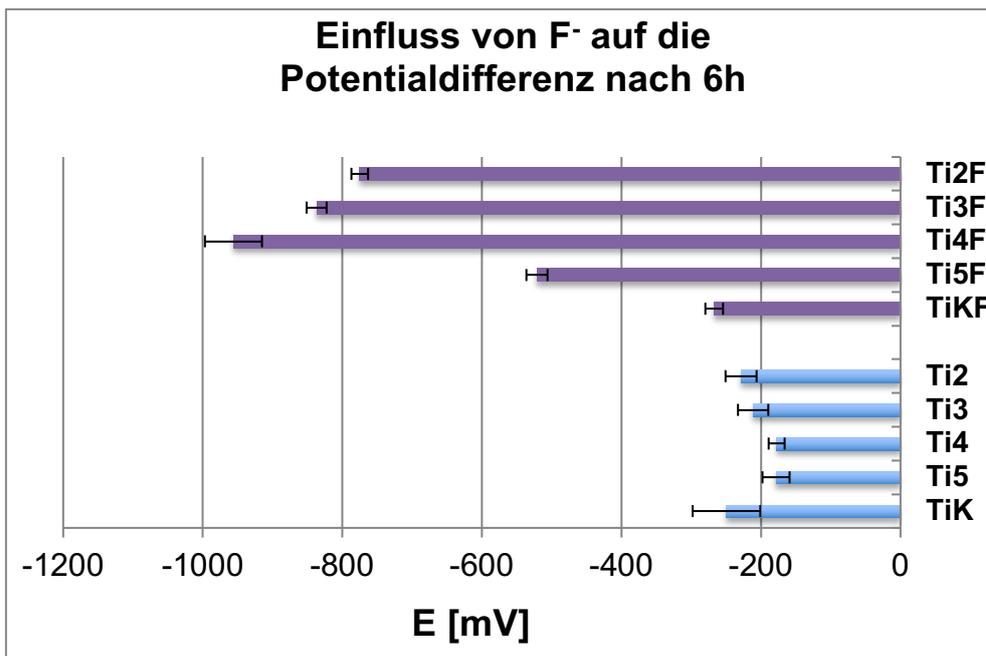


Abb. 33: Graphische Darstellung der Mittelwerte der Potentialdifferenzen mit und ohne Fluorid am Ende der galvanischen Messung mit den Werten aus Tab. 4 und Tab. 5

#### 4.1.1.5 Bestimmung der Potentialdifferenzen Anfang/Ende für jeden pH-Wert von Tab. 5 und Tab. 6

Die Balkendiagramme in Abb. 34 und Abb. 35 verdeutlichen nochmals die Potentialänderung zwischen dem Startpotential und dem Potential am Ende der Messung.

Bei den Messungen ohne Fluorid weisen alle Endpotentiale positivere Werte als die Startpotentiale auf. Der größte Potentialanstieg ist bei pH5 zu beobachten. Mit sinkendem pH-Wert verringert sich die Differenz der Start- zu Endpotentiale.

Auch bei den Messungen mit Fluorid kommt es zum Anstieg der Potentiale. Nur bei pH4 fällt das Potential während der Messung ab und das Endpotential weist einen negativeren Wert auf als das Startpotential.

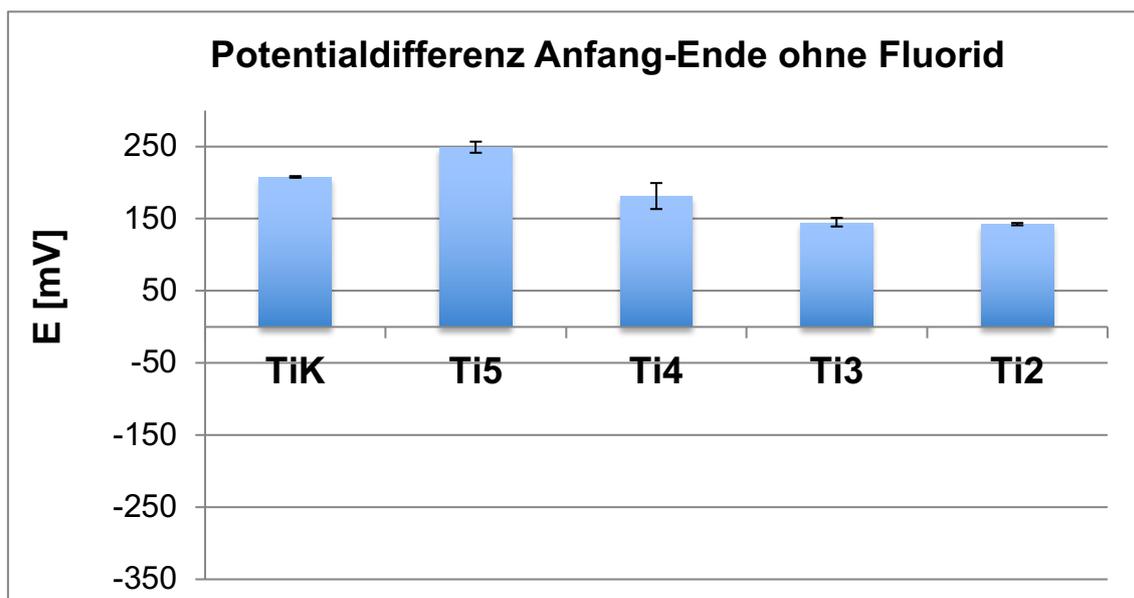


Abb. 34: Mittelwerte der Potentialänderung Anfang/Ende der Messungen ohne Fluorid aus Tab. 5

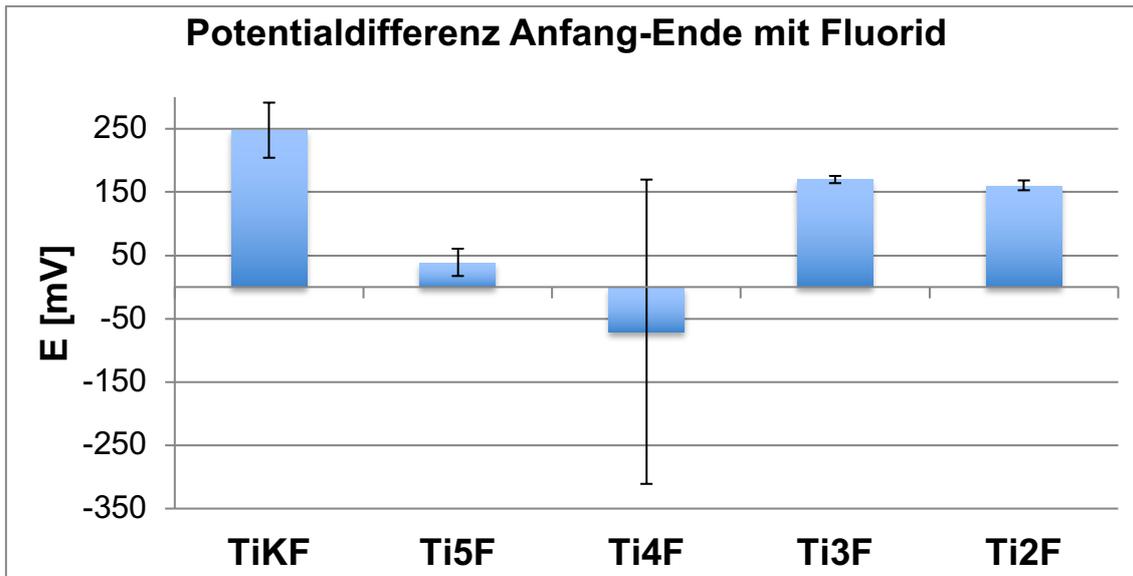


Abb. 35: Mittelwerte der Potentialänderung Anfang/Ende der Messungen mit Fluorid aus Tab. 6

#### 4.1.2 Darstellung der galvanischen i-t-Messkurven

Aus den elektrochemischen Strom-Rauschmessungen wurden jeweils die Mittelwertkurven sowie die Standardabweichungen berechnet. Zur übersichtlichen Darstellung der einzelnen Mittelwerte wurde auf die Standardabweichung verzichtet. Diese werden im Abschnitt „Vergleich“ in den Abbildungen und Tabellen berücksichtigt.

Die Messgenauigkeit des Potentiostaten beträgt 0,002 nA.

##### 4.1.2.1 Galvanische i-t-Messkurven in Abhängigkeit des pH-Wertes ohne Fluorid – Übersicht

In den fluoridfreien Lösungen ist kein signifikanter Unterschied der Stromdichtekurven der einzelnen pH-Werte erkennbar. Die Werte der Stromdichte befinden sich im Nanoampere-Bereich. Die Messungen aller pH-Werte beginnen mit einem anfänglich positiven oder negativen Einschaltpeak von  $171 \pm 581 \text{ nA/cm}^2$  bis  $-128 \pm 327 \text{ nA/cm}^2$ , diese Peaks variieren in den einzelnen Messungen stark, somit fallen die Werte der Standardabweichungen hoch aus.

In den ersten Minuten pendeln sich die Werte um  $0 \text{ nA/cm}^2$  ein. Das Rauschen variiert von  $112 \pm 71 \text{ nA/cm}^2$  bis  $-82 \pm 91 \text{ nA/cm}^2$ .

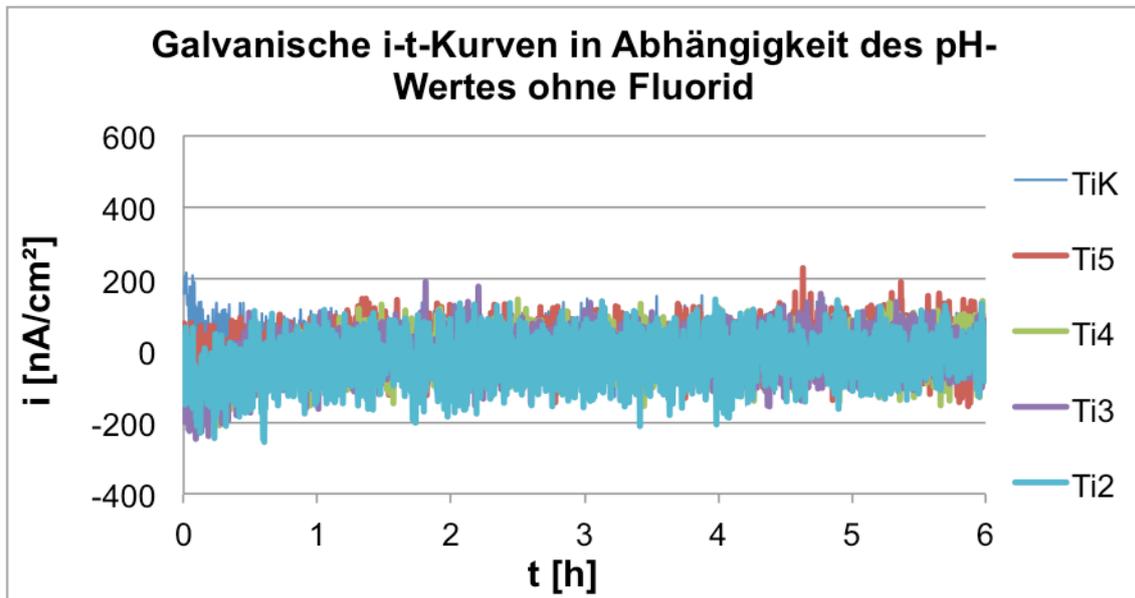


Abb. 36: Galvanische i-t-Kurven in Abhängigkeit des pH-Wertes, Vergleich der Mittelwerte der Versuchsreihen Ti-galv6h ohne Fluorid; Darstellung der Mittelwertkurven für jeden pH-Wert

#### 4.1.2.2 Galvanische i-t-Messkurven in Abhängigkeit des pH-Wertes mit Fluorid – Übersicht

Die Stromdichte in fluoridhaltiger Lösung ist um einiges höher. Während sich die Einschaltpeaks der Messungen im neutralen Elektrolyten und in dem Elektrolyten mit einem pH-Wert von 5 noch im Nanoampere-Bereich befinden ( $-875 \pm 231 \text{ nA}$ ), liegen die Einschaltpeaks der darunterliegenden pH-Werte bereits im Mikroampere-Bereich. Der negativste Einschaltpeak von  $4,3 \pm 1,8 \mu\text{A/cm}^2$  wurde bei Ti3F ausgewertet. Der größte Peak wird auf der Mittelwertkurve Ti4F abgelesen, hier fällt die Stromdichte nach drei Sekunden Messzeit von  $-3,0 \pm 2,3 \mu\text{A/cm}^2$  auf  $-9,0 \pm 1,2 \mu\text{A/cm}^2$  ab.

Auch die Werte der Stromdichte im fluoridhaltigen Elektrolyten pendeln sich nach einem Anstieg um  $0 \text{ nA/cm}^2$  ein. Die Graphen TiKF und Ti5F sind nach ca. fünf Minuten stabil, Ti3F nach ca. zehn Minuten und Ti2F braucht etwa eine Stunde, um sich gegen Null einzupendeln. Ausgenommen ist der Verlauf der

Stromdichtekurve von Ti4F-gav6h. Die Stromdichtewerte steigen zwar langsam an, liegen jedoch nach sechsständiger Messung immer noch bei  $-707 \pm 906 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

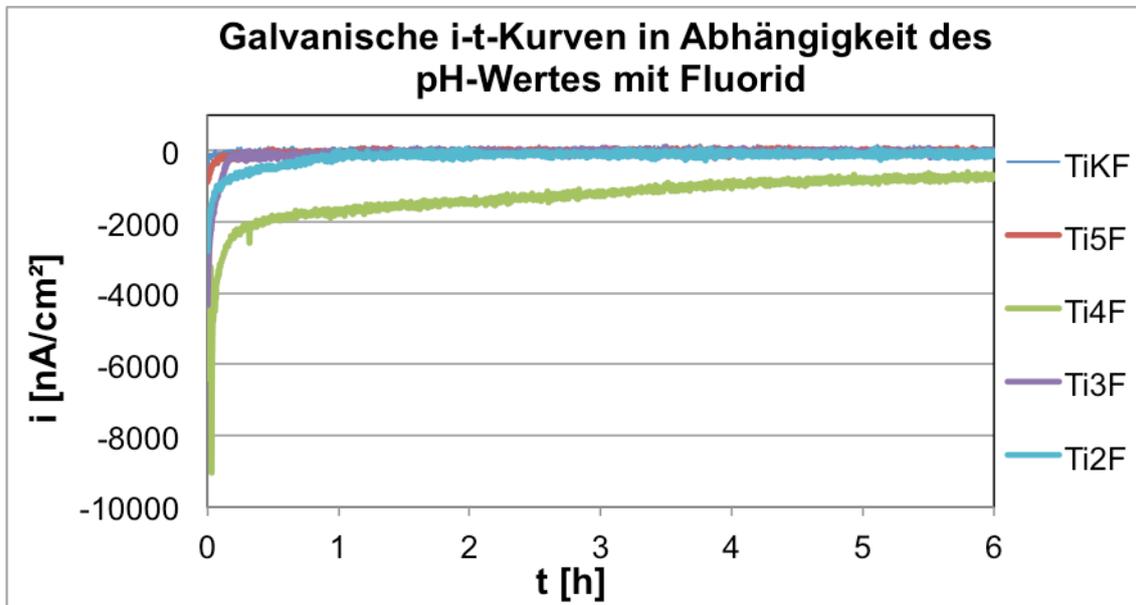


Abb. 37: Galvanische i-t-Kurven in Abhängigkeit des pH-Wertes, Vergleich der Mittelwerte der Versuchsreihen Ti-galv6h mit Fluorid; Darstellung der Mittelwertkurven für jeden pH-Wert

#### 4.1.2.3 Auswertung: In Abhängigkeit des pH-Wertes mit und ohne Fluorid – Vergleich

Um das elektrochemische Rauschen zu glätten, wurden - wie schon bei den Potentialmessungen - die Messwerte zu Beginn, am Ende und zu jeder vollen Stunde ausgewertet. Es wurden Mittelwertkurven sowie Standardabweichungen berechnet.

Tab. 7: Mittelwerte und Standardabweichung der galvanischen i-t-Kurven in Abhängigkeit des pH-Wertes ohne Fluorid, angegeben in  $\text{nA/cm}^2$

	TiK	Ti5	Ti4	Ti3	Ti2
Start	171 ± 581	78 ± 512	-84 ± 274	-128 ± 327	46 ± 462
1Std	19 ± 101	51 ± 54	-6 ± 156	-13 ± 175	-71 ± 111
2Std	-16 ± 131	-82 ± 91	-37 ± 86	11 ± 52	-57 ± 105
3Std	30 ± 102	19 ± 66	14 ± 103	112 ± 71	-73 ± 129
4Std	6 ± 130	-23 ± 116	-53 ± 70	18 ± 110	20 ± 143
5Std	-15 ± 43	13 ± 16	16 ± 184	22 ± 33	-23 ± 96
Ende	40 ± 134	7 ± 154	7 ± 94	-22 ± 94	36 ± 86

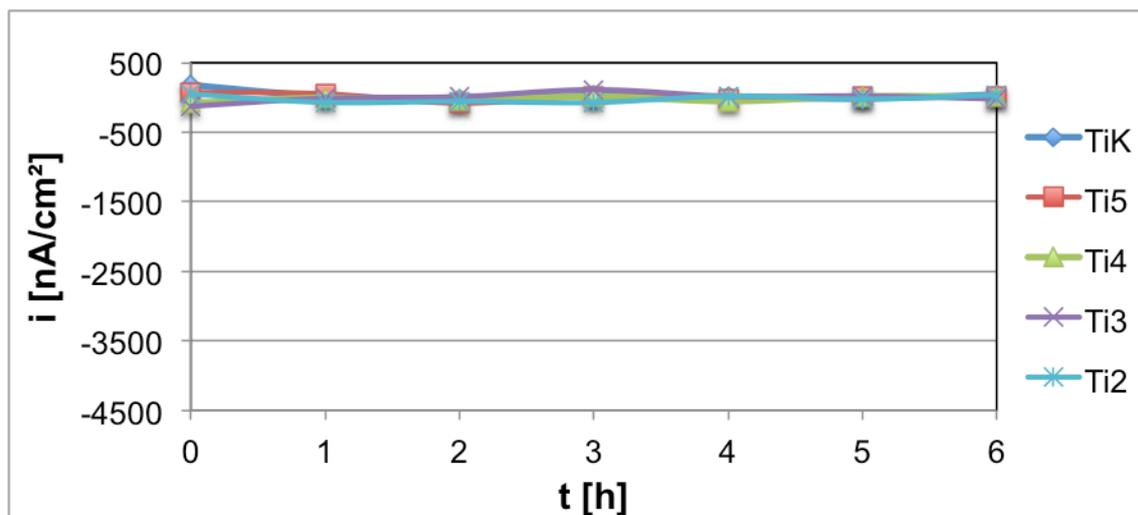


Abb. 38: Graphische Darstellung von Tab. 7: Darstellung der Stromdichte zu jeder Stunde in Abhängigkeit des pH-Wertes ohne Fluorid (Mittelwerte)

Tab. 8: Mittelwerte und Standardabweichung der galvanischen i-t-Kurven in Abhängigkeit des pH-Wertes mit Fluorid, angegeben in  $\text{nA/cm}^2$

	TiKF	Ti5F	Ti4F	Ti3F	Ti2F
Start	-349 ± 256	-875 ± 231	-3037 ± 2373	-4336 ± 1804	-2841 ± 814
1Std	-25 ± 122	-85 ± 104	-1639 ± 2021	-82 ± 79	-150 ± 186
2Std	-82 ± 112	-62 ± 100	-1470 ± 1783	-71 ± 149	-110 ± 97
3Std	-2 ± 55	-128 ± 110	-1231 ± 1602	-52 ± 58	-50 ± 122
4Std	56 ± 171	-75 ± 113	-883 ± 1175	-4 ± 161	-115 ± 157
5Std	46 ± 99	-72 ± 117	-805 ± 1061	-56 ± 92	-66 ± 73
Ende	-75 ± 68	-22 ± 143	-707 ± 906	-110 ± 127	-92 ± 110

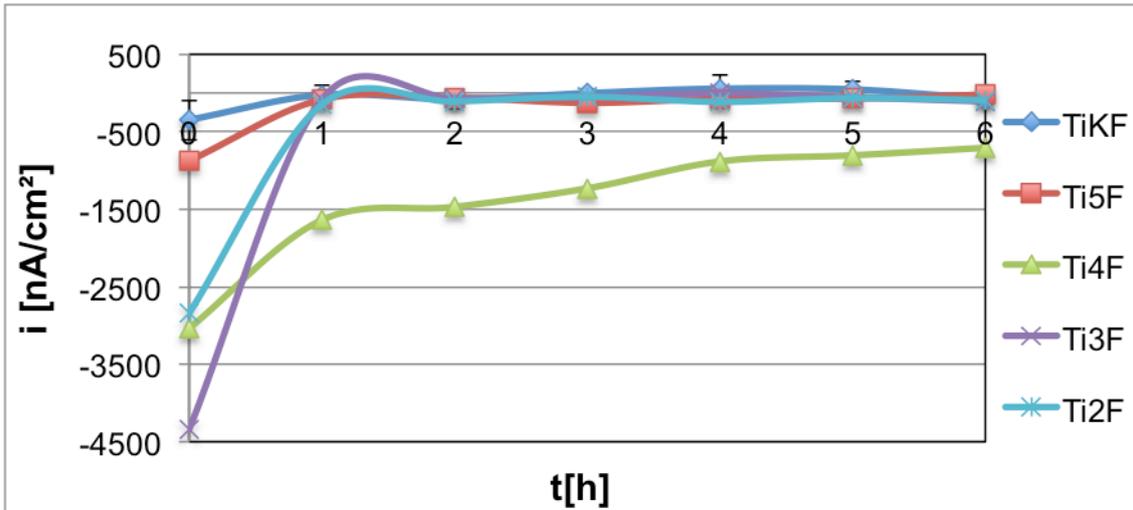


Abb. 39: Graphische Darstellung von Tab. 8: Darstellung der Stromdichte zu jeder Stunde in Abhängigkeit des pH-Wertes mit Fluorid (Mittelwerte)

Der direkte Vergleich der Messungen mit und ohne Fluorid verdeutlicht nochmals den größeren Einschaltpeak bei den Messungen mit Fluorid. Es zeigt sich aber auch, dass sich die Stromdichte im weiteren Verlauf gegen 0 nA/cm<sup>2</sup> einpendelt, mit Ausnahme von Ti4F. In Abb. 42 ist der Kurvenverlauf mit auffallend großer Standardabweichung abgebildet.

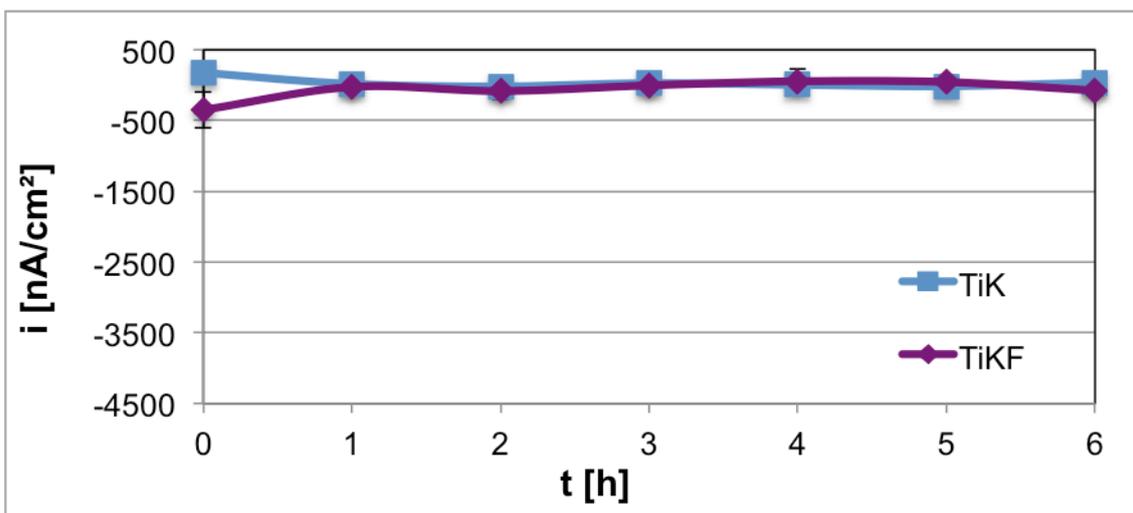


Abb. 40: Auswertung der Stromdichte zu jeder Stunde aus den galvanischen i-t-Kurven: Vergleich der Mittelwerte der Versuchsreihen im Elektrolyten TiK/NaCl mit und ohne Fluorid

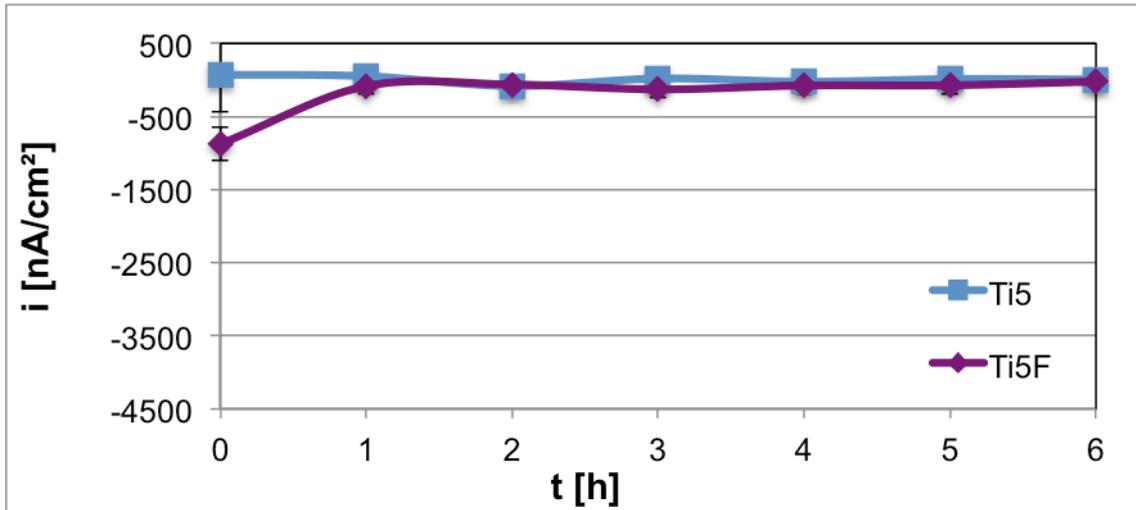


Abb. 41: Auswertung der Stromdichte zu jeder Stunde aus den galvanischen i-t-Kurven: Vergleich der Mittelwerte der Versuchsreihen im Elektrolyten Ti5/NaCl mit und ohne Fluorid

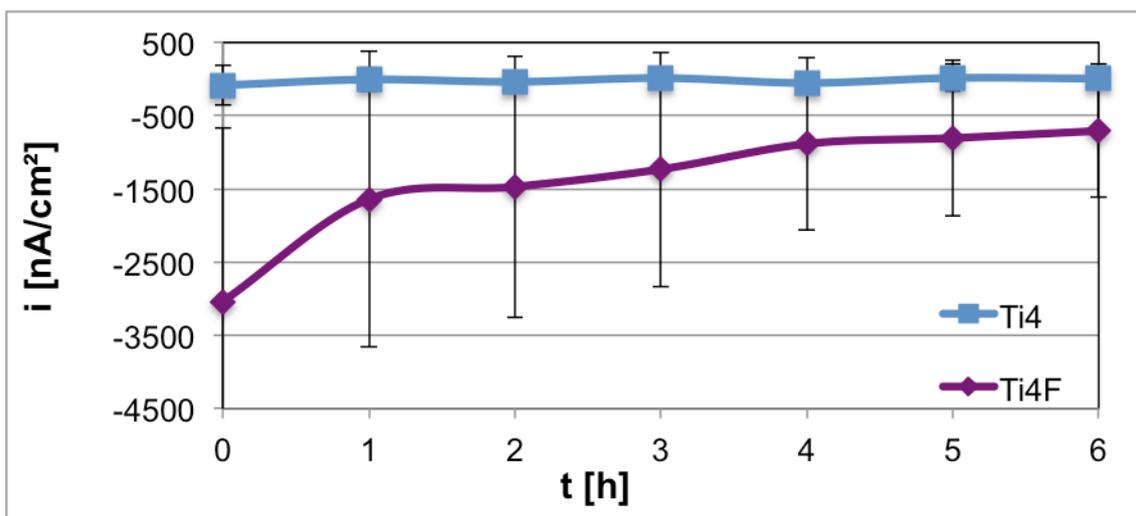


Abb. 42: Auswertung der Stromdichte zu jeder Stunde aus den galvanischen i-t-Kurven: Vergleich der Mittelwerte der Versuchsreihen im Elektrolyten Ti4/NaCl mit und ohne Fluorid

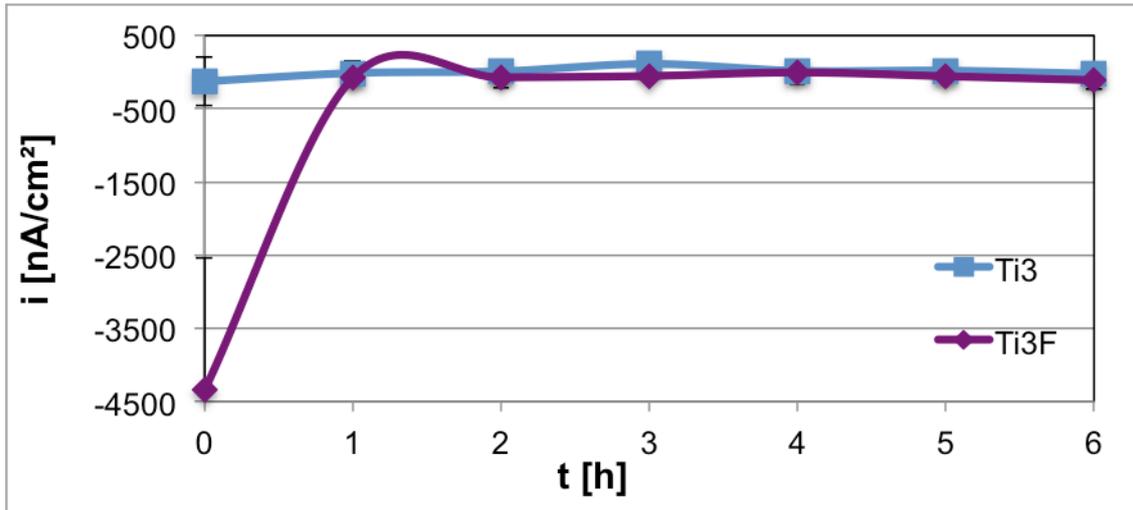


Abb. 43: Auswertung der Stromdichte zu jeder Stunde aus den galvanischen  $i$ - $t$ -Kurven: Vergleich der Mittelwerte der Versuchsreihen im Elektrolyten Ti3/NaCl mit und ohne Fluorid

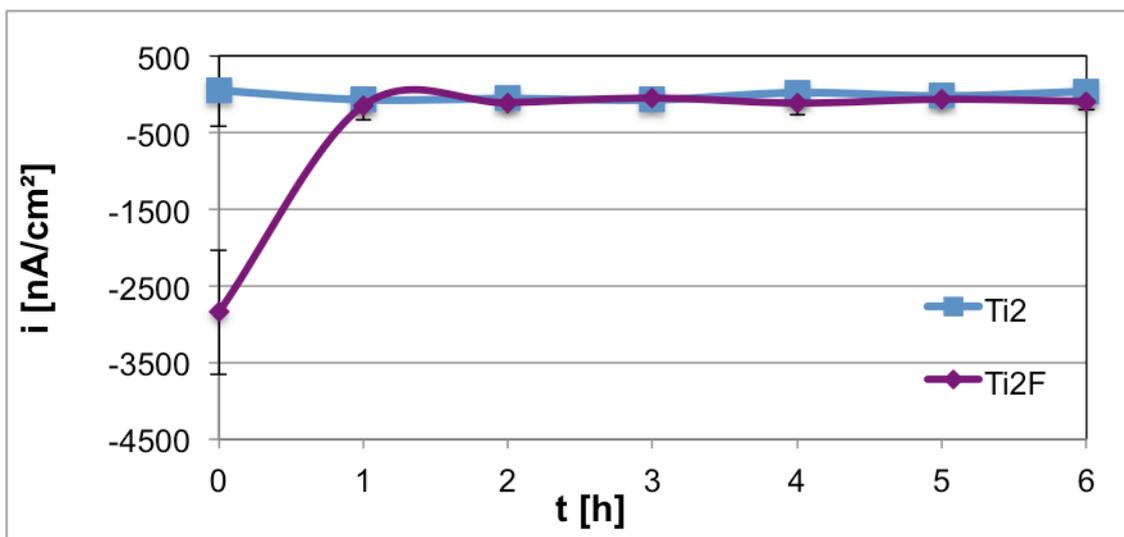


Abb. 44: Auswertung der Stromdichte zu jeder Stunde aus den galvanischen  $i$ - $t$ -Kurven: Vergleich der Mittelwerte der Versuchsreihen im Elektrolyten Ti2/NaCl mit und ohne Fluorid

## 4.1.2.4 Differenz der Stromdichtewerte Anfang - Ende

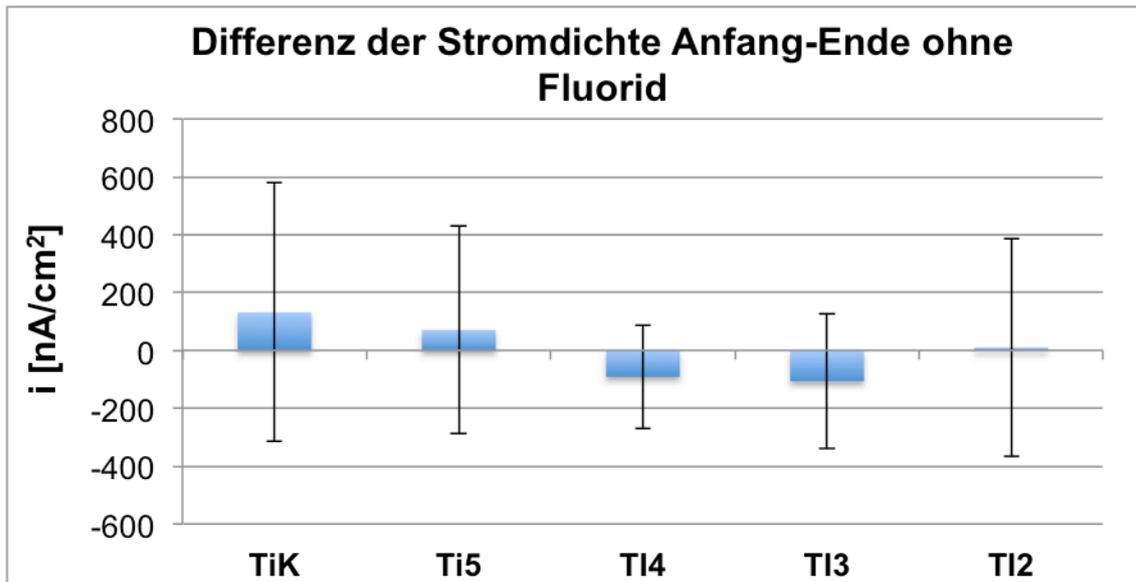


Abb. 45: Mittelwerte der Stromdichteänderung Anfang/Ende der Messungen ohne  $F^-$  aus Tab. 7

Die Differenz der Anfangs- und Endwerte der Stromdichte entsteht vor allem durch den Startpeak. Dieser fällt bei den einzelnen Messungen ohne Fluorid sowohl negativ als auch positiv aus. Diese Tatsache und das Rauschen der Stromdichtemessungen sorgt für die große Varianz der Standardabweichung.

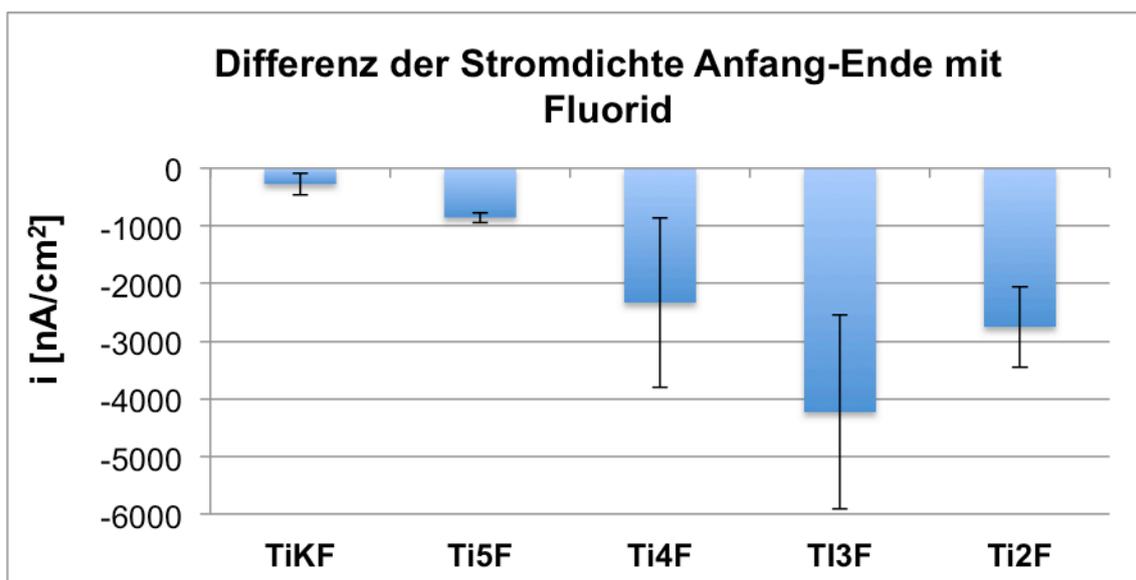


Abb. 46: Mittelwerte der Stromdichteänderung Anfang/Ende der Messungen mit  $F^-$  aus Tab. 8

Im Versuchsteil mit Fluorid zeigen sich ausschließlich negative Startpeaks. Da die Differenz von Anfang zu Ende bei den Messungen im Elektrolyten pH 4 nicht so groß ausfällt wie erwartet, liegt zum einen am verzögerten Startpeak. Aus diesem Grund wurden die negativsten Werte in der ausgewerteten Tabelle nicht gänzlich erfasst. Zum anderen verläuft die Stromdichtekurve von Ti4F im Gegensatz zu den Messkurven der anderen Elektrolyte im weiteren Verlauf deutlich unter null.

### 4.1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse von 4.1 in Stichpunkten:

- Die Potentiale und die Stromdichtewerte der Titanproben gemessen bei unterschiedlichen pH-Werten ohne Fluorid liegen eng zusammen.
- Sobald sich Fluorid in dem Elektrolyten befindet, sinken die Potentiale und die Stromdichtewerte steigen.
- Die stärksten Veränderungen der Potentiale sowie der Stromdichte sind im fluoridhaltigen Elektrolyten mit einem pH-Wert von 4 zu erkennen.

## 4.2 Galvanische Korrosionsmessungen mit Bürsten

### 4.2.1 Darstellung der E-t-Kurven am Bürstsimulator

Die Darstellung erfolgt wie bereits in 4.1.1 beschrieben.

#### 4.2.1.1 E-t-Kurven in Abhängigkeit des pH-Wertes ohne Fluorid – Übersicht

In Abbildung Abb. 47 ist ersichtlich, dass alle Messungen des Versuchsblocks Ti-Bürst sehr nah beieinanderliegen. Die Abweichungen betragen maximal 30 mV. Zu Beginn liegen die Potentiale der unterschiedlichen pH-Werte zwischen  $-424,6 \pm 34,5$  mV und  $-462,6 \pm 47,4$  mV. Während der Ecorr-Messungen steigen sie gleichmäßig an. Nach 30 Minuten erkennt man, dass die Potentiale aller Messreihen noch leicht ansteigen und nicht vollständig stabil sind. Die Potentiale liegen nach 30 Minuten zwischen  $-325,6 \pm 13,8$  und  $-349 \pm 12,5$  mV.

Bei genauer Betrachtung fällt auf, dass die Mittelwertkurve von Ti4 beim niedrigsten Potential gestartet ist und sich am Ende der Ecorr-Messung auf dem positivsten Wert einpendelt.

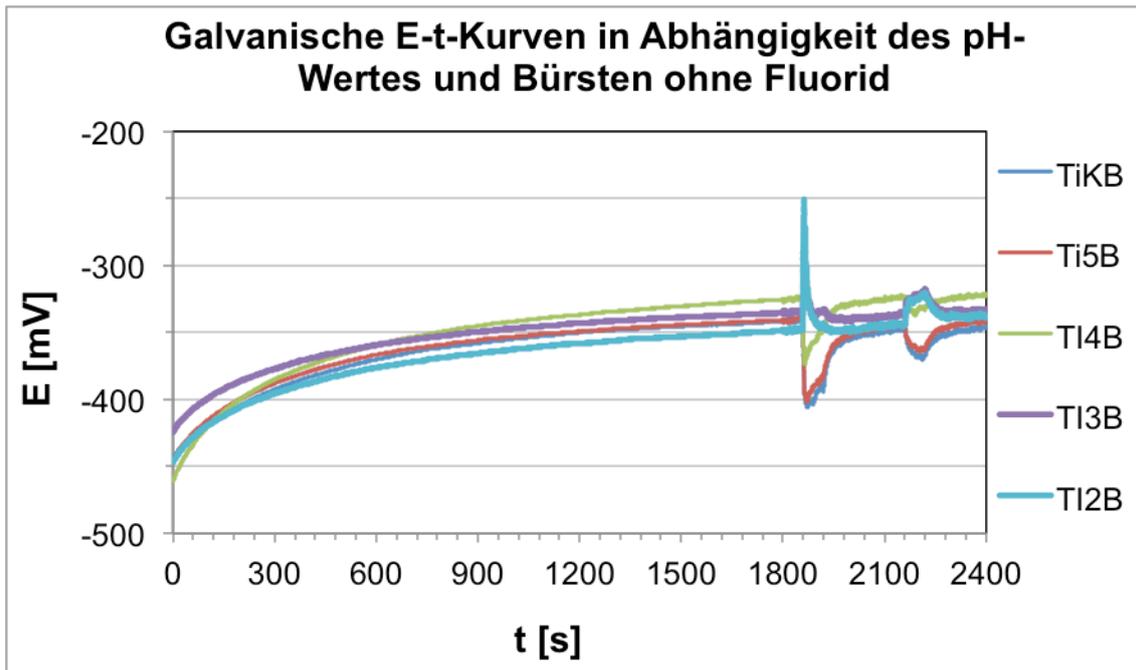


Abb. 47: Galvanische E-t-Kurven bestehend aus  $E_{\text{corr}}$ - sowie galvanischer Messung 1 und 2: Mittelwertkurven der Messreihen mit unterschiedlichen pH-Werten mit Bürsten ohne Fluorid

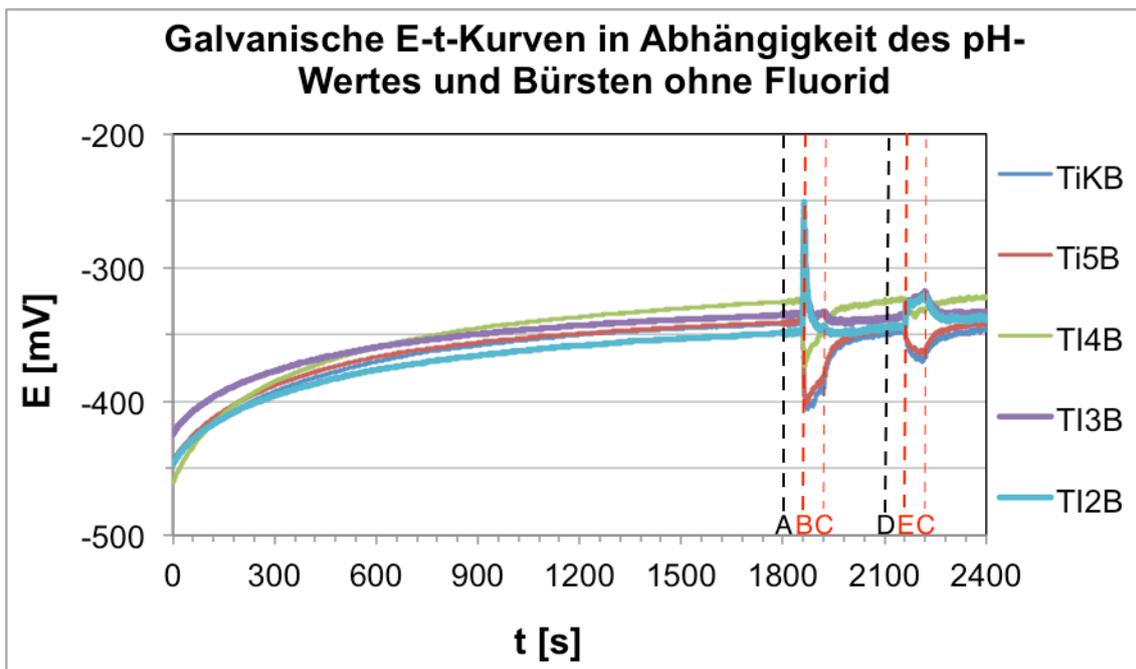


Abb. 48: Galvanische E-t-Kurven bestehend aus  $E_{\text{corr}}$ - sowie galvanischer Messung 1 und 2: Mittelwertkurven der Messreihen mit unterschiedlichen pH-Werten mit Bürsten ohne Fluorid, gekennzeichnet; A: Start der 1. E-t-Messung; B: 1. Bürststart; C: 1. Bürstende; D: 2. Start der E-t-Messung; E: 2. Bürststart; F: 2. Bürstende

In Abb. 48 sind beispielhaft für alle Messungen der Versuchsreihen Start der galvanischen Messungen sowie der Start und das Ende des jeweiligen Bürstzyklus mit Buchstaben markiert.

Zur genaueren Betrachtung wird in Abb. 49 auf die Darstellung der Ecorr-Messung verzichtet. Zu Beginn der ersten galvanischen Messung liegen die Potentiale der unterschiedlichen pH-Werte zwischen  $-326,8 \pm 14,1$  und  $-344 \pm 12,5$  mV. Die Potentiale der pH-Werte 4 und 5 sowie Kochsalz fallen zu Beginn des Bürstzyklus ab, steigen schon während der 60 Sekunden Bürstsimulation wieder an und stabilisieren sich nach dem Bürsten um den Ausgangswert. Beim zweiten Bürstzyklus fallen die Potentiale dieser drei Messreihen nochmals ab, allerdings nicht so ausgeprägt wie bei Bürstzyklus 1. Während die Messreihen TiK und Ti5 fast deckungsgleich verlaufen und beim ersten Bürstdurchlauf auf  $-412 \pm 13,1$  mV (TiK) und  $-405 \pm 27$  mV (Ti5) abfallen, fällt das Potential der Messung Ti4 weniger stark, auf  $-380,8 \pm 24,2$  mV, ab.

Die Reaktionen der Messreihen Ti3 und Ti2 unterscheiden sich zu den vorherigen. Die Potentiale steigen sowohl beim ersten als auch beim zweiten Bürstzyklus. Auch hier fällt die Potentialänderung beim zweiten Bürstzyklus geringer aus. Am Ende der galvanischen Messungen liegen die Potentiale zwischen  $-322,4 \pm 15,6$  und  $-346 \pm 31$  mV.

Vergleichbar ist dieses Ergebnis mit der galvanischen Messung über sechs Stunden. Auch in dieser Messung erreicht das Potential von pH4/NaCl am Ende die positivsten und das Potential von NaCl/NaCl die negativsten Werte.

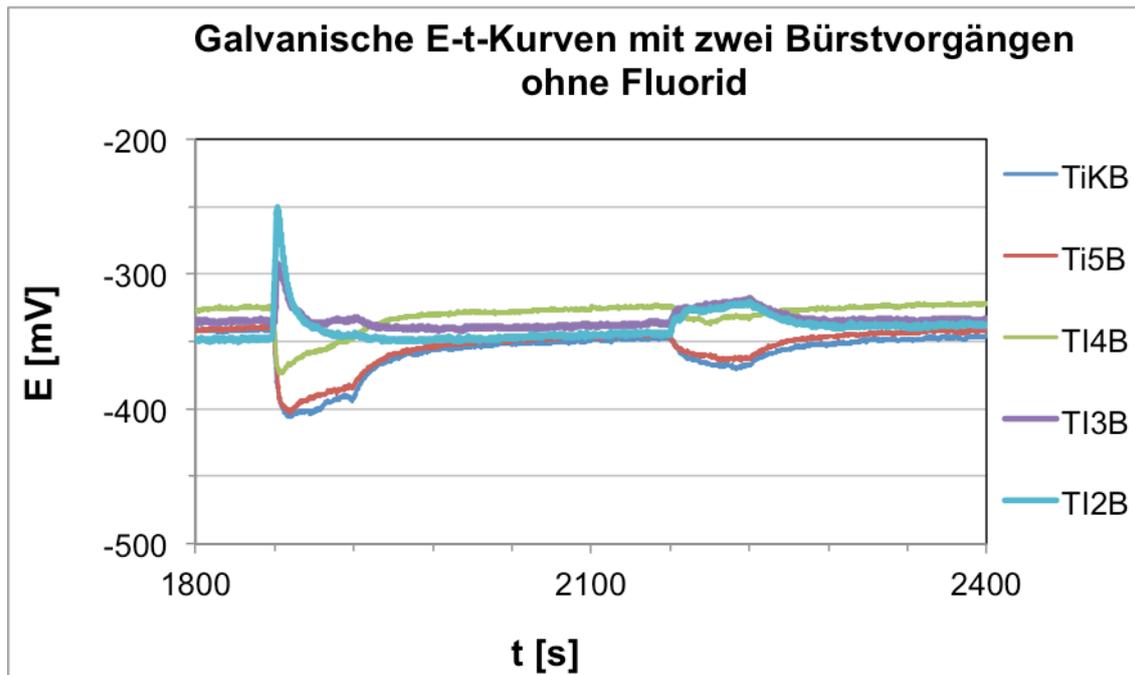


Abb. 49: Mittelwertkurven der galvanischen E-t-Kurven mit Bürsten ohne Fluorid bei unterschiedlichen pH-Werten; Ausschnitt der galvanischen E-t-Kurve ohne Ecorr-Messungen

#### 4.2.1.2 E-t-Kurven in Abhängigkeit des pH-Wertes mit Fluorid - Übersicht

Abb. 50 zeigt den Kurvenverlauf der Mittelwerte des Versuchsblocks TiF-Bürst. Im Elektrolyten befinden sich 1400 ppm Fluorid, der pH-Wert wurde wie zuvor abgesäuert. Zu Beginn der Ecorr-Messung zeigen sich erhebliche Diskrepanzen im Startpotential. Während TiKF-Bürst und Ti5F-Bürst bei  $-571,7 \pm 29,7$  und  $-557,2 \pm 43$  mV liegen, startet die Messung mit dem pH-Wert 2 bei  $-959 \pm 15,9$  mV. Der Graph von Ti3F-Bürst startet bei  $-1043,8 \pm 11$  mV. Am niedrigsten, mit einem Potential von  $-1129 \pm 13,9$  mV, ist das Startpotential von Ti4F-Bürst.

TiKSF-Bürst steigt während der Ecorr-Messung leicht aber kontinuierlich an. Am Ende der Ecorr-Messung ist ein Potential von  $-458 \pm 2,7$  mV erreicht. Ti5F-Bürst fällt nach dem Start leicht ab, steigt aber innerhalb von 10 Minuten wieder auf  $-554,8 \pm 17,1$  mV an. Die Mittelwertkurven Ti4F-Bürst, Ti3F-Bürst sowie Ti2F-Bürst steigen alle im Laufe der Ecorr-Messung an, stabile Werte haben sich nach 30 Minuten allerdings noch nicht eingestellt. Das Potential von Ti3F-Bürst und Ti2F-Bürst liegt am Ende der Messung bei  $-853,8 \pm 3,1$  mV

und  $-862,4 \pm 30,6$  mV. Ti4F-Bürst weist wieder die negativsten Werte auf und endet bei einem Potential von  $-1001 \pm 30,4$  mV.

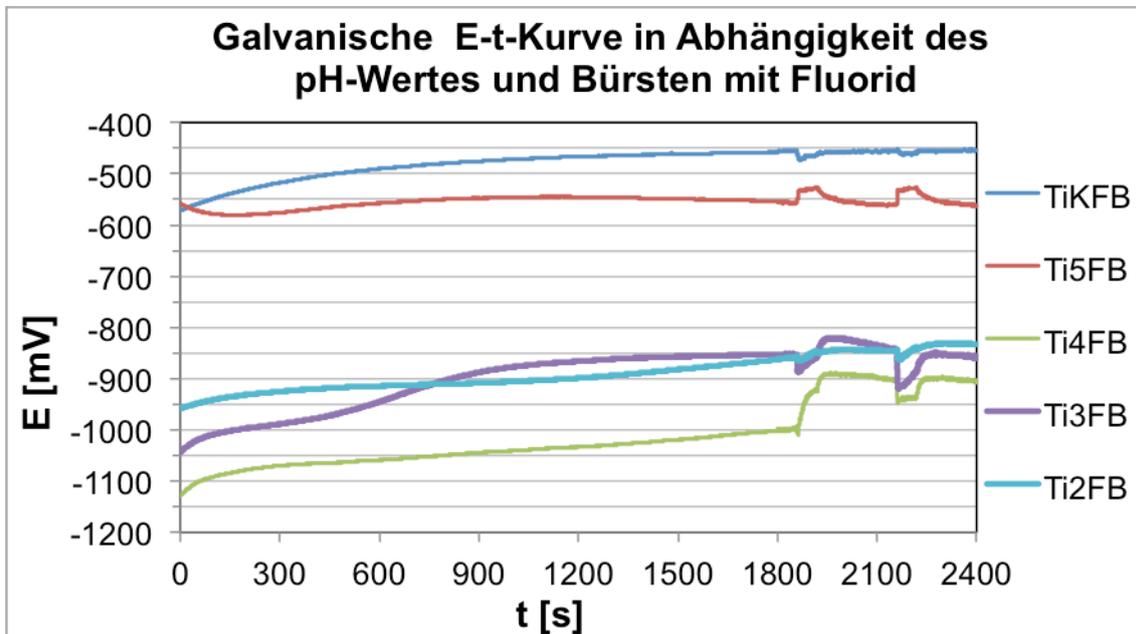


Abb. 50: Galvanische E-t-Kurven bestehend aus  $E_{corr}$ - sowie galvanischer Messung 1 und 2: Mittelwertkurven der Messreihen mit unterschiedlichen pH-Werten mit Bürsten mit Fluorid

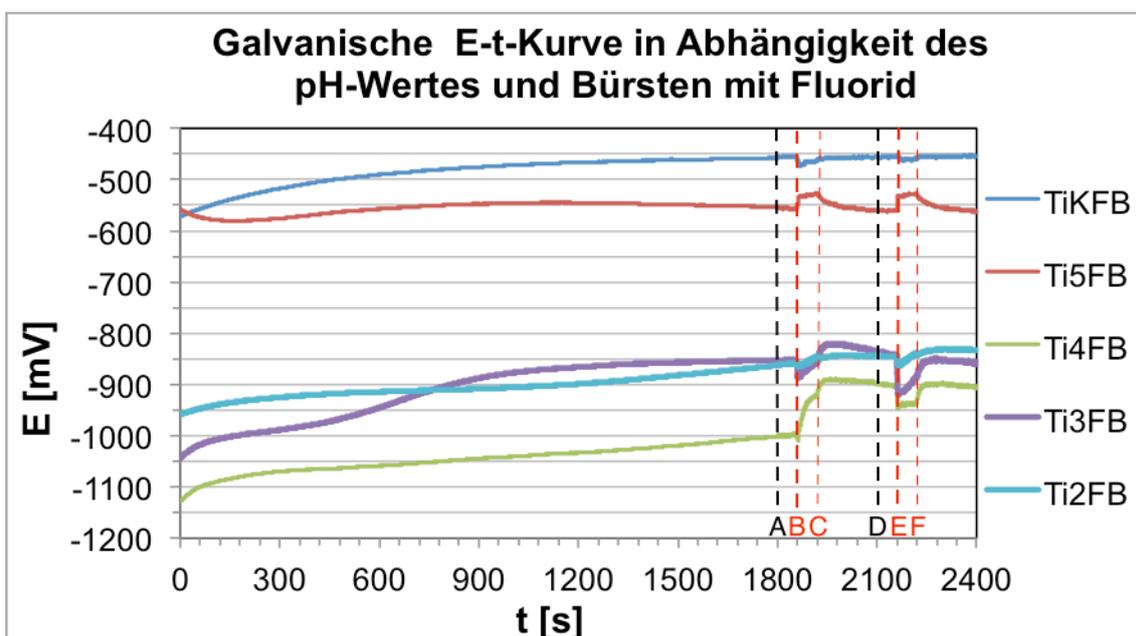


Abb. 51: Galvanische E-t-Kurven bestehend aus  $E_{corr}$ - sowie galvanischer Messung 1 und 2: Mittelwertkurven der Messreihen mit unterschiedlichen pH-Werten mit Bürsten mit Fluorid, gekennzeichnet; A: Start der 1. E-t-Messung; B: 1. Bürststart; C: 1. Bürstende; D: 2. Start der E-t-Messung; E: 2. Bürststart; F: 2. Bürstende

Schaut man sich die Werte der galvanischen Bürstmessung in Abb. 52 an, fällt auf, dass das Potential der Messreihe TiKF-Bürst während des ersten Bürstzyklus nur leicht, um ca. 30 mV, auf ein Potential von  $-485,5 \pm 5,8$  mV absinkt. Beim zweiten Zyklus verändert sich das Potential kaum merklich. Am Ende der galvanischen Messungen befindet sich das Potential knapp oberhalb des Ausgangswerts bei  $-453,3 \pm 13,4$  mV.

Säuert man den pH-Wert leicht auf 5 ab und bürstet nach der Ecorr-Messung die Titanprobe, dann steigt das Potential in den ersten Sekunden des Bürstens von  $-554,4 \pm 18,1$  mV an auf  $-524,6 \pm 15,4$  mV und hält sich bis zum Ende des Bürstvorgangs auf dem Wert von  $-528,6 \pm 15,4$  mV. Danach fällt der Wert wieder auf den Ausgangswert ab. Beide Bürstzyklen laufen beinahe identisch ab.

Die Mittelwertkurve von Ti3F-Bürst fällt zu Beginn des Bürstens von  $-853,4 \pm 2,9$  mV auf ca.  $-895,4 \pm 4,6$  mV ab und steigt unter dem Bürstvorgang kontinuierlich auf den Ausgangswert an. Nach dem Bürsten steigt das Potential noch weiter, sinkt dann aber gegen Ende der ersten galvanischen Messung wieder auf den Ausgangswert ab. Beim zweiten Bürstvorgang fällt das Potential nun etwas stärker ab ( $-925 \pm 15,2$  mV). Auch hier steigt das Potential schon während des Bürstens wieder an. Am Ende des zweiten Bürstvorgangs ist der Ausgangswert wieder erreicht, dieser hält sich bis zum Ende der Messung auf  $-857,6 \pm 20,5$  mV.

Bei der Messreihe Ti2F-Bürst startet die erste Bürst-Messung mit einem Potential von  $-862,1 \pm 31,6$  mV. Sobald die Bürste die Probenoberfläche von Ti2F-Bürst bearbeitet, fällt die Potentialkurve kaum merklich, um 7 mV, ab. Schon während des Bürstens steigt das Potential und pendelt sich auf einen positiveren Wert von  $-845,3 \pm 44,5$  mV ein. Dieser Vorgang wiederholt sich bei dem zweiten Bürstzyklus. Der Wert nach dem Bürsten ist wieder höher als der Ausgangswert und liegt bei  $-832,3 \pm 41,1$  mV. Das höhere Potential nach dem Bürsten kann damit erklärt werden, dass das Potential über die gesamte

Messdauer noch nicht stabil war und im Laufe der Messung kontinuierlich anstieg. (siehe TiF-galv6)

Das negativste Potential konnte wieder bei Ti4F-Bürst mit  $-1001,5 \pm 30,3$  mV zu Beginn der Messung aufgezeichnet werden. Während des Bürstens steigt das Potential auf  $-917,3 \pm 3,1$  mV und steigt nach dem Bürsten sogar noch weiter auf ca.  $-897,3 \pm 6,6$  mV. Bis zum zweiten Bürstzyklus sinkt das Potential wieder leicht auf  $-902,8 \pm 8,7$  mV. Zum Start des zweiten Bürstens fällt das Potential auf  $-950,8 \pm 2,4$  mV ab und hält sich während des Bürstvorgangs auf diesem Wert. Am Ende der Messung ist der Wert wieder, wie vor dem zweiten Zyklus, auf  $-905,3 \pm 5,1$  mV.

Im Grunde kann man sagen, dass das Potential bei den Messungen TiKFB, Ti3FB und Ti2FB bei Bürstbeginn absinkt und die Potentialänderung des zweiten Bürstzyklus dem ersten Vorgang ähnelt, wobei eine der beiden Potentialänderungen etwas stärker abfällt. Das Potential von Ti5FB dagegen steigt aufgrund des Bürstens an. Dies läuft bei beiden Zyklen annähernd identisch ab. Das Potential von Ti4FB steigt im ersten Zyklus an, im zweiten Zyklus fällt es ab.

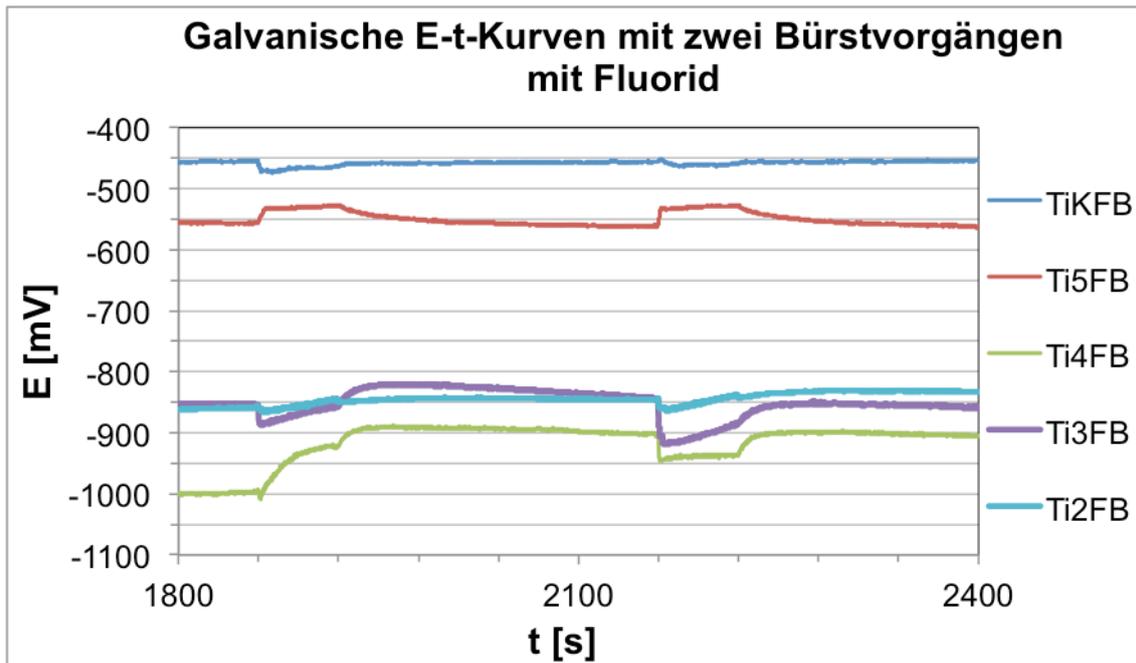


Abb. 52: Galvanische E-t-Kurven: Mittelwertkurven der galvanischen E-t-Kurven mit Bürsten mit Fluorid bei unterschiedlichen pH-Werten; Ausschnitt der galvanischen E-t-Kurve ohne  $E_{corr}$ -Messungen

#### 4.2.1.3 Galvanische E-t-Kurven in Abhängigkeit des pH-Wertes: Gegenüberstellung mit und ohne Fluorid

Bei der direkten Gegenüberstellung der Kurven TiKB und TiKFB zeigt sich, dass die Kurven einen ähnlichen Verlauf haben, siehe Abb. 53 und Abb. 54. Die Messkurve des fluoridhaltigen Elektrolyts ist zu Beginn um 117 mV ins Negative verschoben.

Das Bürsten führt in beiden Fällen zum Abfall des Potentials, welches sich am Ende der Messung wieder um den Ausgangswert einpendelt. TiKFB liegt am Ende der Messung 107 mV unterhalb der Mittelwertkurve von TiKB. Der Potentialabfall ist bei beiden Mittelwerten im ersten Bürstzyklus größer. Befindet sich Fluorid im Elektrolyten, ist der Abfall geringer.

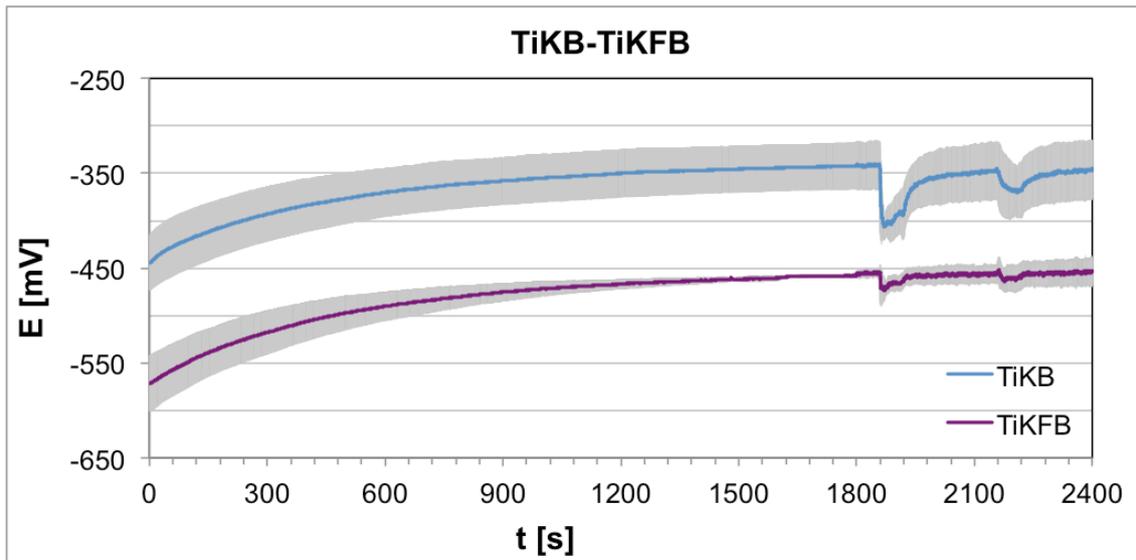


Abb. 53: Vollständige E-t-Kurven mit und ohne Fluorid in 0,9 % NaCl, Mittelwerte mit Standardabweichung

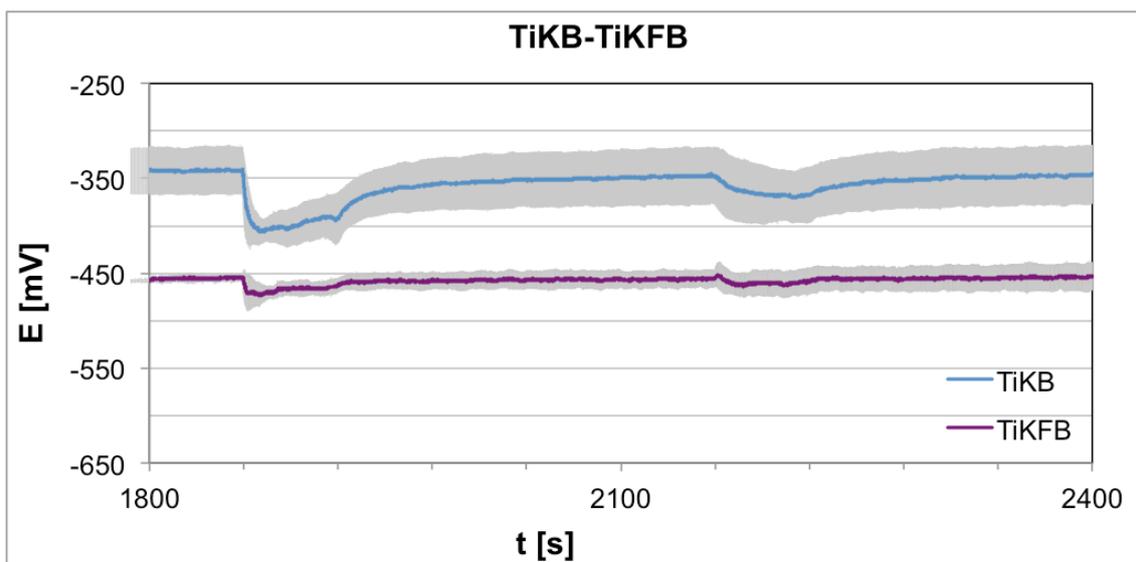


Abb. 54: Ausschnitt der E-t-Kurven über beide Bürstvorgänge in 0,9 % NaCl mit und ohne Fluorid, Mittelwertkurven mit Standardabweichung

In den Abb. 55 und Abb. 56 ist die Gegenüberstellung von Ti5B und Ti5FB dargestellt. Ist der pH-Wert auf 5 abgesäuert und frei von Fluorid, steigt das Potential während der Ecorr-Messung leicht an und fällt beim Putzstart ab. Der erste Bürstzyklus wirkt sich stärker auf die Potentialänderung aus.

Im fluoridhaltigen Elektrolyten entsteht ein fast spiegelbildlicher Kurvenverlauf. Nach dem Start der Ecorr-Messung fällt das Potential zunächst leicht ab, um

dann nach fünf Minuten langsam anzusteigen. Das Potential steigt beim Bürsten in beiden Zyklen gleich stark an und sinkt danach wieder auf den Wert vor dem Bürsten ab.

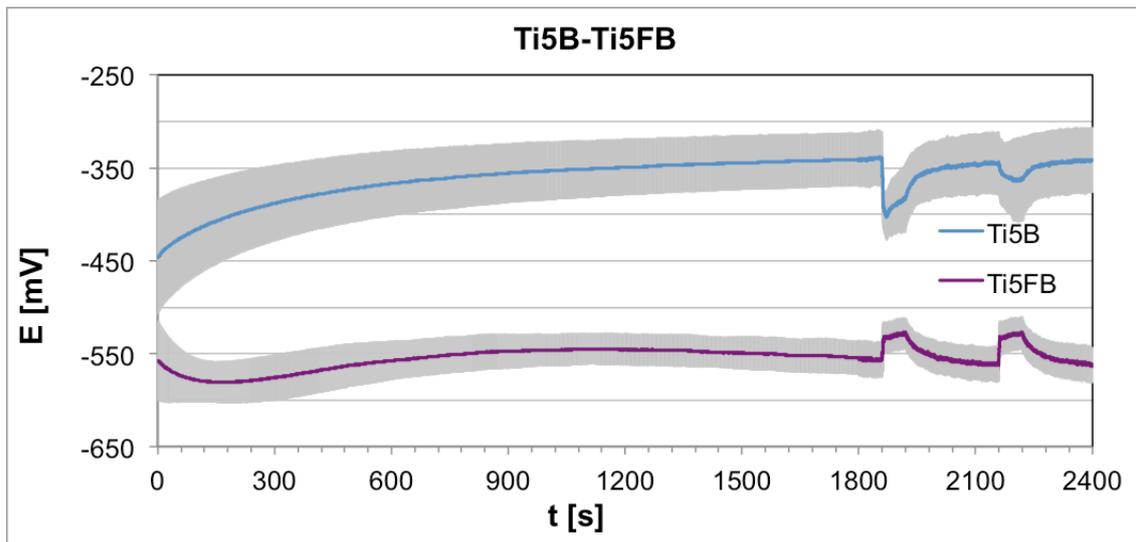


Abb. 55: Vollständige E-t-Kurven mit und ohne Fluorid in 0,9 % NaCl mit pH 5, Mittelwerte mit Standardabweichung

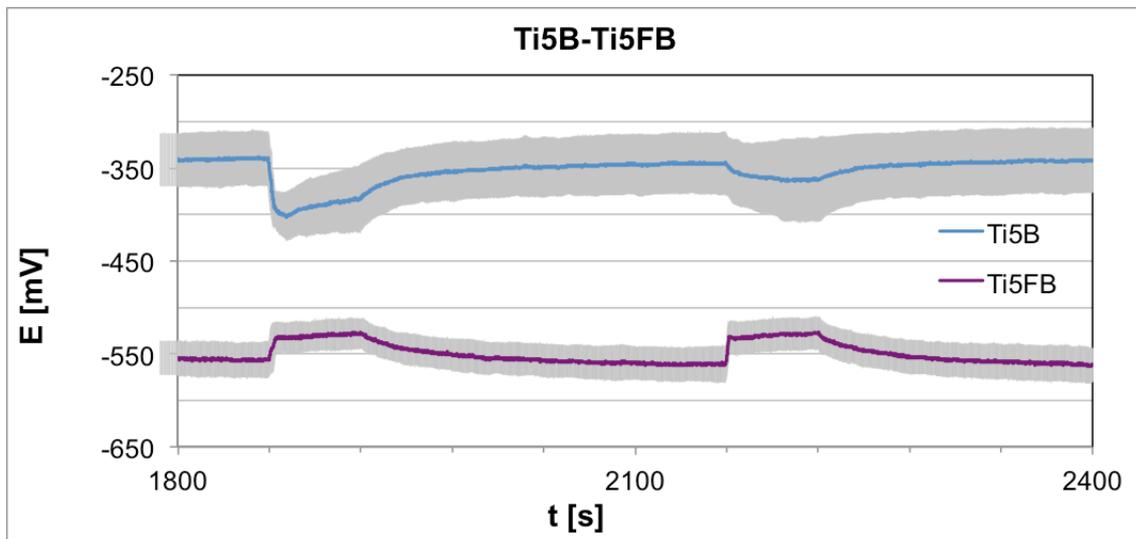


Abb. 56: Ausschnitt der E-t-Kurven über beide Bürstvorgänge in 0,9 % NaCl mit pH 5 mit und ohne Fluorid, Mittelwertkurven mit Standardabweichung

Die Kurvenverläufe von Ti4-Bürst und Ti4F-Bürst liegen sehr weit auseinander, wie in den Abb. 57 und Abb. 58 dargestellt ist. Während im Elektrolyten mit dem pH-Wert 4 ohne Fluorid die positivsten Potentiale des gesamten Messblocks

aufgezeichnet wurden, weist die Mittelwertkurve der Messungen im fluoridhaltigen Elektrolyten die negativsten Werte auf.

Auffallend ist die Standardabweichung bei Ti4F. Obwohl am Ende der Ecorr-Messung noch Potentialunterschiede von ca. 80 mV zwischen den einzelnen Messungen aufgezeichnet wurden, sind die Potentiale ab dem Bürstvorgang annähernd deckungsgleich.

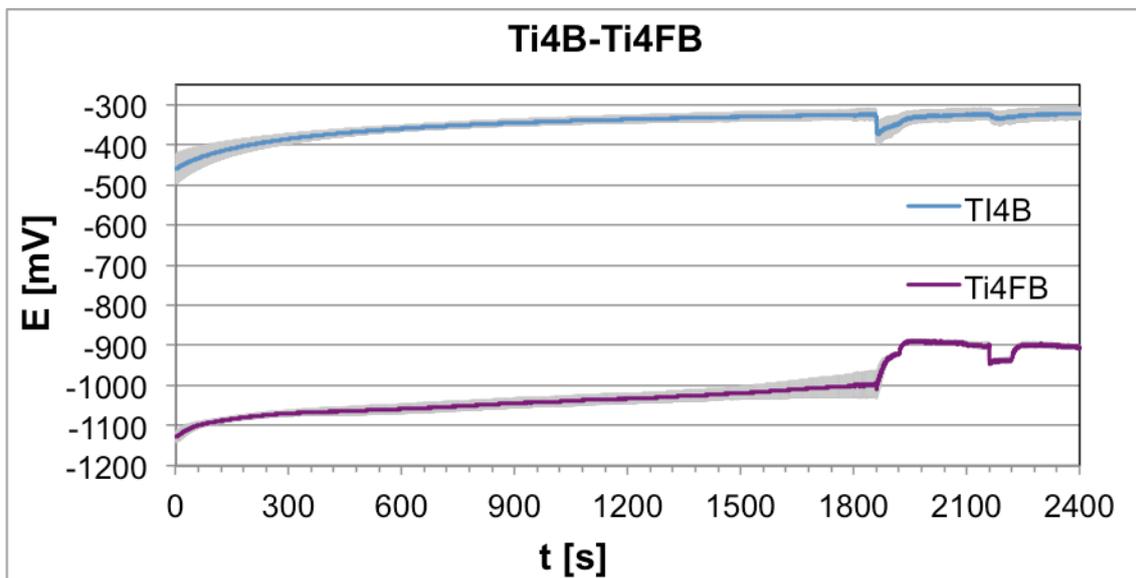
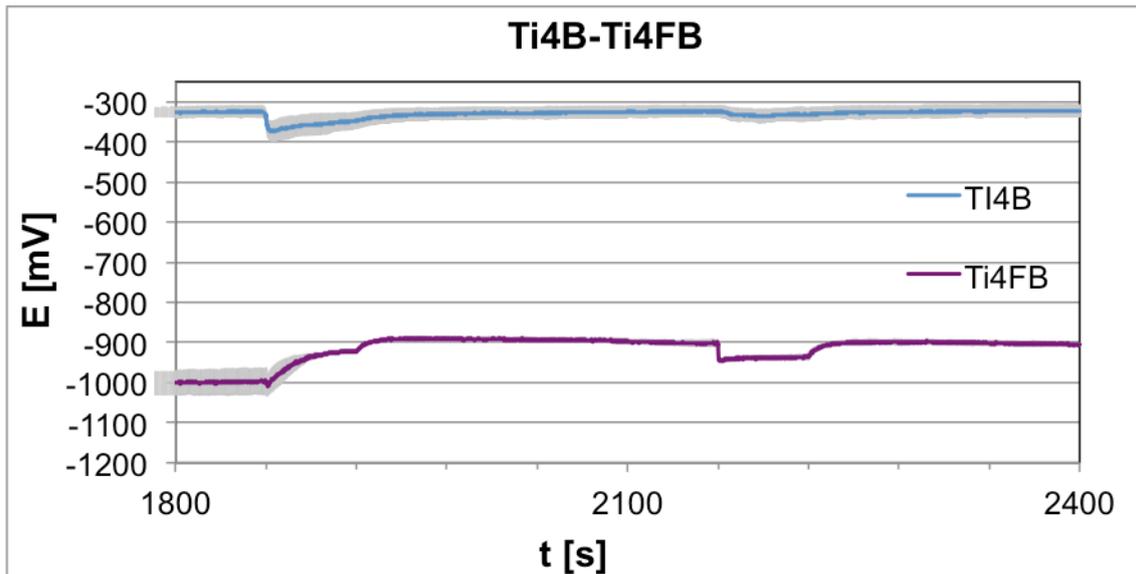


Abb. 57: Vollständige E-t-Kurven mit und ohne Fluorid in 0,9 % NaCl mit pH 4, Mittelwerte mit Standardabweichung



**Abb. 58:** Ausschnitt der E-t-Kurven über beide Bürstvorgänge in 0,9 % NaCl mit pH 4 mit und ohne Fluorid, Mittelwertkurven mit Standardabweichung

Der Vergleich von Ti3/NaCl mit und ohne Fluorid ist in den Abb. 59 und Abb. 60 abgebildet.

Hier fällt auf, dass das Potential des Mittelwertes Ti3B am Ende der Ecorr-Messung annähernd stabil ist. Während der Bürstzyklen nehmen die Potentiale positivere Werte an, sinken dann aber wieder auf den Ausgangswert. Das Potential bei der Messreihe Ti3F-Bürst steigt ebenfalls an, der Kurvenverlauf ist unruhig. Die Standardabweichung ist zu Beginn und am Ende der Ecorr-Messung sehr gering, in der Mitte der Kurve ist die Standardabweichung am größten. Das Potential fällt zu Beginn der Bürstzyklen ab, steigt jedoch während des Bürstens wieder an. Nach dem ersten Zyklus nimmt das Potential sogar für eine Minute höhere Werte an, bevor es wieder auf den Ausgangswert absinkt.

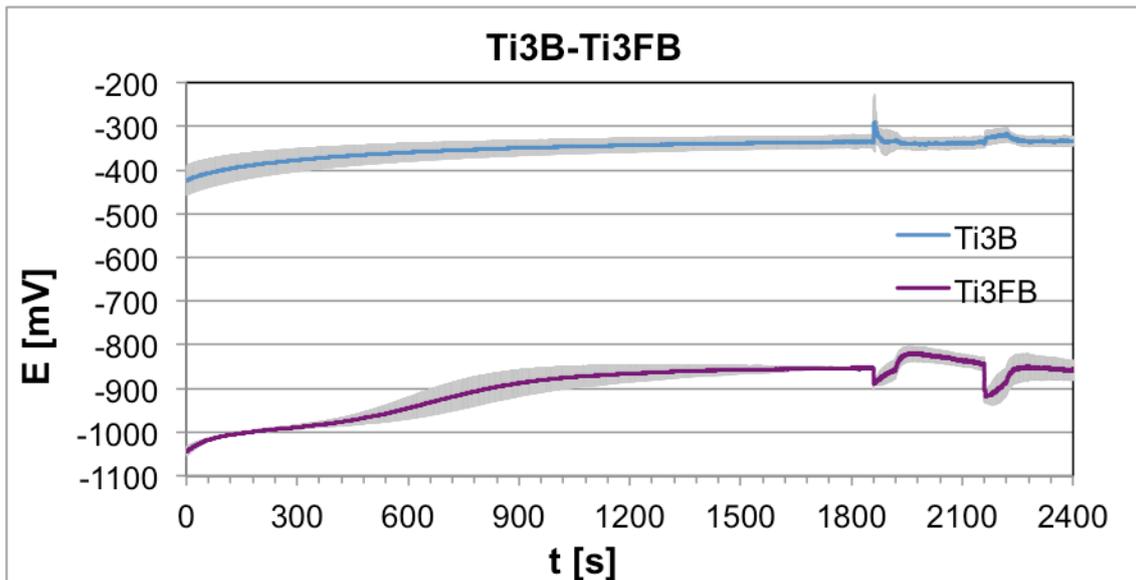


Abb. 59: Vollständige E-t-Kurven mit und ohne Fluorid in 0,9 % NaCl mit pH 3, Mittelwerte mit Standardabweichung

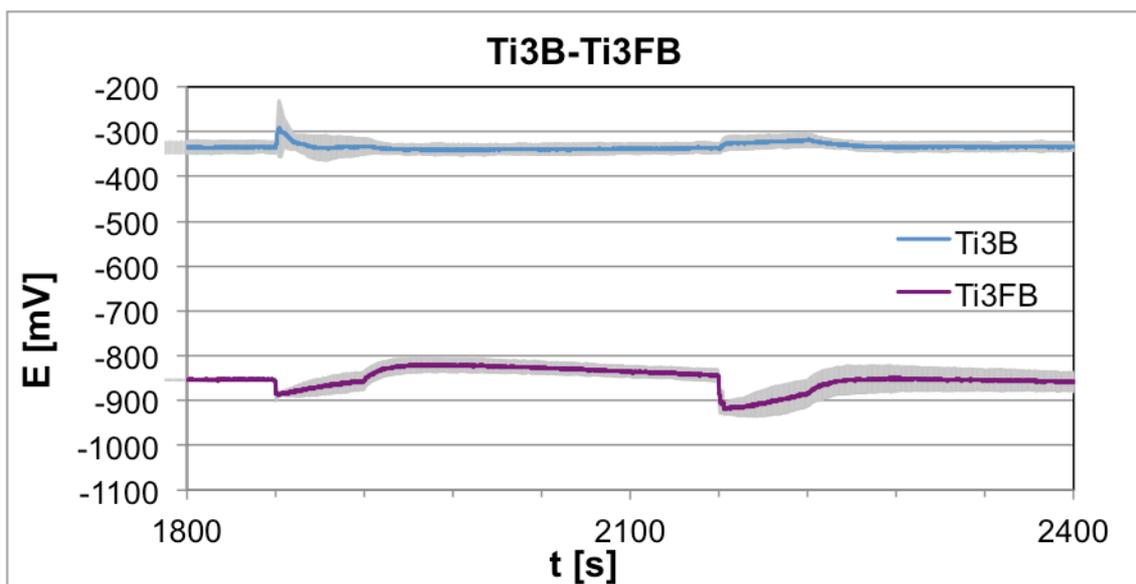


Abb. 60: Ausschnitt der E-t-Kurven über beide Bürstvorgänge in 0,9 % NaCl mit pH 3 mit und ohne Fluorid, Mittelwertkurven mit Standardabweichung

In der Gegenüberstellung Ti2B und Ti2FB fällt auf, dass die Standardabweichung zu Beginn der Messung Ti2B am größten ist (Abb. 61, Abb. 62). Diese nimmt im weiteren Kurvenverlauf immer weiter ab. Die Standardabweichung nimmt bei der Messung im fluoridhaltigen Elektrolyten zum Ende der Ecorr-Messung zu. Die Kurvenverläufe der galvanischen Messungen weichen voneinander ab, hier ist die Streuung am größten.

Deswegen wurden zwei zusätzliche Messungen erstellt. Im Grunde kann man sagen, liegt das Potential bei Bürstbeginn über -880 mV, so fällt es durch das Bürsten ab. Bei einem niedrigeren Potential steigen die Werte beim Bürsten an oder ändern sich kaum (siehe Abb. 63).

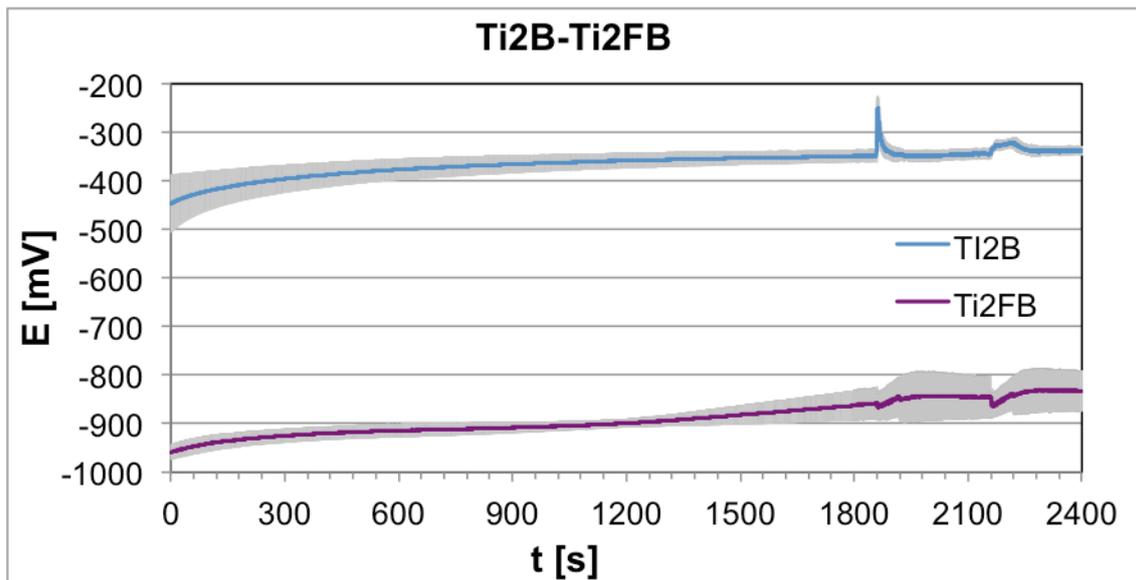


Abb. 61: Vollständige E-t-Kurven mit und ohne Fluorid in 0,9 % NaCl mit pH 2, Mittelwerte mit Standardabweichung

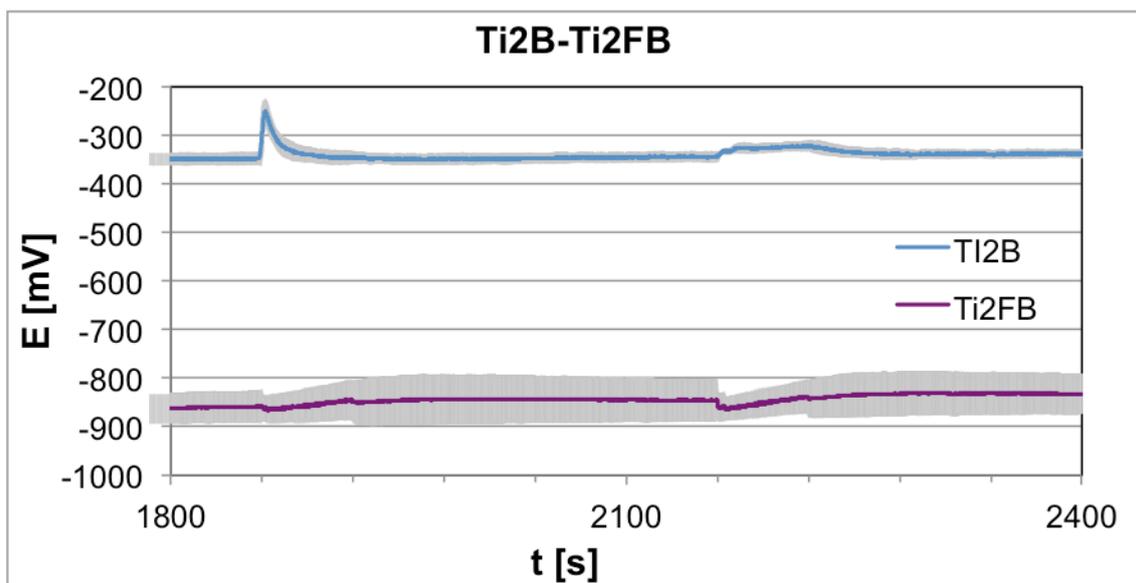


Abb. 62: Ausschnitt der E-t-Kurven über beide Bürstvorgänge in 0,9 % NaCl mit pH 2 mit und ohne Fluorid, Mittelwertkurven mit Standardabweichung

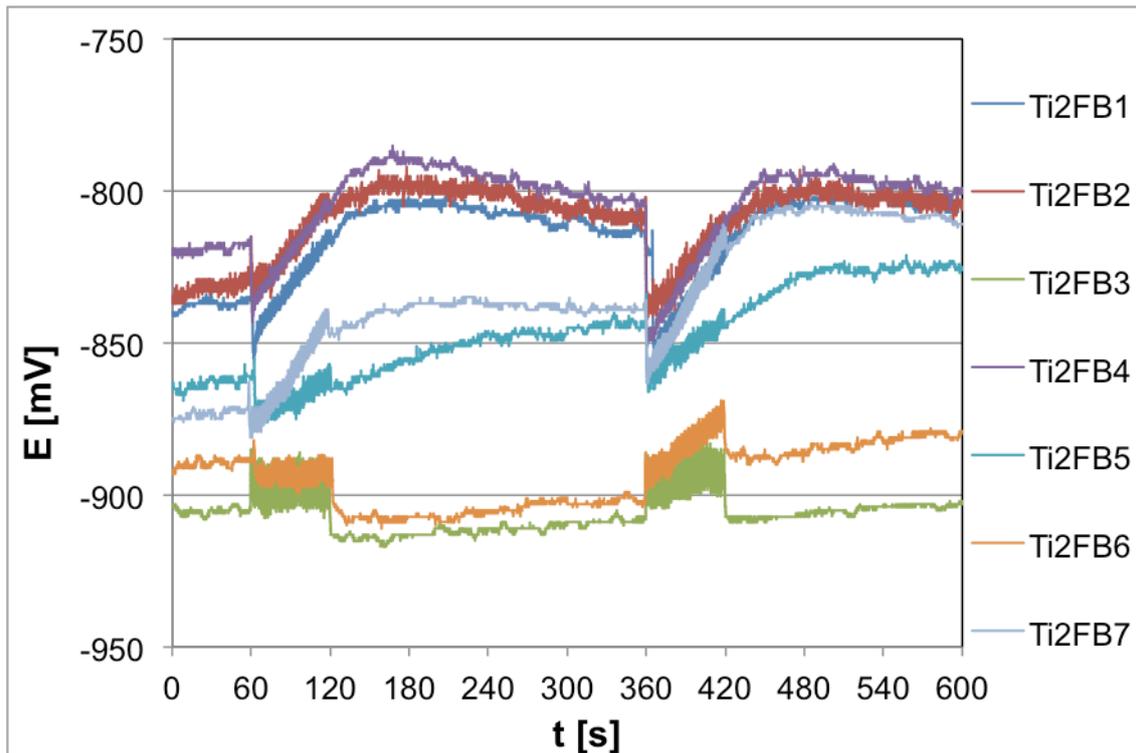


Abb. 63: Galvanische Bürst-Messungen der Messreihe Ti2F-Bürst: Die Kurven Ti2FB3 und Ti2FB6 haben die niedrigsten Potentiale

#### 4.2.2 Auswertung der Potentialkurven

In den Tab. 9 und Tab. 10 sind die Start- und End-Potentiale der Ecorr-Messungen mit und ohne Fluoridzugabe abgebildet. Angegeben werden Mittelwerte sowie Standardabweichung in mV.

Tab. 9: Mittelwerte und Standardabweichungen der Ecorr-Messungen ohne Fluoridzugabe in mV

	TiKB	Ti5B	Ti4B	Ti3B	Ti2B
<b>Ecorr Start</b>	-462,6 ± 47	-446,8 ± 61	-461,0 ± 389	-424,6 ± 35	-447,0 ± 61
<b>Ecorr End</b>	-346,4 ± 22	-340,6 ± 28	-325,6 ± 14	-335,2 ± 15	-349,0 ± 13

Tab. 10: Mittelwerte und Standardabweichungen der  $E_{\text{corr}}$ -Messungen mit Fluoridzugabe in mV

	TiKBF	Ti5BF	Ti4BF	Ti3BF	Ti2BF
<b><math>E_{\text{corr}}</math> Start</b>	$-571,7 \pm 30$	$-557,2 \pm 43$	$-1129,0 \pm 14$	$-1043,8 \pm 11$	$-959,0 \pm 15$
<b><math>E_{\text{corr}}</math> End</b>	$-458,0 \pm 3$	$-554,8 \pm 17$	$-1001,0 \pm 30$	$-853,8 \pm 3$	$-862,4 \pm 31$

Um die galvanischen Messungen am Bürstsimulator auszuwerten, wurden fünf charakteristische Punkte festgelegt, siehe Abb. 64. Die Potentiale wurden bei den Punkten **Start (S)**, **vor Bürst (vB)**, **Start Peak (SP)**, sowie **End Bürst (EB)** und **Ende (E)** bei jeder Messung abgelesen. Mittelwerte sowie Standardabweichungen wurden errechnet und in den Tab. 11 und Tab. 12. dargestellt.

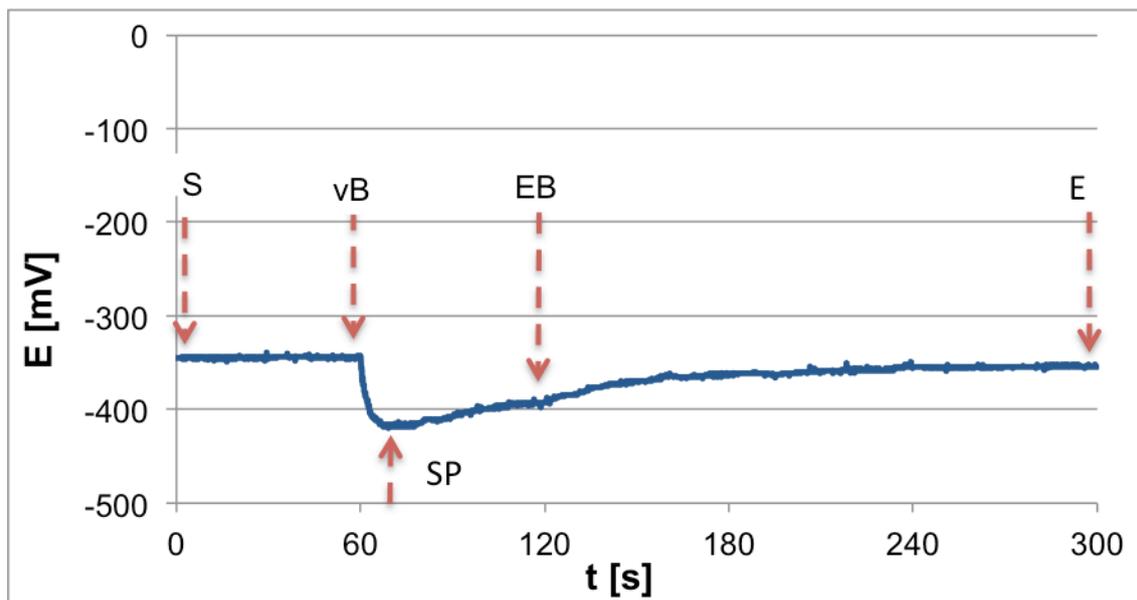


Abb. 64: Beispielhafte galvanische Messung: die jeweiligen Messpunkte sind mit Pfeilen gekennzeichnet. S = Start, vB = vor Bürst, SP = Start Peak, EB = End Bürst, E = Ende

**Tab. 11: Mittelwerte und Standardabweichung der Potentialkurven ohne Fluorid am Bürstsimulator in mV, B1: erste Bürstmessung, B2: zweite Bürstmessung**

	<b>TiKB1</b>	<b>Ti5B1</b>	<b>Ti4B1</b>	<b>Ti3B1</b>	<b>Ti2B1</b>
<b>Start</b>	-341,4 ± 24	-342,0 ± 27	-326,8 ± 14	-335,4 ± 15	-344,0 ± 12
<b>vor Bürst</b>	-341,2 ± 25	-339,4 ± 29	-324,2 ± 14	-334,2 ± 14	-342,7 ± 13
<b>Start Peak</b>	-412,0 ± 13	-405,0 ± 27	-380,8 ± 24	-304,4 ± 76	-235,7 ± 27
<b>End Bürst</b>	-393,0 ± 26	-384,2 ± 36	-347 ± 19	-334,2 ± 18	-347,0 ± 12
<b>Ende</b>	-349,4 ± 29	-346,2 ± 31	-326,0 ± 15	-339,2 ± 13	-343,3 ± 10
	<b>TiKB2</b>	<b>Ti5B2</b>	<b>Ti4B2</b>	<b>Ti3B2</b>	<b>Ti2B2</b>
<b>Start</b>	-348,8 ± 29	-346,6 ± 32	-324,0 ± 13	-337,4 ± 13	-345,5 ± 10
<b>vor Bürst</b>	-347,0 ± 30	-345,6 ± 31	-324,8 ± 14	-336,4 ± 13	-343,5 ± 10
<b>Start Peak</b>	-373,4 ± 28	-363,6 ± 45	-340,4 ± 20	-319,4 ± 21	-317,3 ± 9
<b>End Bürst</b>	-367,2 ± 29	-362,0 ± 44	-331,2 ± 17	-318,0 ± 18	-320,5 ± 9
<b>Ende</b>	-346,0 ± 31	-341,6 ± 34	-322,4 ± 15	-334,2 ± 10	-338,0 ± 8

**Tab. 12: Mittelwerte und Standardabweichung der Potentialkurven mit Fluorid am Bürstsimulator in mV, B1: erste Bürstmessung, B2: zweite Bürstmessung**

	<b>TiKFB1</b>	<b>Ti5FB1</b>	<b>Ti4FB1</b>	<b>Ti3FB1</b>	<b>Ti2FB1</b>
<b>Start</b>	-458,5 ± 2	-554,4 ± 18	-1001,5 ± 30	-853,6 ± 2	-862,1 ± 31
<b>vor Bürst</b>	-457 ± 3	-557,0 ± 19	-996,5 ± 32	-853,4 ± 2	-858,3 ± 33
<b>Start Peak</b>	-485,5 ± 5	-524,6 ± 15	-917,3 ± 3	-895,4 ± 4	-865,6 ± 20
<b>End Bürst</b>	-465,0 ± 6	-528,6 ± 15	-922,5 ± 2	-856,4 ± 21	-844,9 ± 39
<b>Ende</b>	-456,8 ± 8	-558,6 ± 16	-897,3 ± 6	-849,2 ± 24	-845,3 ± 44
	<b>TiKFB2</b>	<b>Ti5FB2</b>	<b>Ti4FB2</b>	<b>Ti3FB2</b>	<b>Ti2FB2</b>
<b>Start</b>	-456,5 ± 8	-559,4 ± 16	-896,0 ± 4	-835,4 ± 13	-844,1 ± 45
<b>vor Bürst</b>	-455,8 ± 9	-560,8 ± 17	-902,8 ± 8	-844,6 ± 15	-845,7 ± 42
<b>Start Peak</b>	-461,3 ± 19	-523,6 ± 16	-950,8 ± 2	-925,0 ± 15	-861,3 ± 13
<b>End Bürst</b>	-458,5 ± 12	-527,8 ± 16	-935,8 ± 8	-884,8 ± 30	-837,9 ± 33
<b>Ende</b>	-453,3 ± 13	-562,0 ± 18	-905,3 ± 5	-857,6 ± 20	-832,3 ± 41

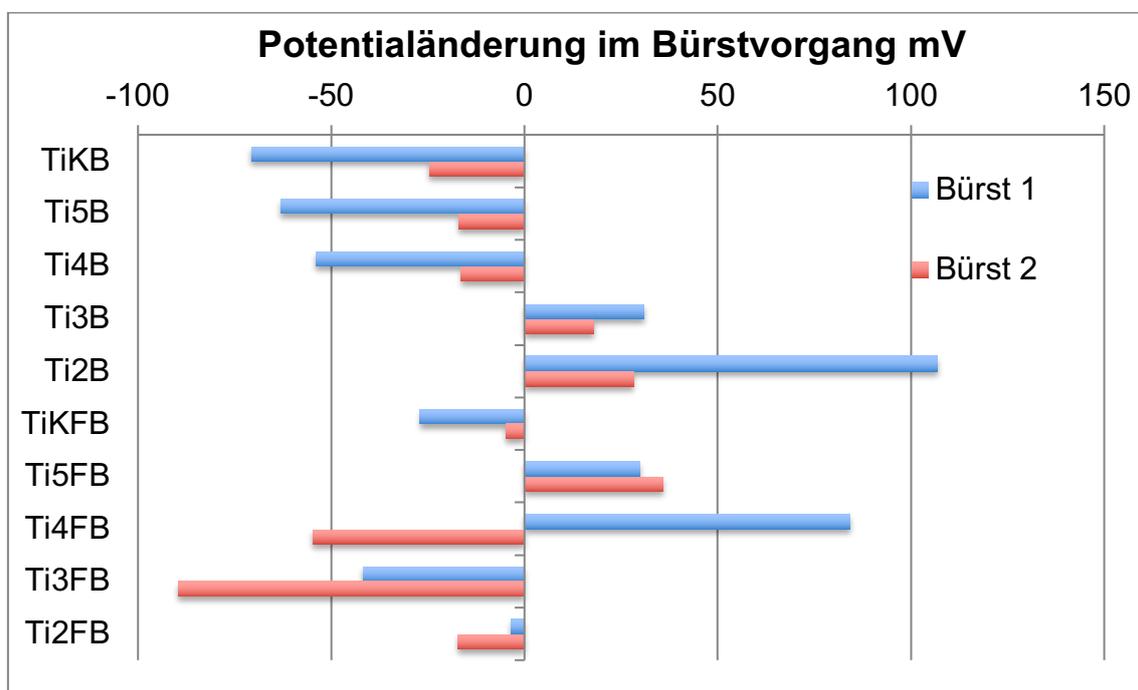
#### 4.2.2.1 Berechnete Potentiale aus den beiden Bürstvorgängen

Betrachtet man in Abb. 65 die Potentialunterschiede im fluoridfreien Elektrolyten, fällt auf, dass die Potentiale der galvanischen Bürst-Messungen TiKB, Ti5B und Ti4B abfallen, die Potentiale der Messungen Ti3B und Ti2B jedoch ansteigen. Die Potentiale der zweiten Bürstzyklen verändern sich weniger stark. Die größten Veränderungen zeigen sich bei pH 2, danach folgen in absteigender Reihenfolge die neutrale Lösung, pH 5, pH 4 und pH 3.

Bei den Potentialunterschieden der Messungen in fluoridhaltigen Lösungen verhält es sich genau umgekehrt. Hier wurden die größten Veränderungen bei pH 3 im zweiten Bürstzyklus aufgezeichnet, danach folgen pH 4 (im ersten), pH 5 (im zweiten), neutraler pH (im ersten) und pH 2 (im zweiten).

Die Potentiale der Messungen TiKFB, Ti3FB und Ti2FB fallen ab, die der Messung Ti5FB steigen an. Eine Besonderheit ist bei Ti4FB erkennbar; im ersten Bürstzyklus steigen die Potentiale an, im zweiten fallen sie jedoch ab. Die Summe der Potentialunterschiede beider Bürstzyklen ist bei Ti4FB am größten.

Der größte Potentialunterschied wurde bei pH 2 im fluoridfreien Elektrolyten aufgezeichnet.



**Abb. 65:** Ermittelte Potentialänderung der beiden Bürstvorgänge;  
Bürst 1 = galvanische Messung 1, Bürst 2 = galvanische Messung 2

#### 4.2.2.2 Bestimmung der Potentialdifferenzen Anfang/Ende für jeden pH-Wert von pH-Wert von Tab. 11 Tab. 12

Die nachfolgenden Balkendiagramme zeigen die Potentialänderung zwischen dem Start- und Endpotential der galvanischen Messungen Bürst 1 und 2. Die Ecorr-Messung wurde dabei nicht beachtet, denn nach der 30-minütigen Ecorr-Messung kann man weitgehend von stabilen Potentialen sprechen, deswegen ist die Veränderung allein auf das Bürstintervall zurückzuführen.

Während sich die Potentiale im fluoridfreien Elektrolyten kaum ändern, sind die Potentialänderungen im Elektrolyten mit Fluorid ausgeprägter.

Die größte Potentialdifferenz Anfang zu Ende erfolgt bei pH 4 mit  $96,3 \pm 25,3$  mV, gefolgt von pH 2. Die Potentiale der Messreihen im Elektrolyten pH 5 und 3 fallen leicht ab.

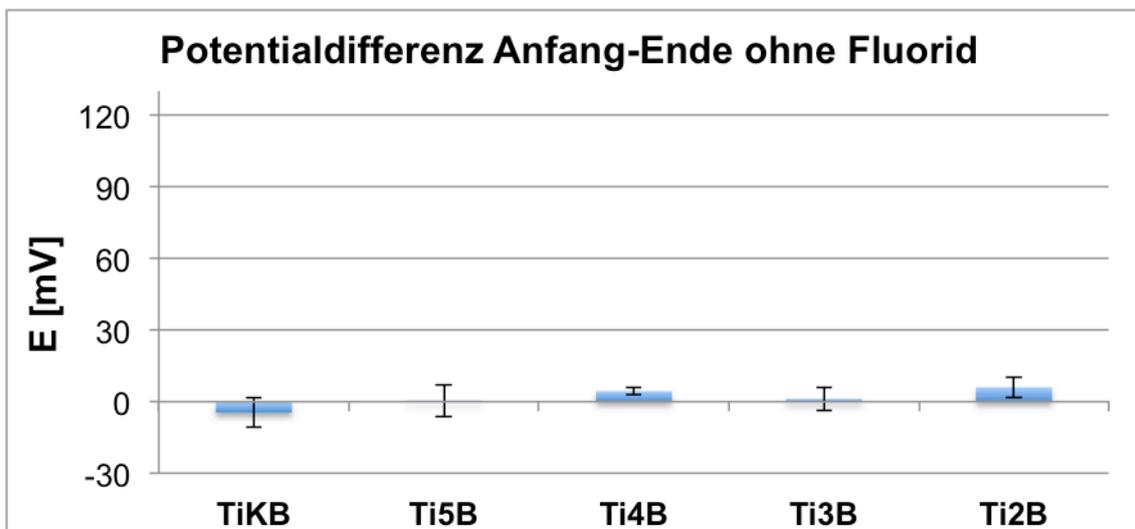


Abb. 66: Mittelwerte der Potentialänderung Anfang/Ende der galvanischen Messungen (1 und 2) ohne Fluorid aus Tab. 11

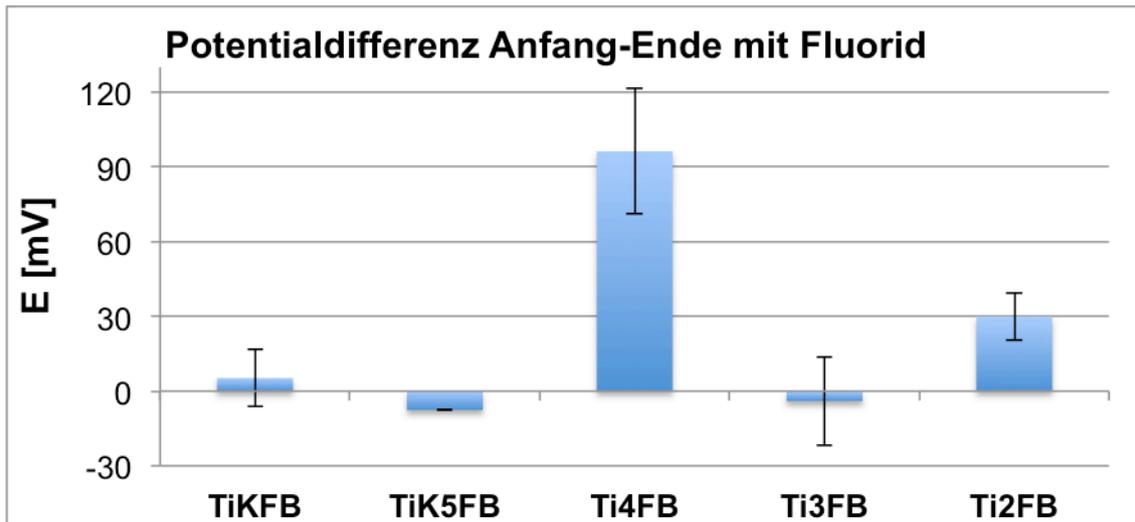


Abb. 67: Mittelwerte der Potentialänderung Anfang/Ende der galvanischen Messungen (1 und 2) mit Fluorid aus Tab. 12

#### 4.2.3 Darstellung der i-t-Kurven am Bürstsimulator

Aus den elektrochemischen Strom-Rauschmessungen wurden wieder Mittelwertkurven sowie Standardabweichungen berechnet. Auf die Abbildung der Standardabweichungen wird auch hier wieder verzichtet. Sie werden jedoch im Abschnitt „Vergleich“ in den Abbildungen und Tabellen berücksichtigt.

##### 4.2.3.1 I-t-Kurven in Abhängigkeit des pH-Wertes ohne Fluorid - Übersicht

Die Messungen dieses Versuchsblocks sind in Abb. 68 dargestellt. Der Ausschnitt Abb. 69 zeigt, dass die Baseline von Ti2B und Ti3B ins Positive und Negative verschoben sind und nicht wie in 4.1.2.1 um  $0 \text{ nA/cm}^2$  liegt.

Zu Bürstbeginn zeigt sich ein Startpeak. Der erhöhte Korrosionsstrom wird allerdings schon während des Bürstens geringer und stellt sich nach dem Bürsten innerhalb von Sekunden wieder auf die Werte vor dem Bürsten ein.

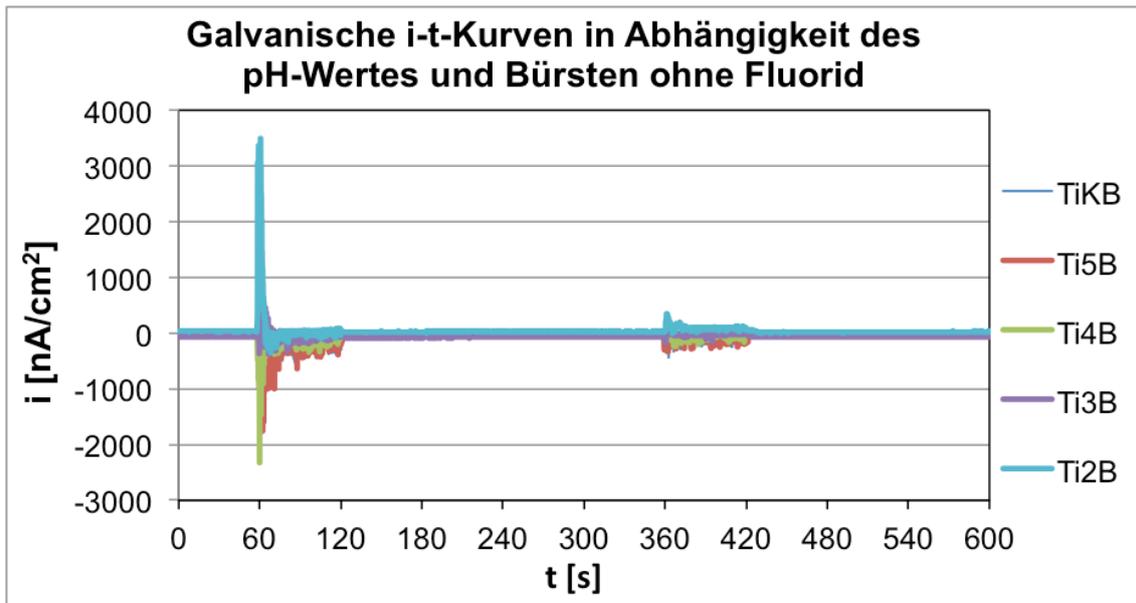


Abb. 68: Stromdichtemessung: Vergleich der Mittelwerte der Versuchsreihen Ti-Bürst bei verschiedenen pH-Werten ohne Fluoridzugabe

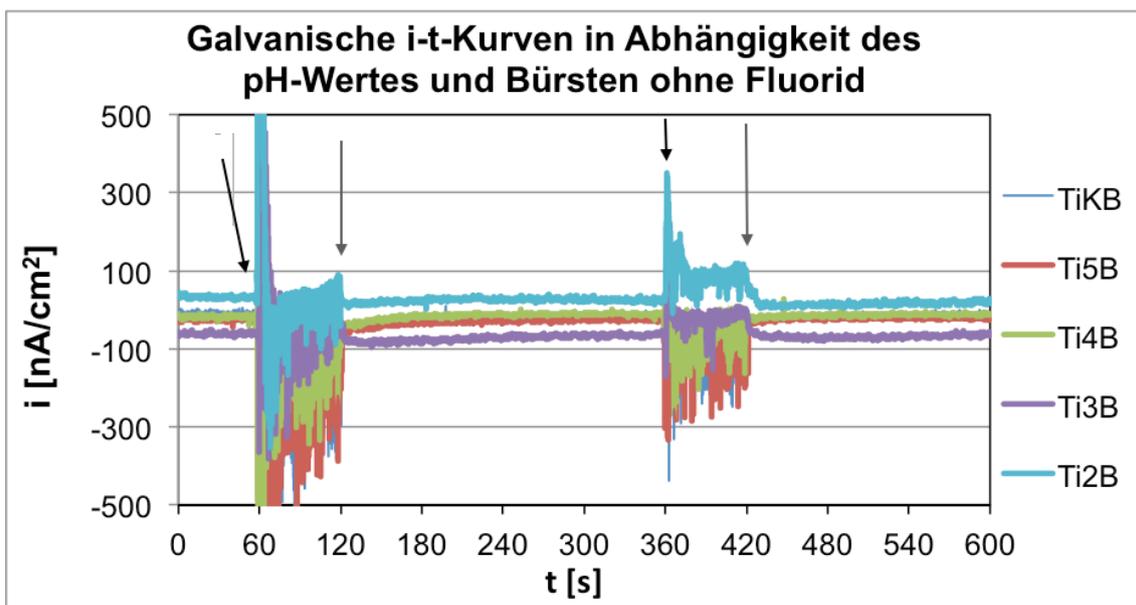


Abb. 69: Vergrößerter Ausschnitt der Abb. 68: Stromdichtemessungen: Vergleich der Mittelwerte der Versuchsreihen Ti-Bürst (Pfeile markieren Anfang (schwarz) und Ende (grau) eines Bürstvorgangs)

#### 4.2.3.2 I-t-Kurven in Abhängigkeit des pH-Wertes mit Fluorid - Übersicht

Im fluoridhaltigen Elektrolyten ist der Korrosionsstrom von TiKFB und Ti5FB ähnlich dem Rauschen der Kurven ohne Fluorid, wie in Abb. 70 zu sehen.

Die restlichen Messreihen zeigen einen deutlichen Abfall der Stromdichte unter null. Hinzu kommt, dass das Stromdichterausuchen während des Bürstvorganges ausgeprägter ist und bis zum Bürstende zwischen 500 und -1500 nA bleibt. Sobald der Bürstvorgang beendet ist, sinkt der Korrosionsstrom wieder auf die Ausgangswerte. Ausgenommen ist die Stromdichtekurve im fluoridierten Elektrolyten mit einem pH-Wert von 4. Hier zeigt sich eine Besonderheit; die Stromdichte erreicht nach dem Bürsten positivere Werte. Diese fallen nur langsam wieder ab und erreichen drei Minuten nach dem Bürsten den Ausgangswert. Im zweiten Zyklus wiederholt sich dieser Vorgang, allerdings mit geringerer Ausprägung.

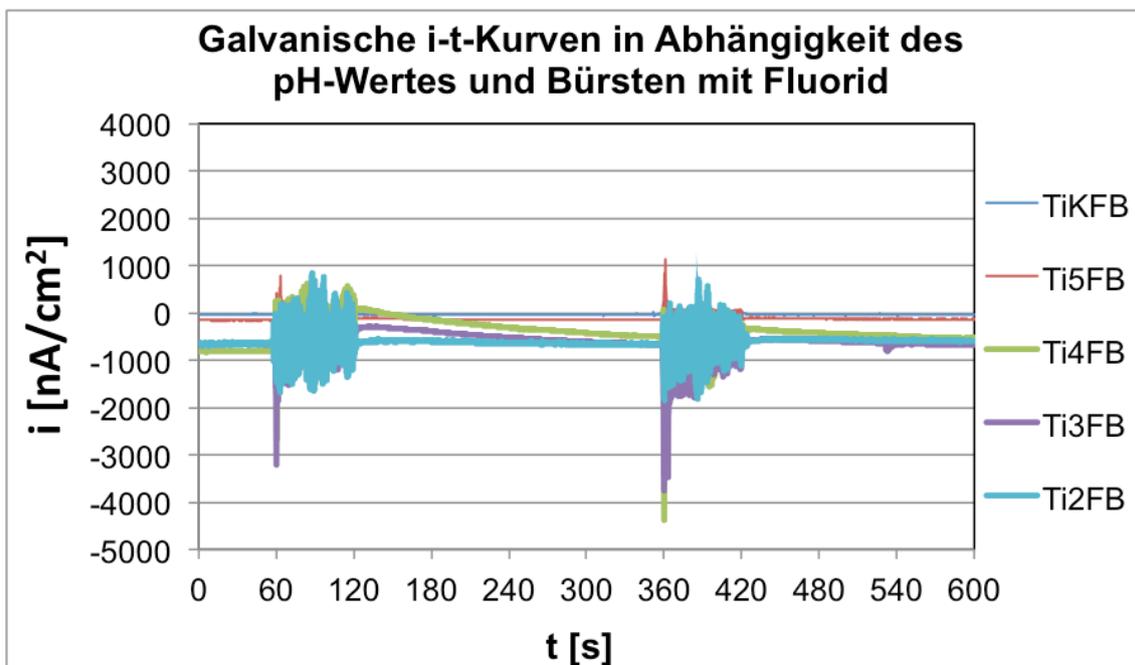


Abb. 70: Stromdichtemessung: Vergleich der Mittelwerte der Versuchsreihen TiF-Bürst bei verschiedenen pH-Werten mit Fluoridzugabe

#### 4.2.3.3 Vergleich der i-t-Kurven in Abhängigkeit des pH-Wertes ohne F<sup>-</sup>

Um die effektiven Stromdichtewerte, bedingt durch die Störung der Passivschicht durch die Bürste, zu untersuchen, wurden sieben charakteristische Zeitpunkte festgelegt. Die Stromdichte wurde bei den Punkten **Start (S)**, **vor Bürst (vB)**, **positiver Peak Start (pPS)**, **negativer Peak Start (nPS)**, **End Peak (EP)** sowie in den Punkten **nach Bürst (nB)** und **Ende (E)** bei

jeder Messung abgelesen. Mittelwerte sowie Standardabweichungen wurden errechnet.

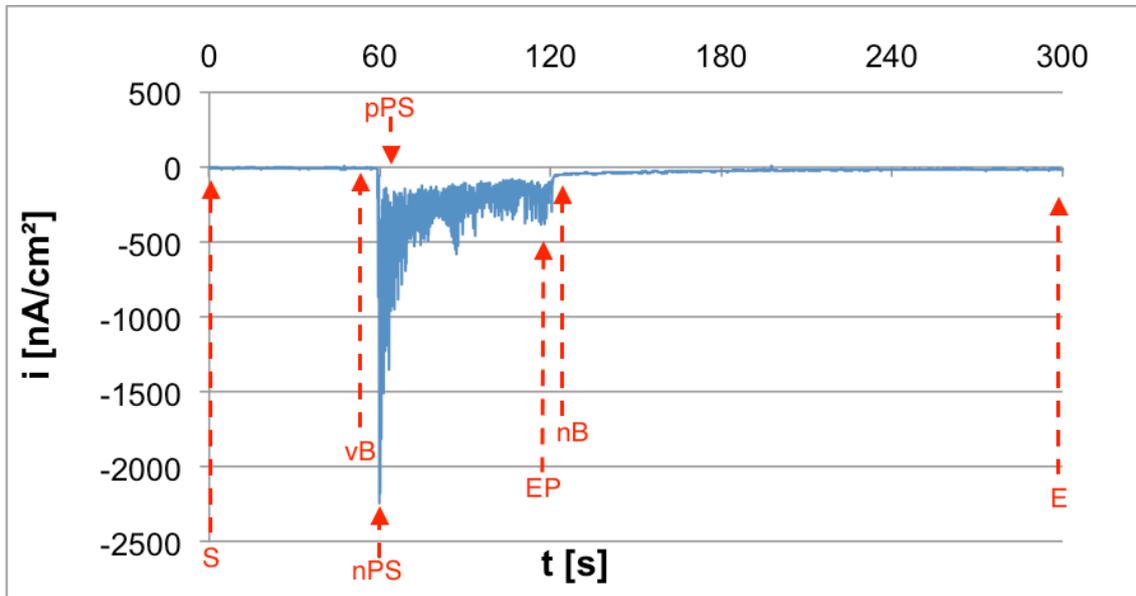


Abb. 71: Beispielhafte i-t-Kurve mit charakteristischen Ablesepunkten; S: Start; vB: vor Bürst; pPS: positiver Startpeak (hier nicht zu sehen); nSP: negativer Startpeak; EP: End Peak; E: Ende

Tab. 13: Mittelwerte und Standardabweichung der Stromdichtekurven ohne Fluorid am Bürstsimulator in  $\text{nA}/\text{cm}^2$ , B1: erste Bürstmessung, B2: zweite Bürstmessung

	TiKB1	Ti5B1	Ti4B1	Ti3B1	Ti2B1
<b>Start</b>	$-6 \pm 35$	$-24 \pm 23$	$-16 \pm 23$	$-64 \pm 38$	$52 \pm 142$
<b>vB</b>	$-6 \pm 30$	$-28 \pm 18$	$-12 \pm 29$	$-118 \pm 106$	$45 \pm 146$
<b>pPS</b>	$274 \pm 625$	$-28 \pm 18$	$165 \pm 244$	$3064 \pm 2821$	$8808 \pm 3784$
<b>nPS</b>	$-5150 \pm 4133$	$-4828 \pm 2004$	$-4932 \pm 614$	$-1358 \pm 381$	$-955 \pm 453$
<b>EP</b>	$-698 \pm 629$	$-604 \pm 598$	$-554 \pm 211$	$-292 \pm 229$	$-383 \pm 249$
<b>nB</b>	$-76 \pm 79$	$-98 \pm 56$	$-30 \pm 85$	$-34 \pm 133$	$60 \pm 139$
<b>Ende</b>	$-20 \pm 38$	$-28 \pm 30$	$-12 \pm 29$	$-68 \pm 30$	$25 \pm 133$
	TiKB2	Ti5B2	Ti4B2	Ti3B2	Ti2B2
<b>Start</b>	$-14 \pm 42$	$-24 \pm 25$	$-8 \pm 26$	$-68 \pm 27$	$40 \pm 129$
<b>vB</b>	$-10 \pm 35$	$-22 \pm 31$	$-12 \pm 23$	$-74 \pm 25$	$33 \pm 135$
<b>pPS</b>	$96 \pm 266$	$-22 \pm 31$	$160 \pm 229$	$240 \pm 374$	$669 \pm 374$
<b>nPS</b>	$-878 \pm 926$	$-922 \pm 376$	$-576 \pm 408$	$-252 \pm 360$	$-60 \pm 359$
<b>EP</b>	$-350 \pm 203$	$-620 \pm 400$	$-340 \pm 220$	$-140 \pm 75$	$165 \pm 138$
<b>nB</b>	$-40 \pm 51$	$-48 \pm 41$	$-18 \pm 44$	$-30 \pm 57$	$55 \pm 121$
<b>Ende</b>	$-10 \pm 31$	$-26 \pm 23$	$-30 \pm 45$	$-70 \pm 29$	$27 \pm 111$

Abb. 72 zeigt die ausgewerteten Stromdichtekurven der Versuchsreihen Ti-Bürst. Die Mittelwertkurven der Messungen TiKB, Ti5B und Ti4B wiesen einen nahezu identischen Kurvenverlauf auf. Während die Stromdichte zu Beginn des ersten Bürstzyklus auf ca.  $-5000 \text{ nA/cm}^2$  (TiK:  $-5,1 \pm 4,1 \mu\text{A/cm}^2$ ; Ti5:  $-4,8 \pm 2 \mu\text{A/cm}^2$ ;  $-4,9 \pm 0,6 \mu\text{A/cm}^2$ ) abfällt, fällt die Änderung der Stromdichte im zweiten Bürstzyklus weitaus geringer aus und unterschreitet  $-1000 \text{ nA/cm}^2$  nicht (TiK:  $-8,7 \pm 9,2 \mu\text{A/cm}^2$ ; Ti5:  $-9,2 \pm 3,7 \mu\text{A/cm}^2$ ; Ti4:  $-5,7 \pm 4,1 \mu\text{A/cm}^2$ ).

Bei den Messungen mit den pH-Werten 3 und 2 steigt die Stromdichte nach Bürstbeginn zunächst an, bevor sie dann einen negativen Wert annimmt und sich nach dem Bürsten wieder um den Ausgangswert einpendelt. Auch bei diesen Messungen verläuft der zweite Zyklus ähnlich dem Ersten, jedoch weniger stark ausgeprägt. Der Stromdichteanstieg ist bei pH 2 mit knapp  $8,8 \pm 3,7 \mu\text{A/cm}^2$  am größten.

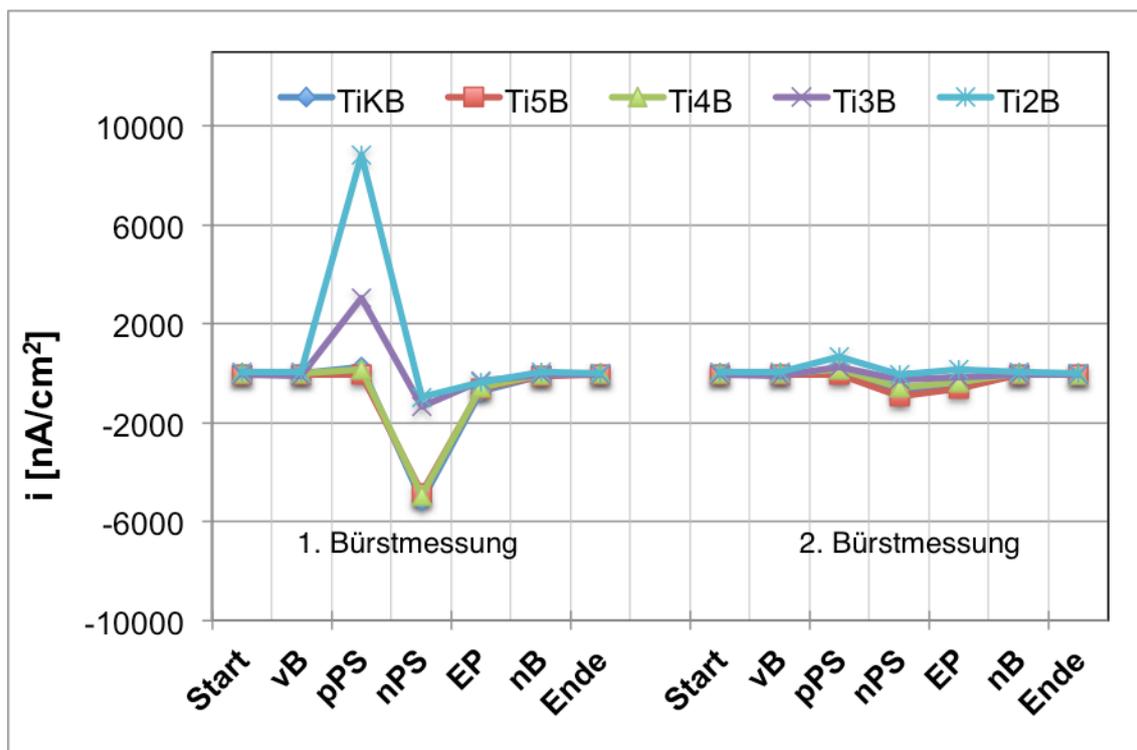


Abb. 72: Auswertung der Stromdichte aus den galvanische i-t-Kurven: Vergleich der Mittelwerte der Versuchsreihen Ti-Bürst (Verschiedene pH-Werte ohne Fluoridzugabe am Bürstsimulator)

4.2.3.4 Vergleich der i-t-Kurven in Abhängigkeit des pH-Wertes mit F<sup>-</sup>**Tab. 14:** Mittelwerte und Standardabweichung der Stromdichtekurven mit Fluorid am Bürstsimulator in nA/cm<sup>2</sup>, B1: erste Bürstmessung, B2: zweite Bürstmessung

	TiKFB1	Ti5FB1	Ti4FB1	Ti3FB1	Ti2FB1
<b>Start</b>	-32 ± 54	-160 ± 21	-913 ± 99	-740 ± 213	-733 ± 317
<b>vB</b>	-40 ± 59	-172 ± 13	-908 ± 83	-756 ± 214	-743 ± 325
<b>pPS</b>	782 ± 723	1856 ± 981	3375 ± 2188	-756 ± 214	1876 ± 1922
<b>nPS</b>	-2242 ± 1722	-990 ± 510	-4840 ± 965	-6152 ± 1699	-3170 ± 512
<b>EP</b>	-667 ± 451	-384 ± 193	-1230 ± 278	-1478 ± 268	-2056 ± 1107
<b>nB</b>	17 ± 62	-54 ± 70	215 ± 504	-430 ± 239	-919 ± 734
<b>Ende</b>	-40 ± 81	-162 ± 13	-472 ± 97	-680 ± 211	-727 ± 291
	TiKB2	Ti5B2	Ti4B2	Ti3B2	Ti2B2
<b>Start</b>	-35 ± 76	-156 ± 5	-470 ± 83	-676 ± 209	-743 ± 290
<b>vB</b>	-45 ± 83	-158 ± 8	-573 ± 101	-738 ± 253	-759 ± 280
<b>pPS</b>	475 ± 270	2114 ± 962	3080 ± 1975	-738 ± 253	2091 ± 1407
<b>nPS</b>	-560 ± 121	-322 ± 450	-8260 ± 812	-9074 ± 1716	-3996 ± 955
<b>EP</b>	-625 ± 131	-142 ± 239	-1880 ± 287	-1692 ± 362	-1930 ± 867
<b>nB</b>	7.5 ± 75	-80 ± 41	-395 ± 90	-698 ± 323	-833 ± 426
<b>Ende</b>	-40 ± 71	-150 ± 7	-603 ± 112	-768 ± 260	-666 ± 251

In der Abb. 73 sind die Stromkurven des Untersuchungsblocks, gemäß Abb. 5, TiF-Bürst abgebildet. Die Änderung der Stromdichte ist während des zweiten Bürstzyklus stärker ausgeprägt, vor allem verläuft der Abfall im zweiten Zyklus deutlich steiler. Die Stromdichte der Messreihen Ti4FB, Ti3FB und Ti2FB liegt zu Beginn und am Ende der Messung deutlich unter null.

Die Kurve der Messreihe Ti3FB sinkt zu Beginn des Bürstzyklus ab und erreicht die negativsten Stromdichtewerte im ersten Zyklus auf  $-6,2 \pm 1,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  und im zweiten auf  $-9,1 \pm 1,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Die Kurven der anderen Messreihen weisen vor dem negativen Peak immer auch einen positiven Peak auf.

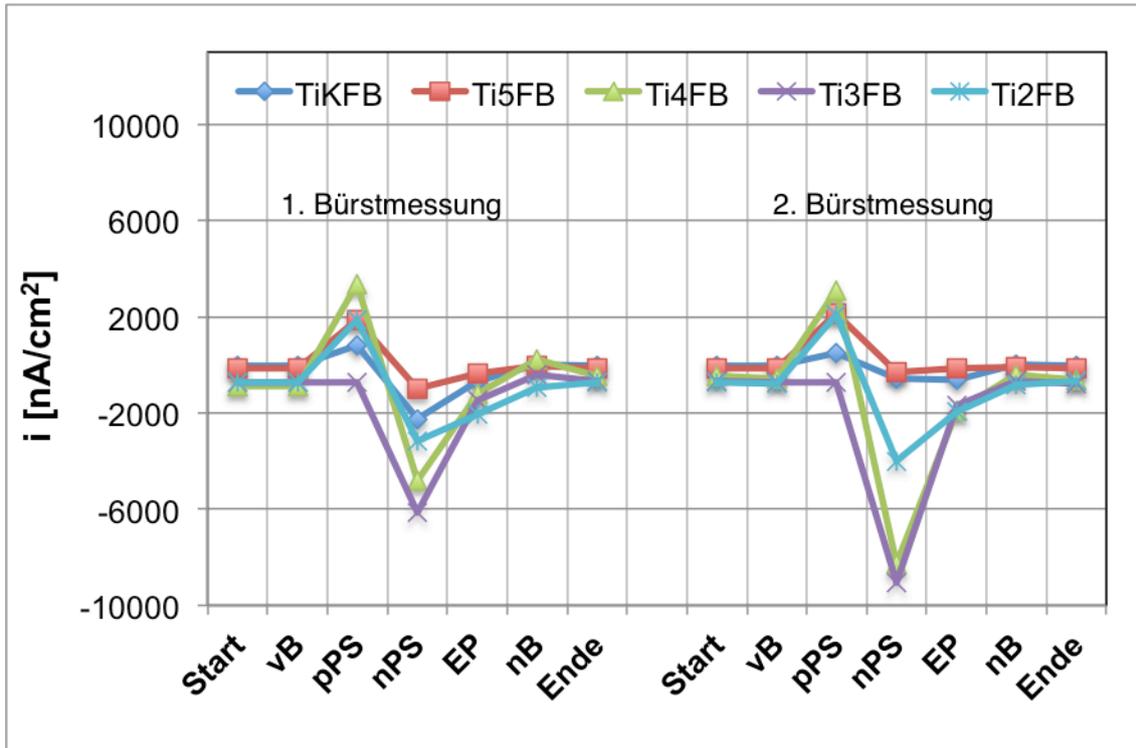


Abb. 73: Auswertung der Stromdichte aus den galvanische i-t-Kurven: Vergleich der Mittelwerte der Versuchsreihen TiF-Bürst (Verschiedene pH-Werte mit Fluoridzugabe am Bürstsimulator)

4.2.3.5 Galvanische i-t-Kurven in Abhängigkeit des pH-Wertes –  
Gegenüberstellung mit und ohne Fluorid

In den Abb. 74 bis Abb. 78 sind die Stromdichte-Kurven im Vergleich zueinander dargestellt. In einer Abbildung ist die jeweilige Mittelwertkurve eines pH-Wertes mit und ohne Fluorid abgebildet.

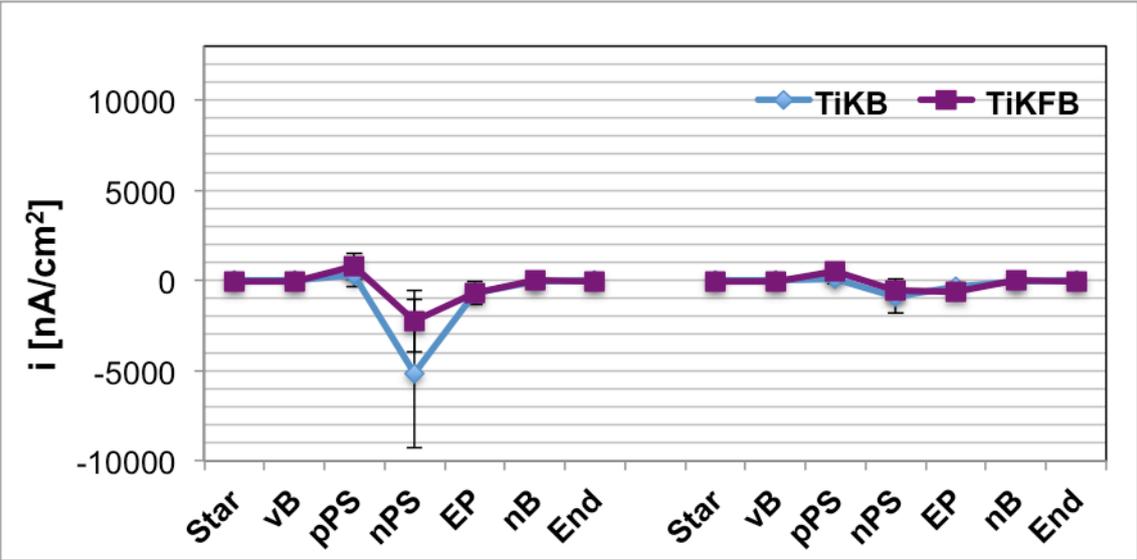


Abb. 74: Vergleich der Mittelwerte der Versuchsreihen im Elektrolyten TiK (NaCl) mit und ohne Fluorid

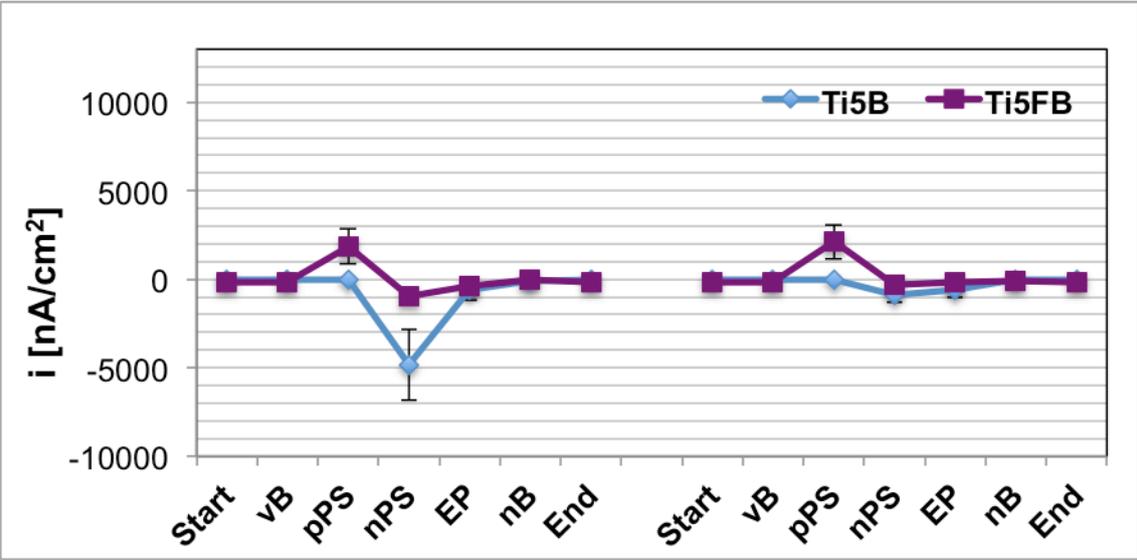


Abb. 75: Vergleich der Mittelwerte der Versuchsreihen im Elektrolyten pH-Wert 5 mit und ohne Fluorid

In den Abb. 76, Abb. 77 und Abb. 78 erkennt man, dass die Kurven der Versuchsreihen mit Fluorid schon zu Messstart deutlich unter null sinken.

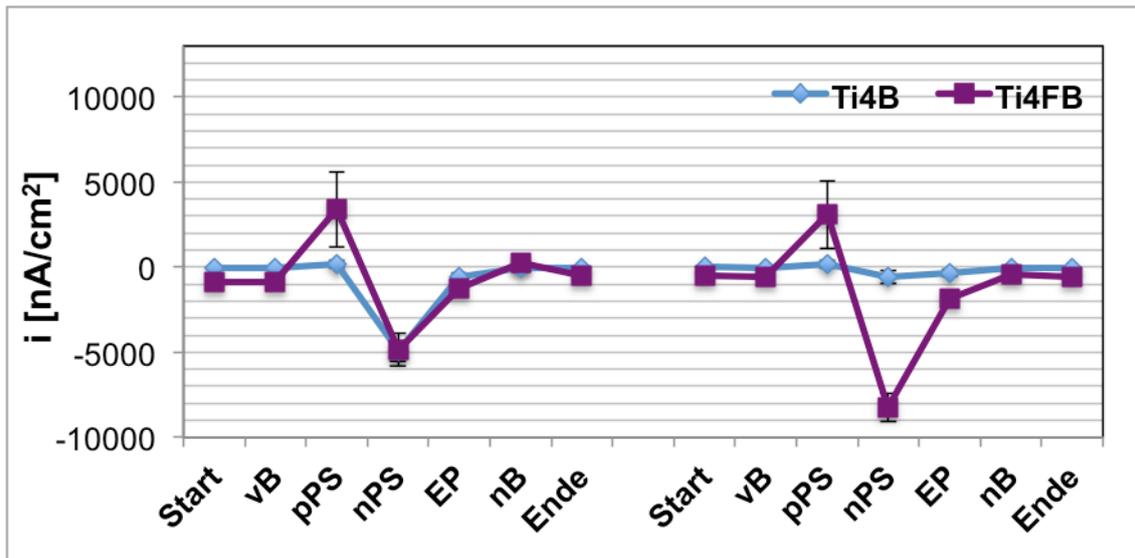


Abb. 76: Vergleich der Mittelwerte der Versuchsreihen im Elektrolyten pH 4 mit und ohne Fluorid

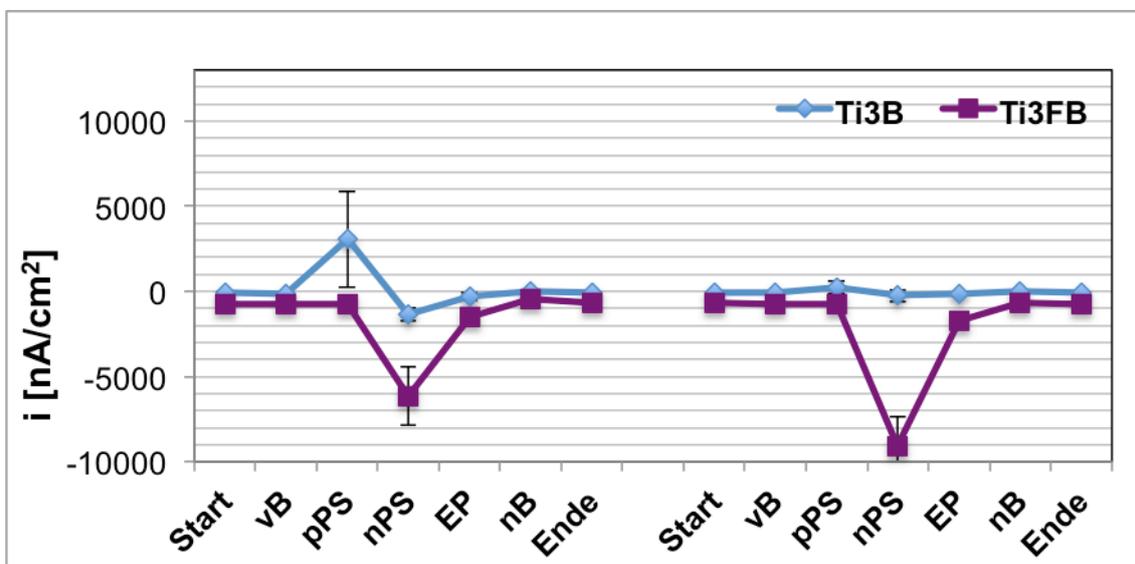


Abb. 77: Vergleich der Mittelwerte der Versuchsreihen im Elektrolyten pH 3 mit und ohne Fluorid

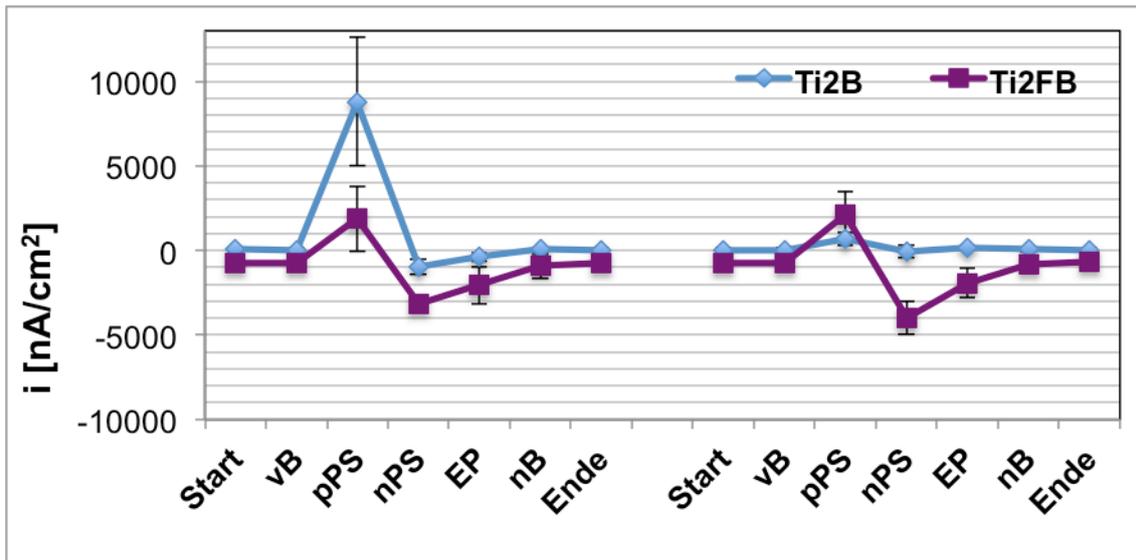
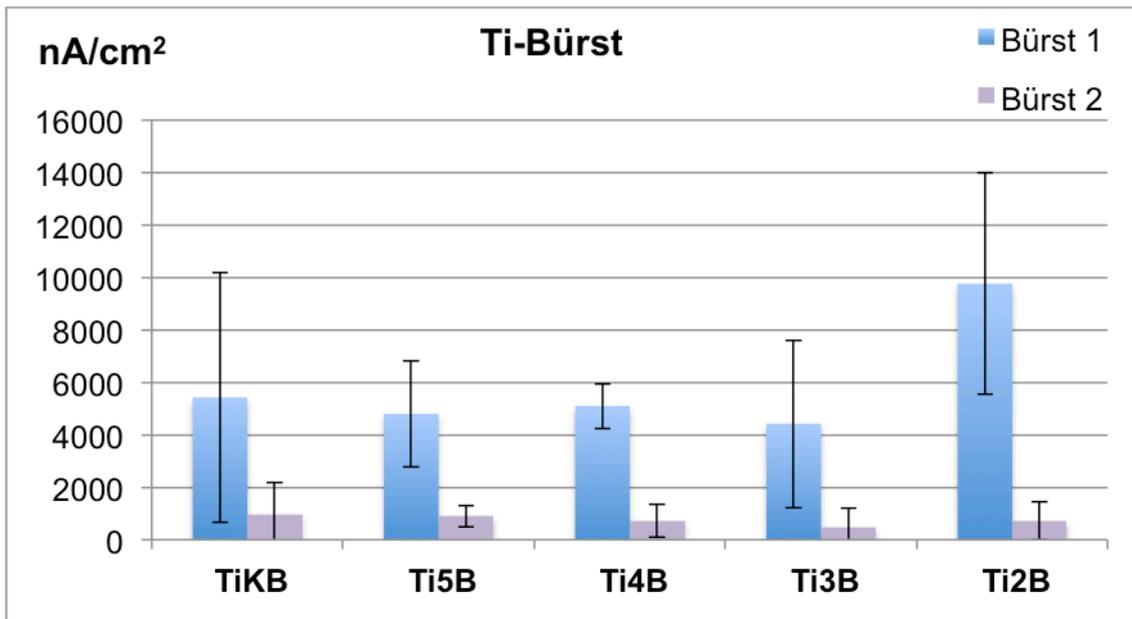


Abb. 78: Vergleich der Mittelwerte der Versuchsreihen im Elektrolyten pH 2 mit und ohne Fluorid

#### 4.2.3.6 Darstellung der Stromdichteänderungen während der Bürstzyklen

In den folgenden Abbildungen sind die Stromdichteänderungen während der Bürstzyklen dargestellt. Abb. 79 verdeutlicht die geringere Stromdichteänderung im zweiten Bürstzyklus der Messreihen ohne Fluorid. Im ersten Zyklus liegen die Änderungen zwischen 4000-6000 nA/cm<sup>2</sup> für alle pH-Werte, nur bei pH 2 entstehen höhere Werte bis 10000 nA/cm<sup>2</sup>.



**Abb. 79:** Stromdichteänderung bei Bürststart im Elektrolyten ohne Fluorid; Bürst 1 = 1. Bürstzyklus, Bürst 2 = 2. Bürstzyklus

Im fluoridhaltigen Elektrolyten mit neutralem pH und pH 5 liegen die Stromdichteänderungen unter 4000 nA/cm<sup>2</sup> und sind somit kleiner als im fluoridfreien Elektrolyten. Auch die Werte von pH 2 liegen zwischen 4000-6000 nA/cm<sup>2</sup> und sind kleiner als im fluoridfreien Elektrolyten.

In den sauren Elektrolyten pH 4, pH 3 und pH 2 sind die Änderungen der Stromdichte im zweiten Zyklus größer. Die höchsten Werte werden im fluoridierten Elektrolyten pH 4 erreicht.

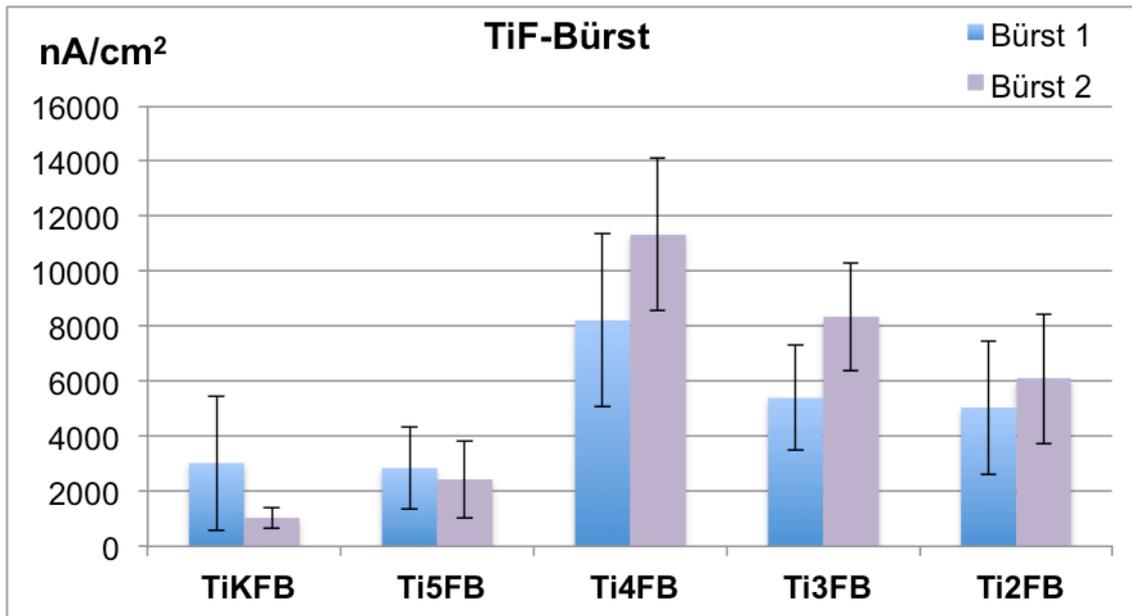


Abb. 80: Stromdichteänderung bei Bürststart im fluoridhaltigem Elektrolyt; Bürst 1 = 1. Bürstzyklus, Bürst 2 = 2. Bürstzyklus

#### 4.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse von 4.2 in Stichpunkten:

- Das Bürsten führt zu einem Anstieg des Korrosionsstroms und einer Veränderung der Potentiale.
- Nach einem Bürstintervall stellen sich Stromdichte- sowie Potentialwerte wieder auf die Ausgangswerte ein (Ausnahme Ti4FB).

#### 4.3 Bestimmung des Massenverlusts

Es wurden zwei unterschiedliche Methoden verwendet, um den korrosionsbedingten Massenverlust zu analysieren. Die Ergebnisse beider Analysen wurden miteinander verglichen, um zu prüfen, ob die Faradayschen Gesetze sich in der Praxis auf die beeinflusste Korrosion von Titan anwenden lassen.

Die Korrosionslösungen waren am Messtag visuell farb- und rückstandslos.

#### 4.3.1 Spektrometrische Analyse der Elektrolyte

##### 4.3.1.1 Ionenabgabe von Titan in den Lösungen ohne Fluorid ohne Bürsten

Bei den spektrometrischen Untersuchungen wurden die Elektrolyte nach der Messung auf den Gehalt von Titan in der Lösung untersucht. In Elektrolyten mit verändertem pH-Wert, aber ohne Fluorid, lag das gelöste Titan unterhalb der Nachweisgrenze von 0,03 mg/l und wird somit in der Grafik nicht dargestellt.

##### 4.3.1.2 Ionenabgabe von Titan in den Lösungen mit Fluorid ohne Bürsten

Im ersten Versuchsblock konnte Titan in der Messzelle 1 der Messreihe TiF-galv6h nachgewiesen werden. Die Abb. 81 zeigt, dass der größte Massenverlust im fluoridhaltigen Elektrolyten mit einem pH-Wert von 3 vorliegt. Gefolgt von pH2F und pH4F, wobei die Standardabweichung von pH4F am größten ist. Die genauen Werte können Tab. 15 entnommen werden.

**Tab. 15: Mittelwerte und Standardabweichungen der Ionenabgabe von Titan in Abhängigkeit des pH-Wertes mit Fluorid ohne Bürsten in  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$**

Messung	Mittelwert	Standardabweichung
TiKF	2,1	0,5
Ti5F	123,9	56,2
Ti4F	2708,0	3739,1
Ti3F	9550,0	1237,1
Ti2F	2900,0	177,8

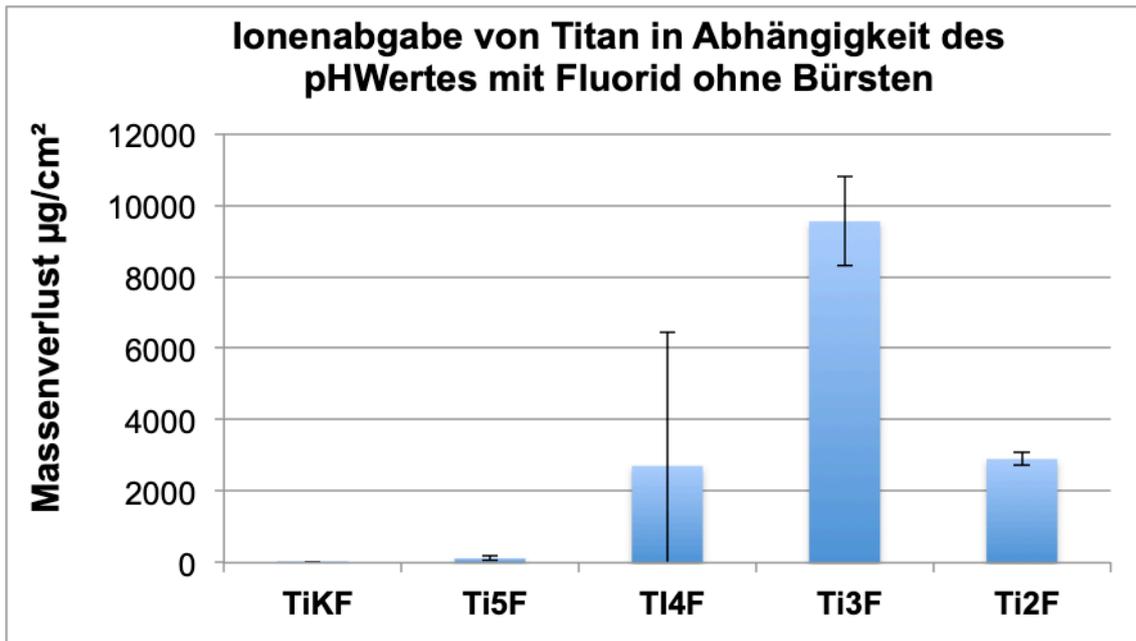


Abb. 81: Ionenabgabe von Titan in Abhängigkeit des pH-Wertes in 0,9 % NaCl + 1400 ppm F<sup>-</sup> ohne Bürsten

#### 4.3.1.3 Ionenabgabe von Titan in den Lösungen ohne Fluorid mit Bürsten

Bei den Bürstmessungen ohne Fluorid konnten keine gelösten Titanionen in der Lösung nachgewiesen werden.

#### 4.3.1.4 Ionenabgabe von Titan in den Lösungen mit Fluorid mit Bürsten

Das gelöste Titan der Messreihe TiF-Bürst wird in Abb. 82 dargestellt. Auch hier ist der Massenverlust bei einem pH-Wert von 3 und der Zugabe von Fluorid am höchsten. In abnehmender Reihenfolge schließen sich die Messungen Ti2F, Ti4F, Ti5F und TiKF an, wie schon in Teil 1.

Tab. 16: Mittelwerte und Standardabweichungen der Ionenabgabe von Titan in Abhängigkeit des pH-Wertes mit Fluorid mit Bürsten in  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

Messung	Mittelwert	Standardabweichung
TiKFB	0,0	0,0
Ti5BF	8,5	1,1
Ti4BF	949,8	124,5
Ti3BF	2067,4	926,2
Ti2BF	976,6	569,7

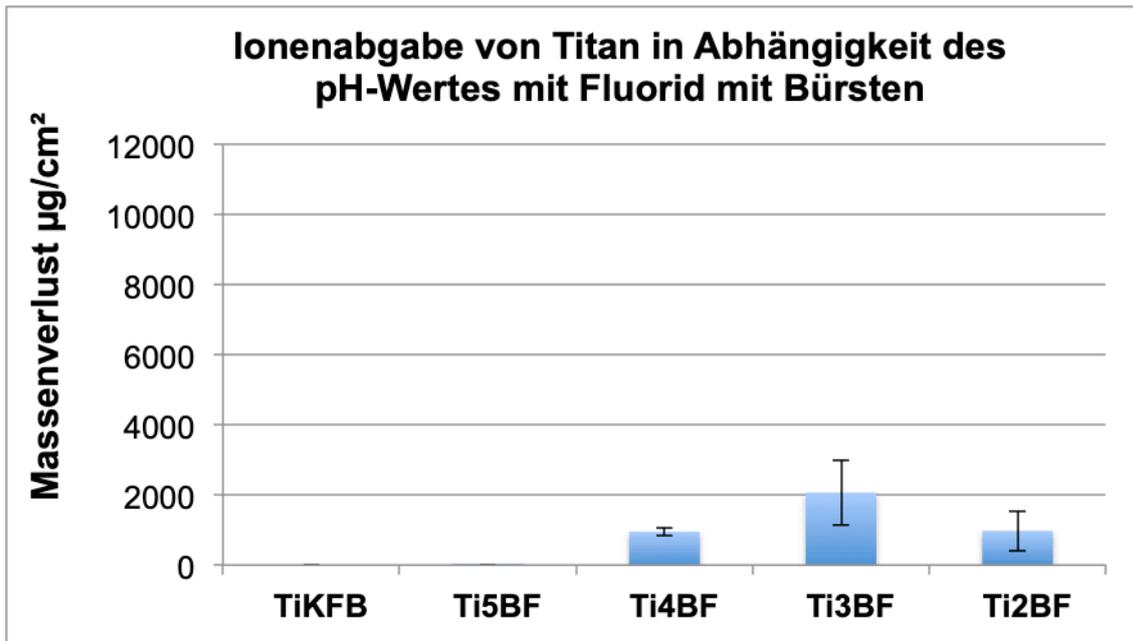


Abb. 82: Ionenabgabe von Titan in Abhängigkeit des pH-Wertes in 0,9 % NaCl + 1400 ppm F<sup>-</sup> mit Bürsten

Durch die verkürzte Messdauer von 40 Minuten, bedingt durch den maximalen Speicher von 4.000 Messpunkten, ist der Massenverlust in diesem Teil allerdings geringer als bei der Messung über sechs Stunden.

Um beide Messungen miteinander vergleichen zu können, wurden die Werte des Massenverlusts um den Faktor 9 multipliziert mit dem Ziel, eine Messdauer von sechs Stunden zu simulieren. Hierzu nimmt man vereinfacht an, dass Titan über die komplette Messdauer gleichmäßig in Lösung geht.

Die berechneten Werte sind im folgenden Diagramm (Abb. 83) dargestellt.

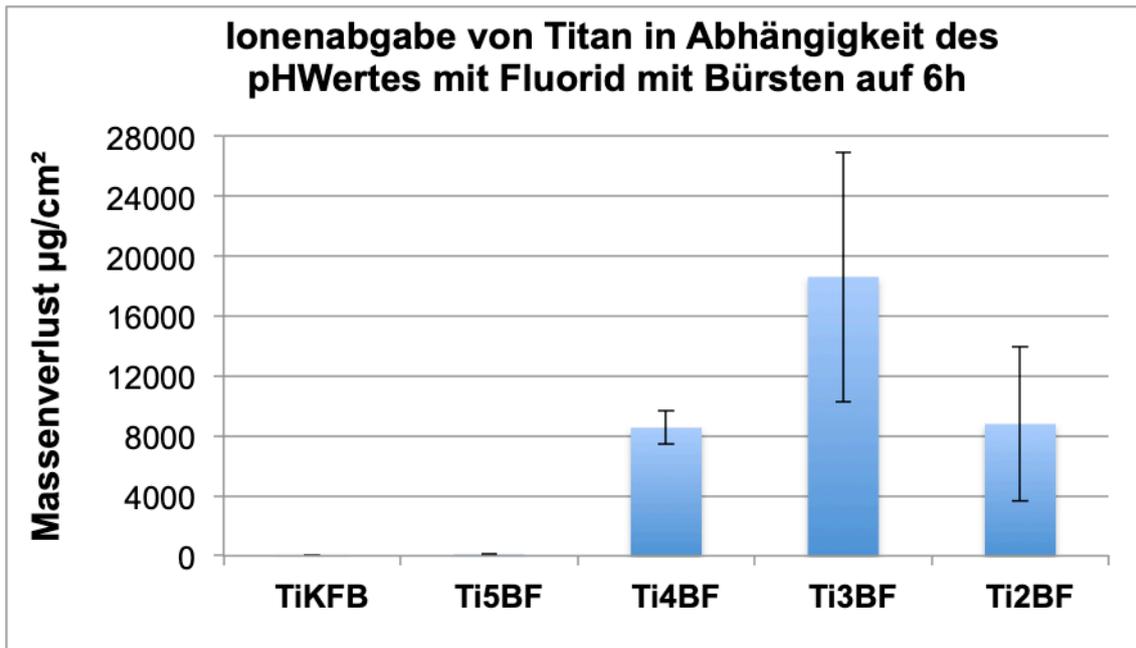


Abb. 83: Errechnete Ionenabgabe von Titan auf der Grundlage der analytischen Werte über einen Zeitraum von sechs Stunden

#### 4.3.2 Faradaysche Gesetze

Zur Berechnung des Massenverlusts wurde das Faradaysche Gesetz genutzt. Die Werte für die Ladungsmenge  $Q$  wurden durch Integration der Fläche über die Zeit aus den Stromkurven berechnet.

Tab. 17: Umgesetzte Ladungsmenge  $Q$  in  $\mu\text{C}$

	Ohne Bürsten 6 h		Mit Bürsten 10 Min.	
	Q ges.	StaBW	Q ges.	StaBW
<b>TiK</b>	525,3	776,7	-31,6	23,9
<b>Ti5</b>	523,3	611,8	-37,9	22,1
<b>Ti4</b>	-552,7	450,0	-20,6	23,8
<b>Ti3</b>	-612,5	839,5	-35,8	27,0
<b>Ti2</b>	-936,4	408,4	26,8	72,1
<b>TiKF</b>	-281,4	263,5	-26,6	42,7
<b>Ti5F</b>	-2131,4	231,2	-66,1	8,2
<b>Ti4F</b>	-48944,4	57946,9	-199,2	175,2
<b>Ti3F</b>	-3703,2	2213,5	-386,8	119,4
<b>Ti2F</b>	-8018,8	2531,6	-371,5	167,1

Die errechneten Ergebnisse liegen weit unter den durch das Spektrometer ermittelten Werten, siehe Abb. 84. Der größte Massenverlust wurde bei Ti4F errechnet. Die Standardabweichung ist bei Ti4F ebenfalls am größten. Die genauen Werte sind der Tab. 18 zu entnehmen.

**Tab. 18: Berechnete Ionenabgabe von Titan nach Faraday mit den Wertigkeiten 2 und 3 (galvanisch über 6 Stunden ohne Bürsten) in  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$**

	Wertigkeit 2	StabW	Wertigkeit 3	StabW
<b>TiK</b>	0,07	0,11	0,05	0,07
<b>Ti5</b>	0,07	0,09	0,05	0,06
<b>Ti4</b>	-0,08	0,06	-0,05	0,04
<b>Ti3</b>	-0,15	0,12	-0,06	0,08
<b>Ti2</b>	-0,13	0,06	-0,09	0,04
<b>TIKF</b>	-0,04	0,04	-0,03	0,02
<b>Ti5F</b>	-0,24	0,11	-0,16	0,08
<b>Ti4F</b>	-7,74	7,12	-5,16	4,75
<b>Ti3F</b>	-0,52	0,31	-0,35	0,21
<b>Ti2F</b>	-1,14	0,36	-0,76	0,24

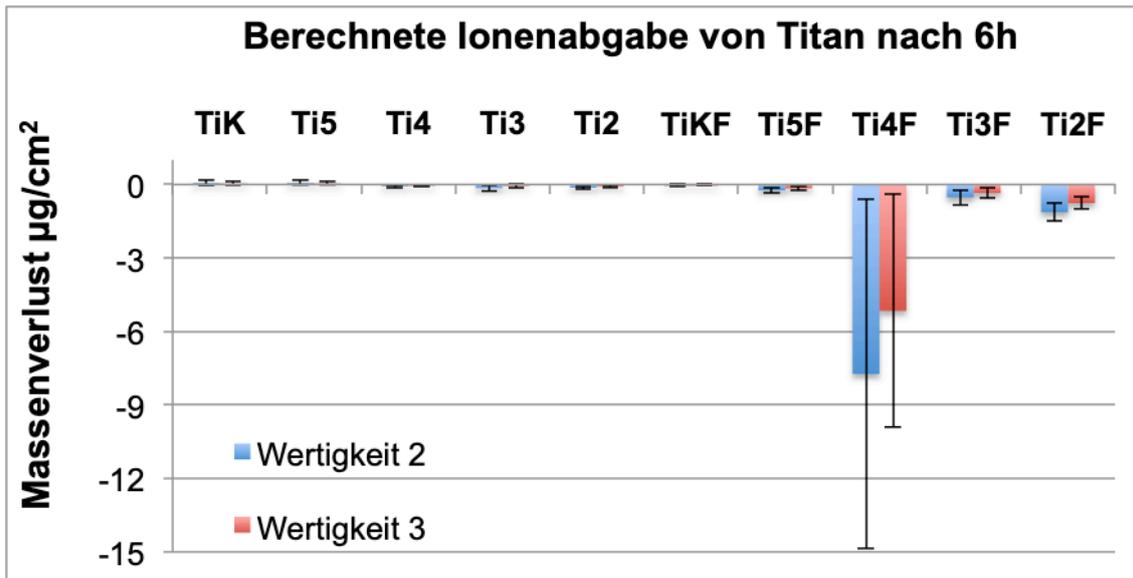


Abb. 84: Berechnete Ionenabgabe von Titan nach Faraday mit den Wertigkeiten 2 (blau) und 3 (rot), Werte aus Tab. 18 (galvanisch über 6 Stunden ohne Bürsten)

Im zweiten Versuchsblock ist zusätzlich zu beachten, dass bei der 30-minütigen Ecorr-Messung keine Aufzeichnung der Stromdichte erfolgt und somit die Ladungsmenge Q nicht ermittelt werden kann. Zur Berechnung können also nur die beiden galvanischen Messungen herangezogen werden.

Tab. 19: Berechnete Ionenabgabe von Titan nach Faraday mit den Wertigkeiten 2 und 3 mit Bürsten in µg/cm²

	Wertigkeit 2	StabW	Wertigkeit 3	StabW
TiKB	-0,01	0,01	-0,01	0,00
Ti5B	-0,01	0,01	-0,01	0,00
Ti4B	-0,01	0,01	0,00	0,00
Ti3B	-0,01	0,01	-0,01	0,00
Ti2B	0,00	0,02	0,00	0,01
TiKFB	-0,01	0,01	-0,01	0,01
Ti5FB	-0,02	0,00	-0,01	0,00
Ti4FB	-0,05	0,04	-0,03	0,03
Ti3FB	-0,10	0,03	-0,06	0,02
Ti2FB	-0,09	0,04	-0,06	0,03

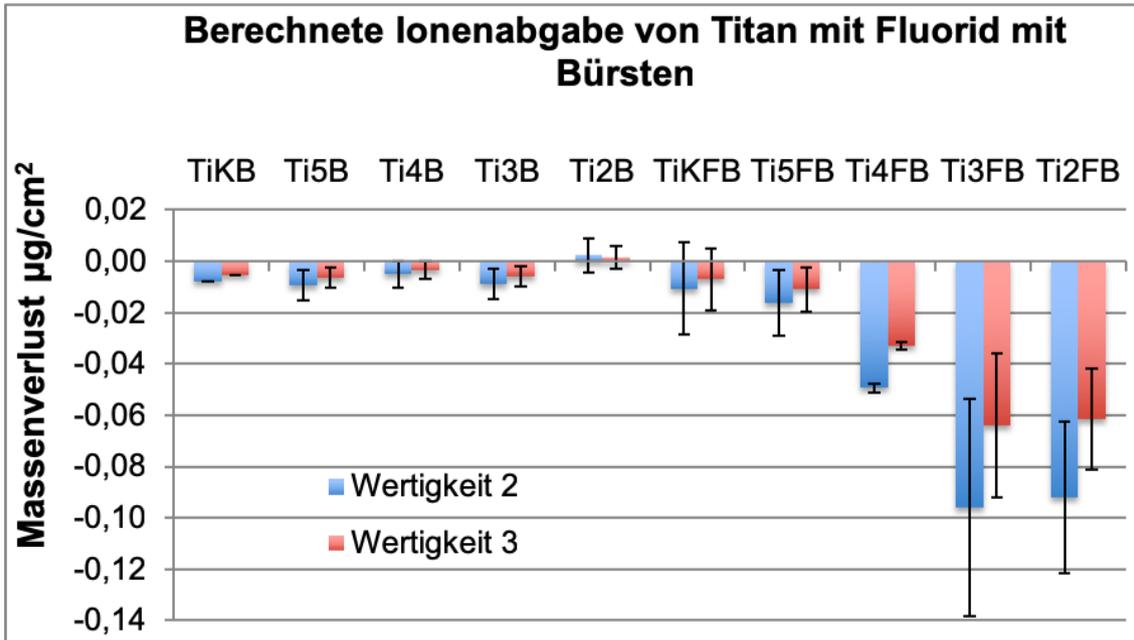


Abb. 85: Berechnete Ionenabgabe von Titan nach Faraday mit den Wertigkeiten 2 (blau) und 3 (rot) mit Bürsten über 10 Min.

Geht man auch hier der Einfachheit halber davon aus, dass pro Zeit immer gleichviel Titan in Lösung geht, muss man die errechneten Werte mit 4 multiplizieren, um zu ermitteln, wie hoch der Massenverlust bei der 40-minütigen Messung ist.

Tab. 20: Berechnete Ionenabgabe von Titan nach Faraday mit den Wertigkeiten 2 und 3 mit Bürsten über 40 Min.

	Wertigkeit 2	StabW	Wertigkeit 3	StabW
TiKB	-0,03	0,02	-0,02	0,02
Ti5B	-0,04	0,02	-0,03	0,01
Ti4B	-0,02	0,02	-0,01	0,02
Ti3B	-0,04	0,03	-0,02	0,02
Ti2B	0,01	0,07	0,01	0,05
TiKFB	-0,04	0,05	-0,03	0,03
Ti5FB	-0,07	0,01	-0,04	0,01
Ti4FB	-0,20	0,17	-0,13	0,11
Ti3FB	-0,38	0,12	-0,26	0,08
Ti2FB	-0,37	0,16	-0,25	0,11

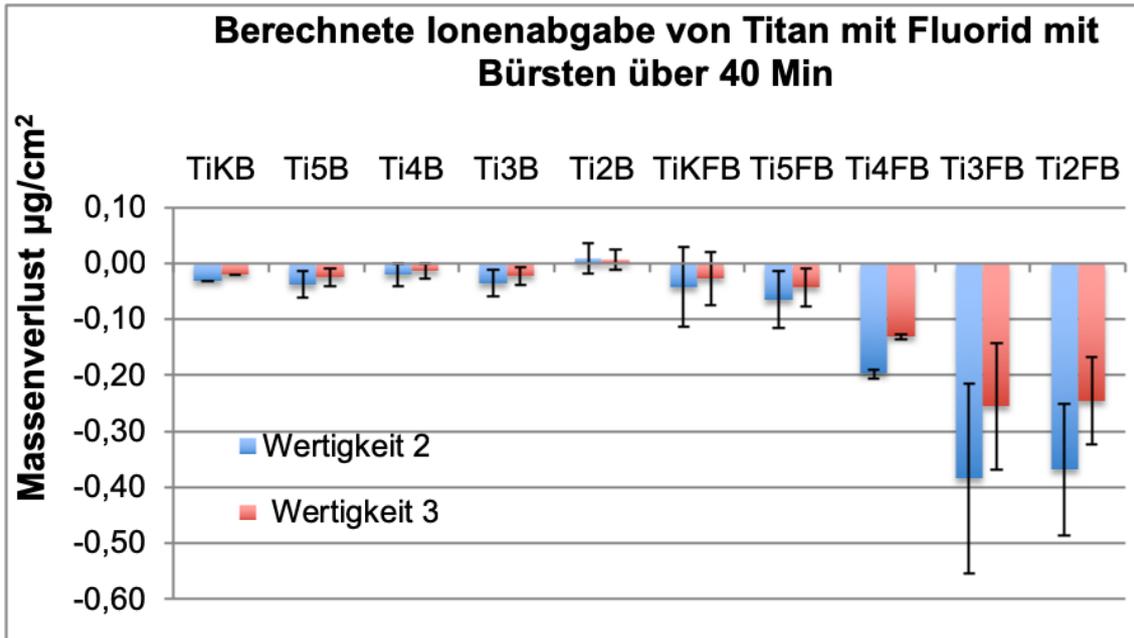


Abb. 86: Berechnete Ionenabgabe von Titan nach Faraday mit den Wertigkeiten 2 (blau) und 3 (rot) mit Bürsten über 40 Min.

Tab. 21: Vergleich analysierter und berechneter (Faraday) Massenverlust

	Analysiert		Berechnet			
	Mittelwert	STABW	MW Ti = 2	STABW	MW Ti = 3	STABW
TiKF	2,06	0.48	-0,04	0,04	-0,03	0,02
Ti5F	123,86	56.23	-0,24	0,11	-0,16	0,08
Ti4F	2708,00	3739.06	-7,74	7,12	-5,16	4,75
Ti3F	9550,00	1237.11	-0,52	0,31	-0,35	0,21
Ti2F	2900,00	177.81	-1,14	0,36	-0,76	0,24
TiKFB	0	0	-0,01	0,01	-0,01	0,01
Ti5FB	8,50	1.12	-0,02	0	-0,01	0
Ti4FB	949,78	124.51	-0,05	0,04	-0,03	0,03
Ti3FB	2067,35	926.15	-0,1	0,03	-0,06	0,02
Ti2FB	976,61	569.74	-0,09	0,04	-0,06	0,03

#### 4.4 Fotodokumentation

Um die korrosionsbedingten Veränderungen der Oberflächen darzustellen, sind die Aufnahmen im Folgenden farbig abgebildet.

#### 4.4.1 Galvanische Messung über 6 Stunden ohne Bürsten

##### 4.4.1.1 Proben nach galvanischer Messung mit unterschiedlichen pH-Werten ohne Fluorid

Nach den Messungen im Elektrolyten mit verändertem pH-Wert (Kochsalz bis pH 2) waren makroskopisch sowie mikroskopisch, bis zu einer Vergrößerung des 32-fachen, keine Veränderungen der Probenoberflächen erkennbar. Um dies zu beweisen werden in den Abb. 87 bis Abb. 91 jeweils eine Probe jeder Messreihe exemplarisch abgebildet.

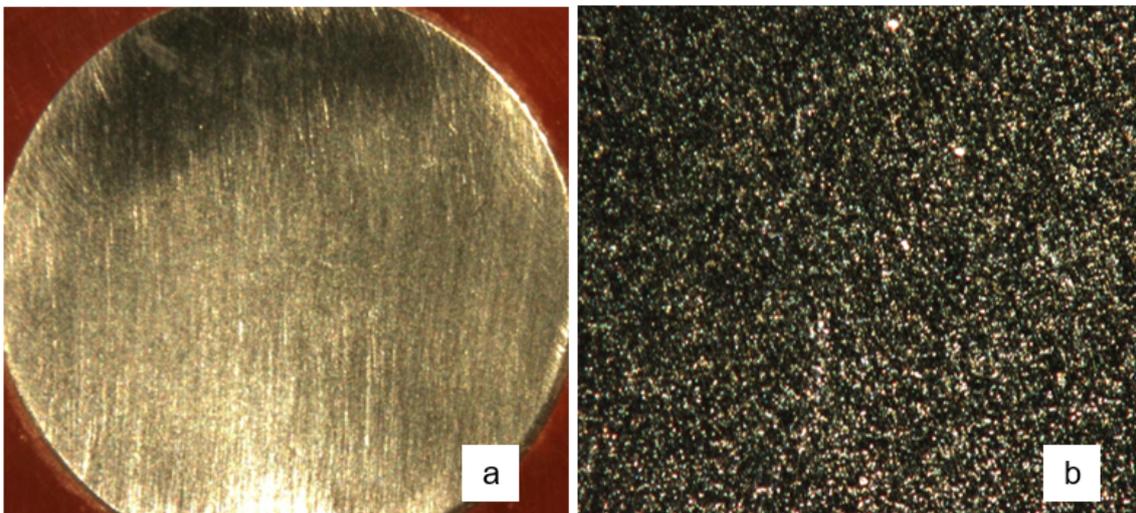


Abb. 87: TiK: Titan im Elektrolyten NaCl ohne Fluorid: a) 6,3x b) 32x Vergrößerung

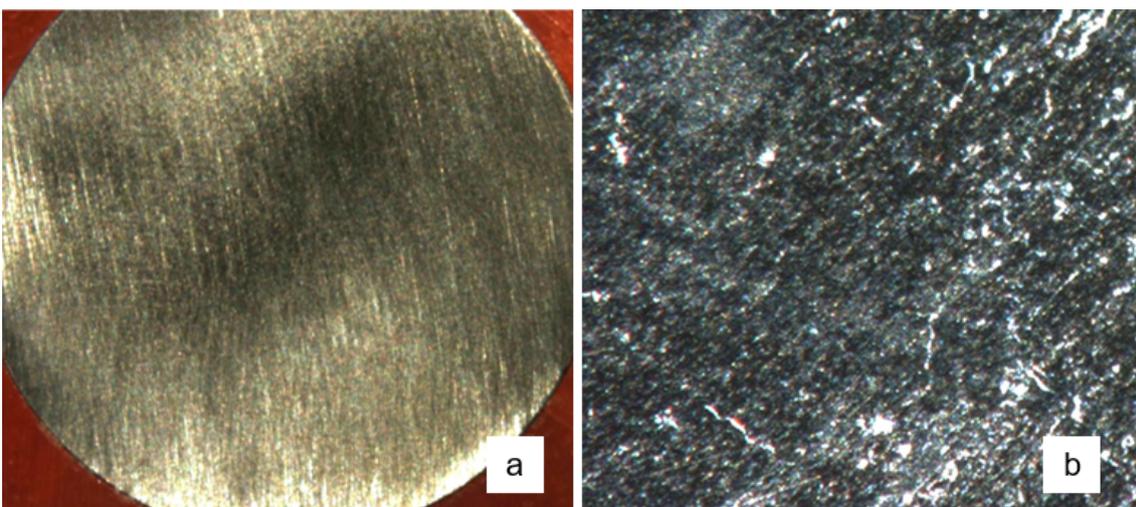
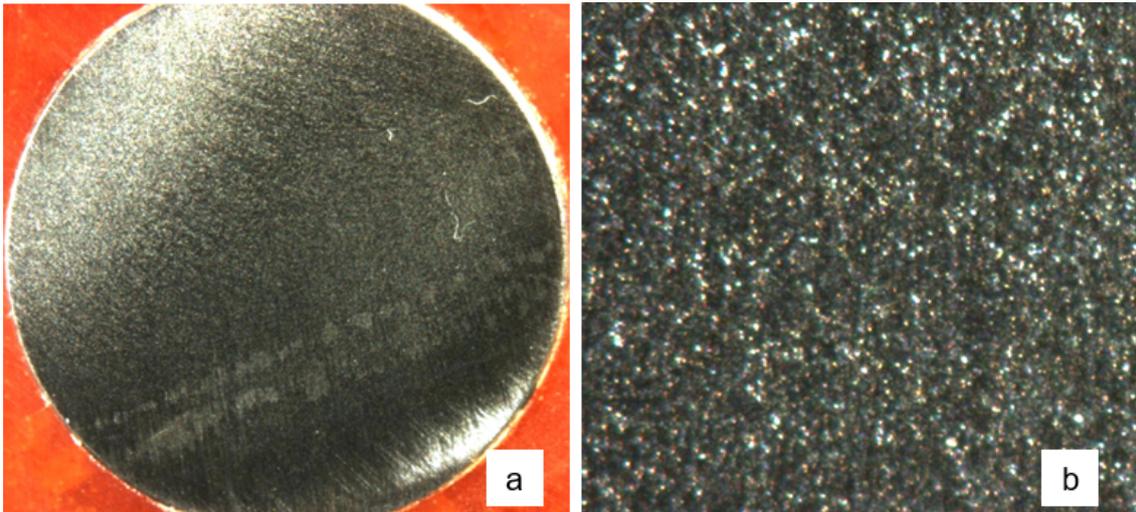
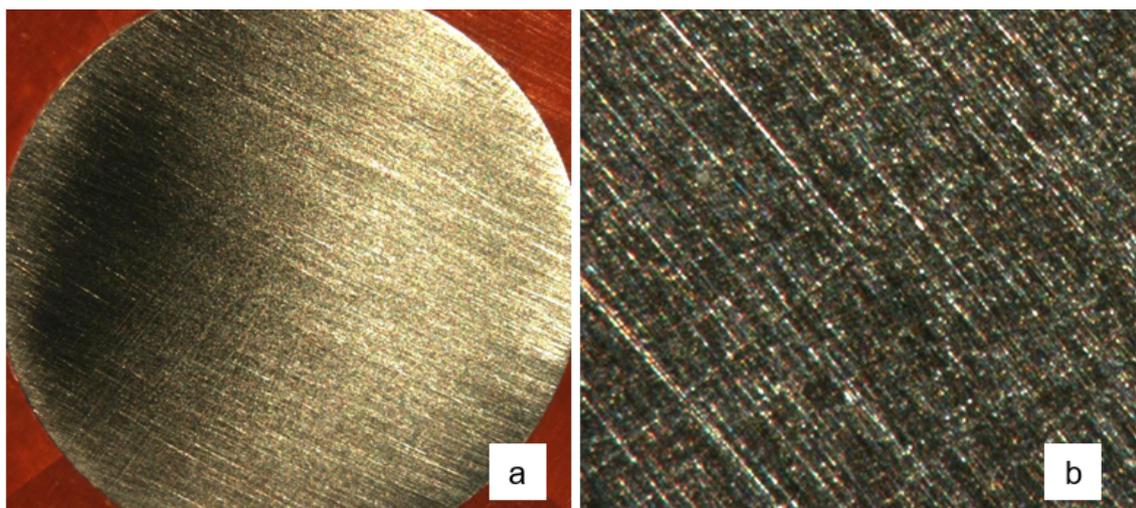


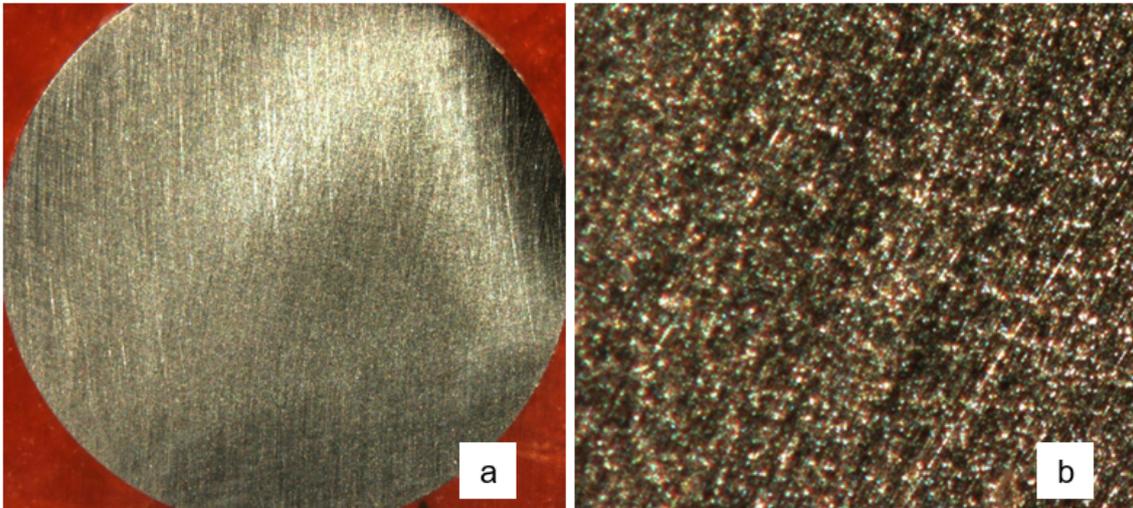
Abb. 88: Ti5: Titan im Elektrolyten pH5 ohne Fluorid: a) 6,3x b) 32x Vergrößerung



**Abb. 89:** Ti4: Titan Elektrolyt pH4 ohne Fluorid: a) 6,3x b) 32x Vergrößerung

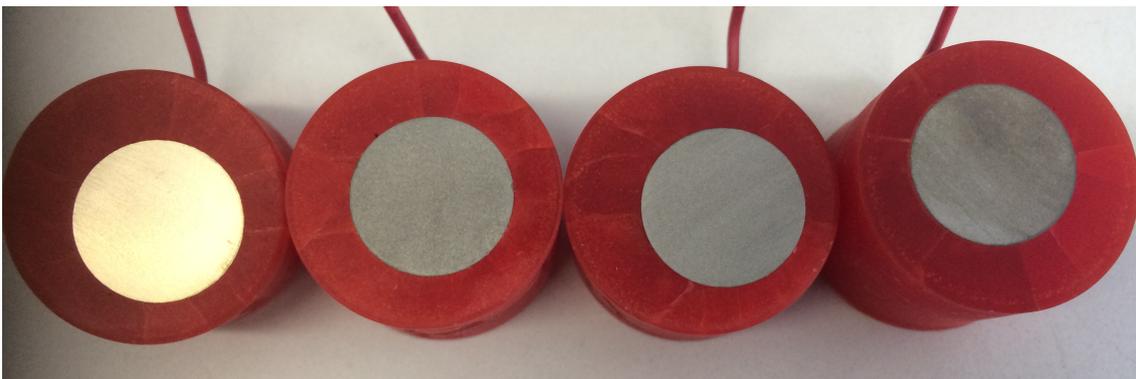


**Abb. 90:** Ti3: Titan im Elektrolyten pH3 ohne Fluorid: a) 6,3x b) 32x Vergrößerung



**Abb. 91:** Ti2: Titan im Elektrolyten pH2 ohne Fluorid: a) 6,3x b) 32x Vergrößerung

#### 4.4.1.2 Proben nach galv. Messung mit unterschiedlichen pH-Werten und 1400 ppm F<sup>-</sup>



**Abb. 92:** Aufnahme je einer exemplarischen Probe der Versuchsreihen Ti5F-galv6h, Ti4F-galv6h, Ti3F-galv6h und Ti2F-galv6h (von links nach rechts): gut zu erkennen ist der goldfarbige Schimmer der Probe Ti5F-galv6h bei makroskopischer Ansicht

Während bei den Proben der Messreihe TiKSF (Kochsalz + Fluorid) makroskopisch sowie mikroskopisch keine Veränderungen sichtbar waren, wiesen die Proben der Messreihen TiK5F, TiK4F, TiK3F und TiK2F nach den Messungen Veränderungen der Oberfläche auf. Die Proben, die im Elektrolyten pH 5 mit Fluorid lagen, behielten den metallischen Glanz, schimmerten jedoch bei makroskopischer Betrachtung golden. Dies war unter dem Mikroskop aufgrund der Beleuchtung nicht erkennbar. Die Proben der übrigen Messreihen

erschiene matt ohne jeglichen Glanz. Die Oberflächen wiesen visuell hohe Rauigkeiten auf. Dabei erschienen die Veränderungen an den Proben der Messreihe TiK4F am stärksten und bei den Proben TiK2F am geringsten ausgeprägt.

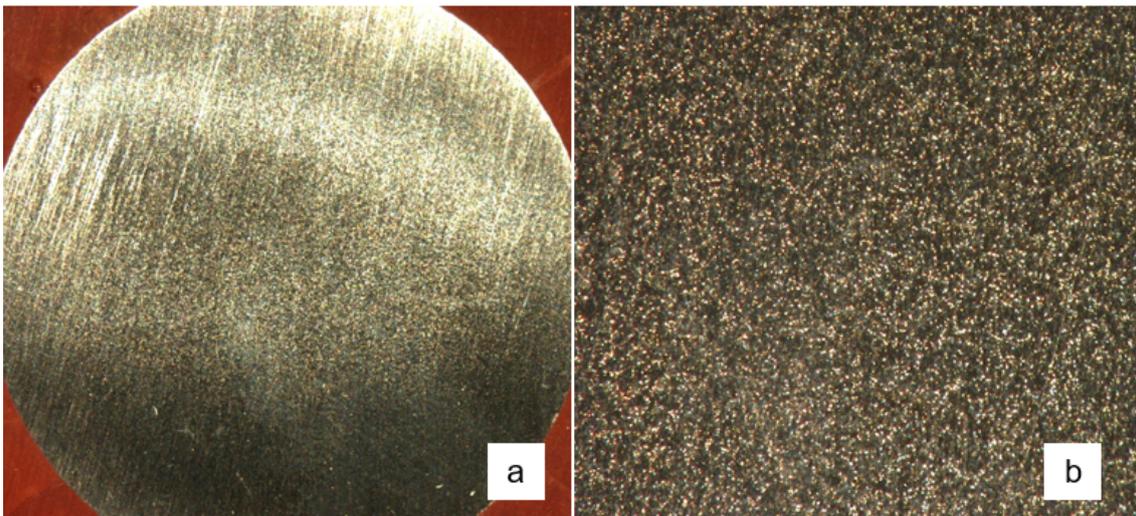


Abb. 93: TiKF: Titan im Elektrolyten NaCl mit Fluorid, Vergrößerung: a) 6,3x b) 32x

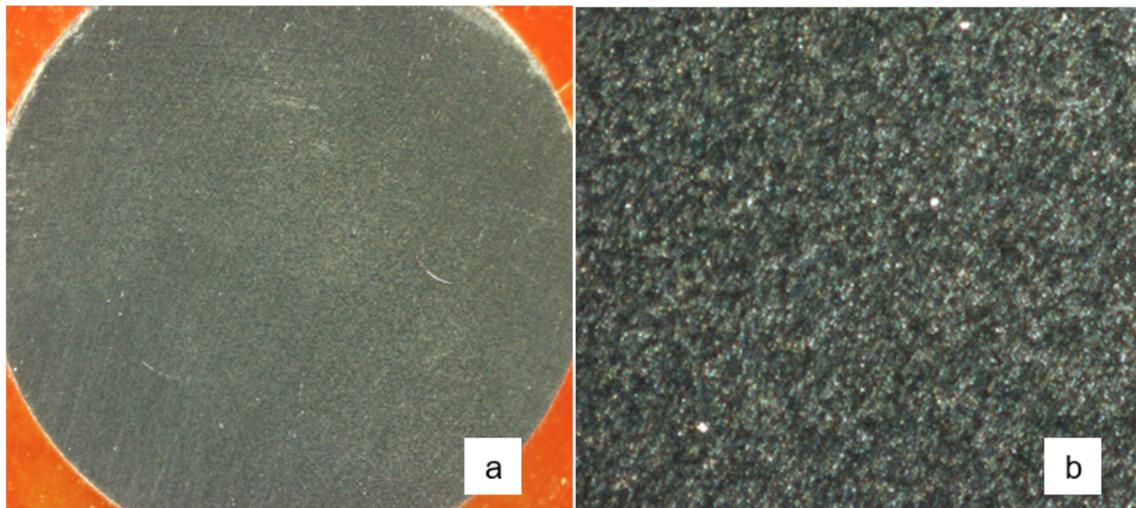


Abb. 94: Ti5F: Titan im Elektrolyten pH5F mit Fluorid, Vergrößerung: a) 6,3x b) 32x

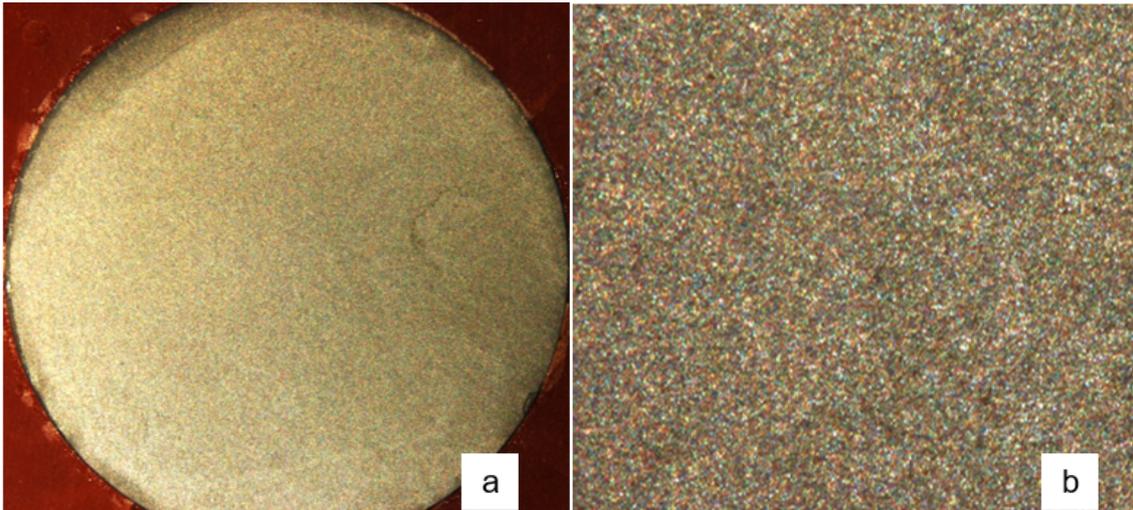


Abb. 95: Ti4F: Titan im Elektrolyten pH4F mit Fluorid, Vergrößerung: a) 6,3x b) 32x

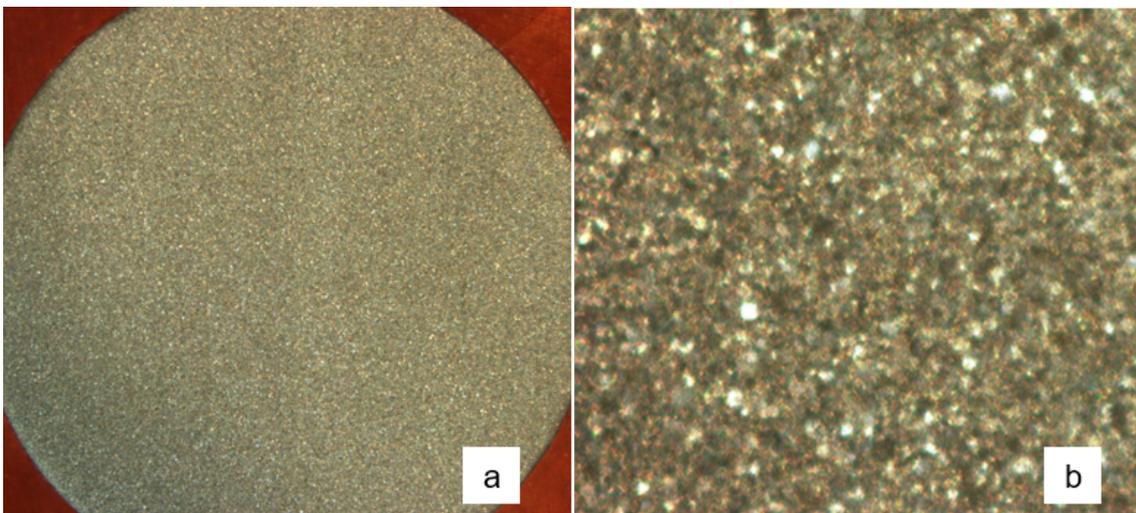


Abb. 96: Ti3F: Titan im Elektrolyten pH3F mit Fluorid, Vergrößerung: a) 6,3x b) 32x

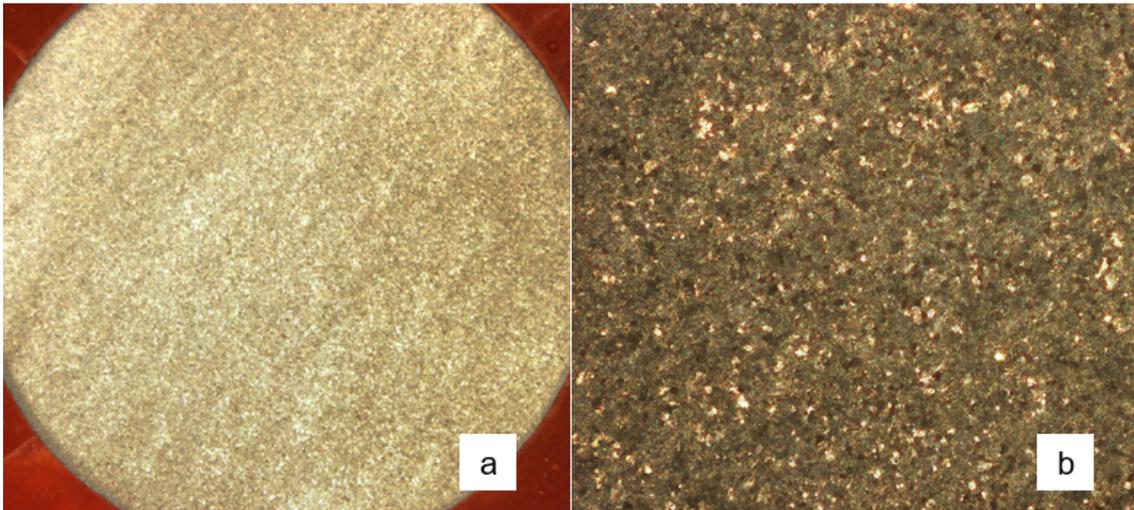


Abb. 97: Ti2F: Titan im Elektrolyten pH2F mit Fluorid, Vergrößerung: a) 6,3x b) 32x

#### 4.4.1.3 Beobachtung während der galvanischen Messung über 6 Stunden

In den Elektrolyten pH3F und pH4F kam es bei allen Proben zur verstärkten Blasenbildung während der Messung. Im Elektrolyten pH2F wurde nur eine leichte Blasenbildung beobachtet. Die kleinen Blasen bildeten sich an der Metalloberfläche, trieben nach außen Richtung Kunststoff und blieben dort an der leicht porösen Struktur hängen.

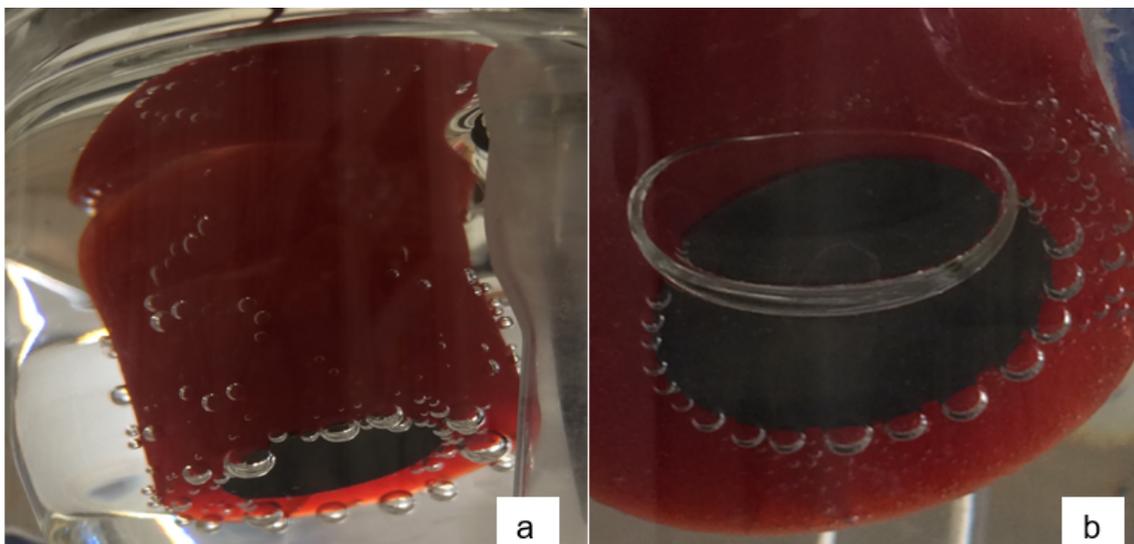
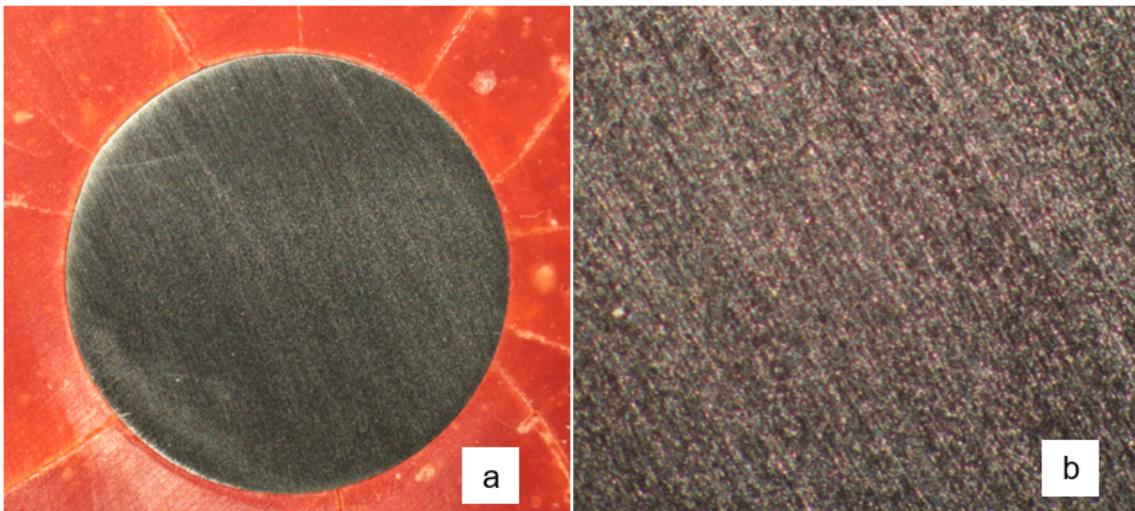


Abb. 98: Blasenentwicklung a) pH4F b) pH3F

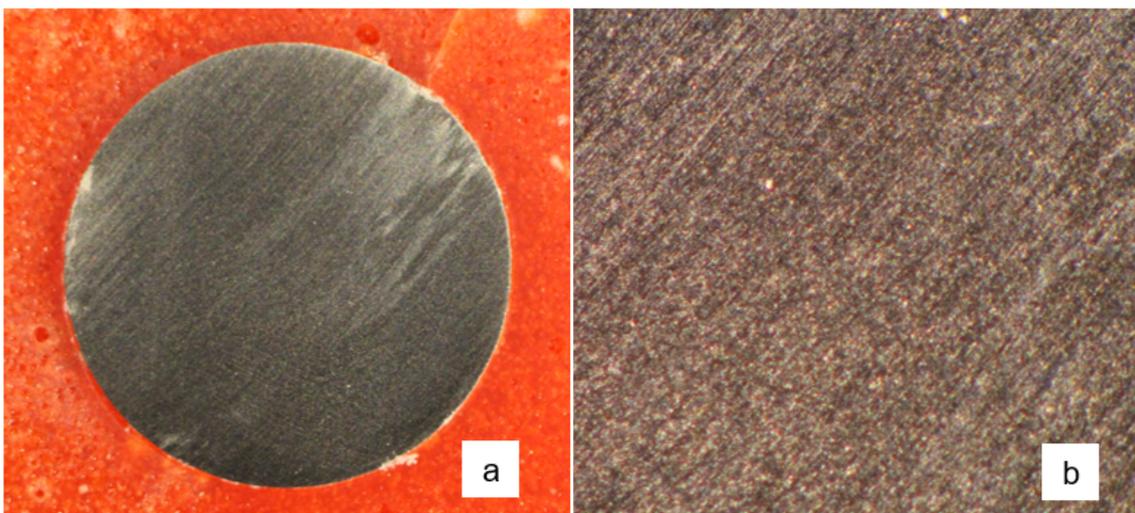
#### 4.4.2 Galvanische Messung am Bürstsimulator

##### 4.4.2.1 Galvanische Messung mit unterschiedlichen pH-Werten ohne Fluorid

Auch bei den Messreihen am Bürstsimulator waren, wie bei den galvanischen Messungen in Teil 1, makroskopisch sowie mikroskopisch bis zu einer 32-fachen Vergrößerung keine Veränderungen am Titan erkennbar. Exemplarisch werden Proben von zwei unterschiedlichen pH-Werten gezeigt.

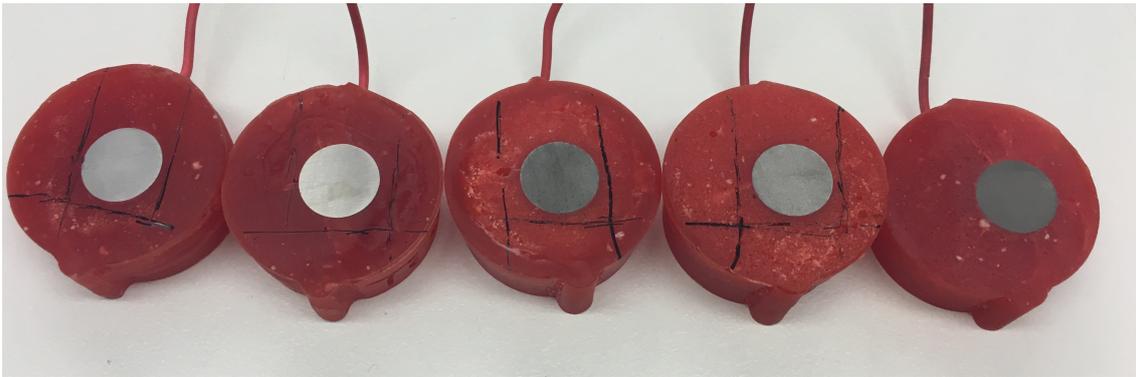


**Abb. 99:** TiKB: Titan im Elektrolyten NaCl ohne F<sup>-</sup> am Bürstsimulator:  
a) 6,3x b) 32x Vergrößerung



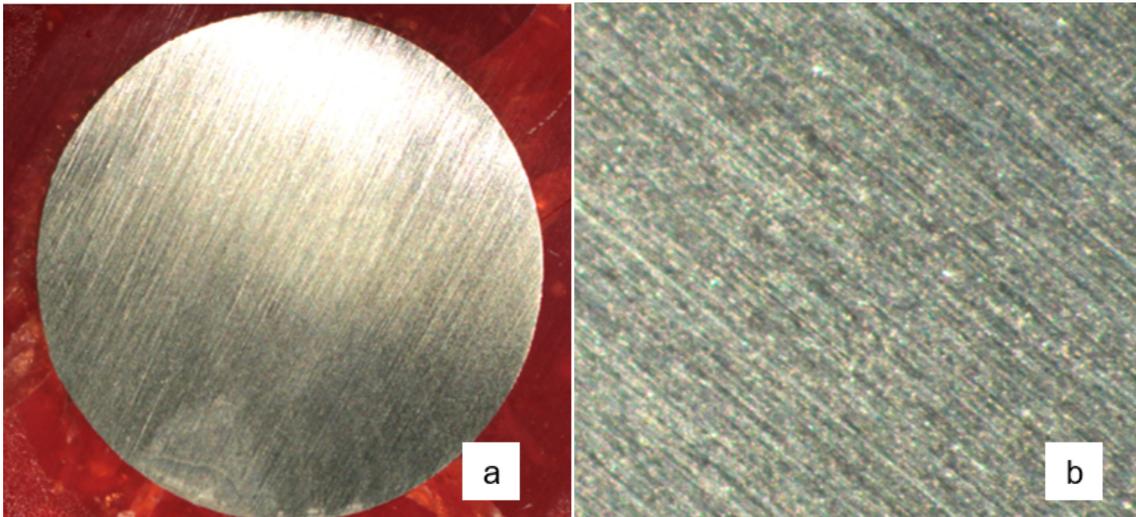
**Abb. 100:** Ti2B: Titan im Elektrolyten pH2 ohne F<sup>-</sup> am Bürstsimulator:  
a) 6,3x: Salzflecken am rechten oberen Probenrand b) 32x Vergrößerung

## 4.4.2.2 Messreihe mit unterschiedlichen pH-Werten und 1400 ppm Fluorid

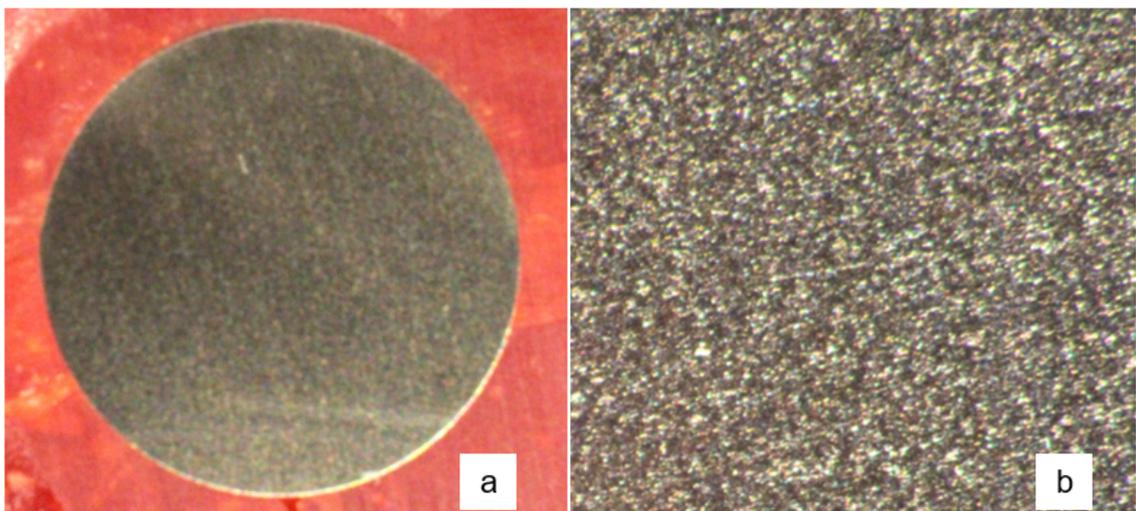


**Abb. 101: Aufnahme einer exemplarischen Probe jeder Versuchsreihe: Kochsalz, Ti5F-Bürst, Ti4F-Bürst, Ti3F-Bürst und Ti2F-Bürst (von links nach rechts)**

Die Titanproben dieser Messreihe wiesen Veränderungen auf. Ähnlich wie in Teil 1 (pH+Fluorid) erschienen die Oberflächen der Proben, die in fluoridiertem Kochsalz gebürstet wurden, unverändert. Proben der Messreihen Ti5F-Bürst (pH 5) wiesen wieder einen goldenen Schimmer auf. Die Proben des fluoridhaltigen Elektrolyts mit dem pH-Wert 4 waren deutlich dunkelgrau verfärbt. Außerdem waren schon makroskopisch einzelne, auf der Oberfläche verteilte, schwarze Flecken zu erkennen. Die Proben der Messreihe Ti3F-Bürst waren gräulich verfärbt, bei mikroskopischer Betrachtung fielen viele unterschiedliche Grautöne auf. Proben der Messreihen Ti2F-Bürst wiesen eine ähnliche Struktur auf, außerdem war die Oberfläche von einem Schmierfilm überzogen. Dieser Schmierfilm lässt sich mit der öligen Substanz von  $H_3PO_4$  erklären. Von der Säure wurden großen Mengen benötigt, um den gewünschten pH-Wert 2 einzustellen.



**Abb. 102: TiKFB: Titan im Elektrolyten NaCl mit F<sup>-</sup> am Bürstsimulator: a) 6,3x b) 32x Vergrößerung: Diese Gruppe zeigt den metallischen Glanz der Probe**



**Abb. 103: Ti5FB: Titan im Elektrolyten pH5F mit F<sup>-</sup> am Bürstsimulator: a) 6,3x b) 32x Vergrößerung: Probenoberfläche schimmert leicht goldfarben**

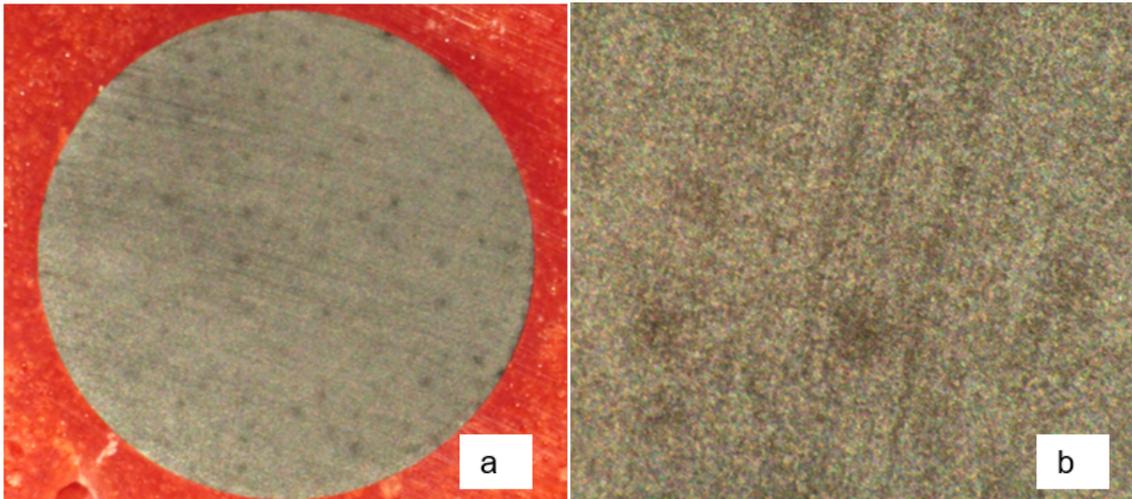


Abb. 104: Ti4FB: Titan im Elektrolyten pH4F mit  $F^-$  am Bürstsimulator: a) 6,3x b) 32x Vergrößerung: grau matte Probenoberfläche mit dunklen Spots

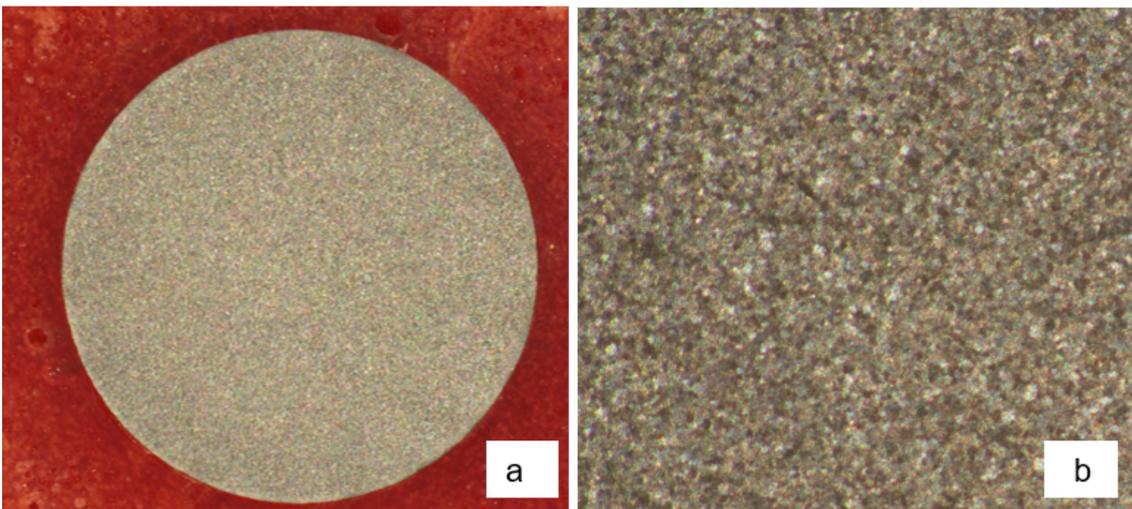
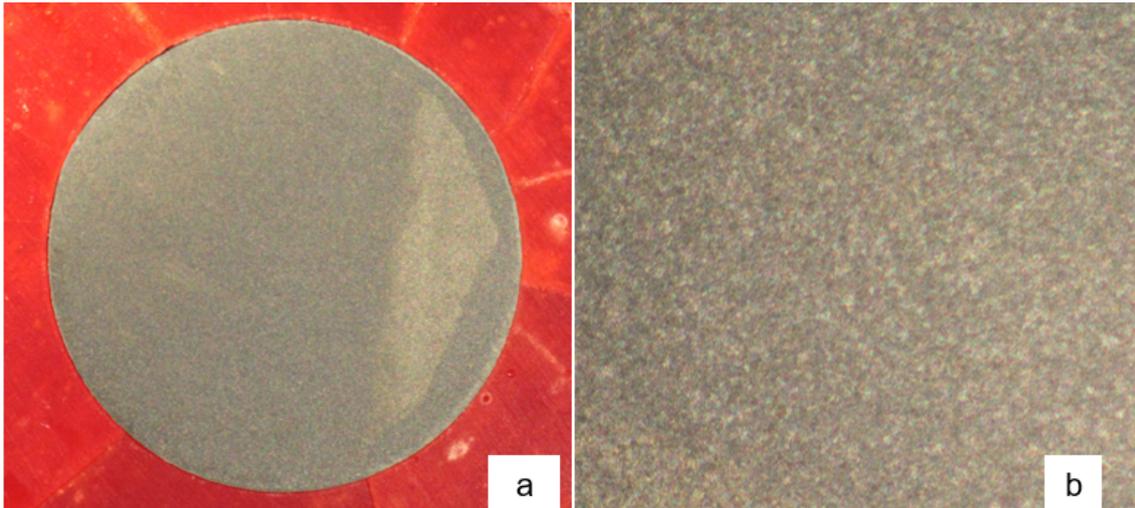
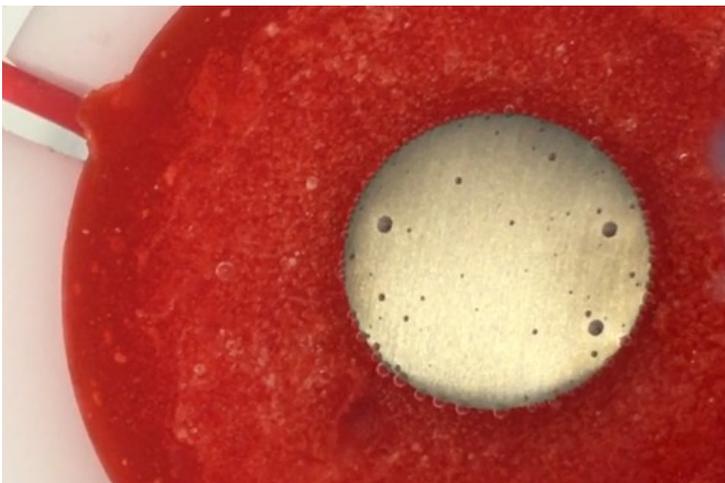


Abb. 105: Ti3FB: Titan im Elektrolyten pH3F mit  $F^-$  am Bürstsimulator: a) 6,3x b) 32x Vergrößerung



**Abb. 106: Ti<sub>2</sub>FB: Titan im Elektrolyten pH2F mit F<sup>-</sup> am Bürstsimulator: a) 6,3x: Probenoberfläche ist mit einem Schmierfilm belegt (dunkler Bereich) b) 32x**

4.4.2.3 Beobachtung während der galvanischen Messung am Bürstsimulator  
 Dank des veränderten Zellaufbaus konnten die Geschehnisse an der Probenoberfläche während der Messung beobachtet werden. In den Elektrolyten pH4F und pH3F kam es schon nach 30 Sekunden zur Blasenbildung an der Metalloberfläche. Nach 2:30 Minuten konnte man eine deutlich verfärbte Oberfläche wahrnehmen.



**Abb. 107: Probe im Elektrolyten pH4F nach 2:30 Minuten: Blasenbildung auf der Titanprobe, die Blasen treiben an den Rand und bleiben im Kunststoff hängen**

Veränderungen an den Zahnbürsten waren direkt nach der Messung nicht zu erkennen. Jedoch brachen die Bürsten der Messungen im Elektrolyten pH2F nach der Trocknung.



**Abb. 108: Zahnbürste nach Messung im Elektrolyten pH2F**

#### 4.5 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Titanproben

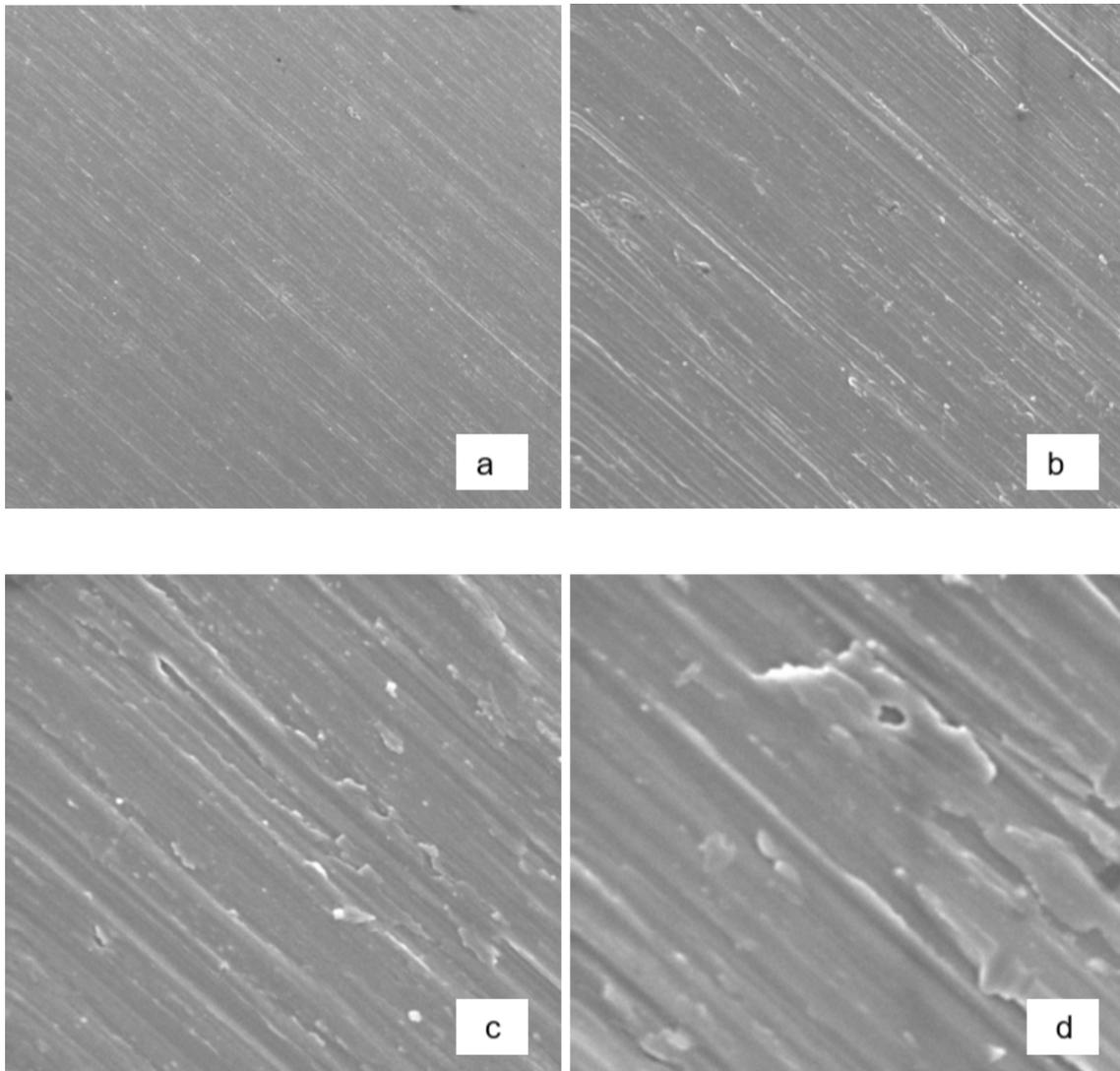
Die exemplarisch ausgewählten Proben, beschrieben in 3.2.6, werden im Folgenden in den Vergrößerungen 200x, 1000x, 5000x und 10000x abgebildet.

Zusätzlich wurde bei jeder gebürsteten Probe eine Aufnahme des Probenrands angefertigt. Für die Randdarstellung wurde die 1000-fache Vergrößerung gewählt. Die gesonderte Darstellung des Randes erfolgte zum Vergleich, da die Bürste am Rand, bedingt durch die runde Form des Bürstkopfes, nicht so viel Kontakt hatte.

Signifikante Oberflächenunterschiede zwischen Probenmitte und Probenrand konnten auf den Aufnahmen allerdings nicht festgestellt werden.

## 4.5.1 REM-Aufnahmen von Ti (Referenz)

Abb. 109 zeigt exemplarisch eine frisch geschliffene Titanprobe. Deutlich sind die Schleifspuren erkennbar, die Oberfläche erscheint gleichmäßig grau.



**Abb. 109: REM-Aufnahme einer frisch geschliffenen Titanprobe  
a) 200x b) 1000x c) 5000x d) 10000x Vergrößerung**

#### 4.5.2 REM-Aufnahmen von Titan im Elektrolyten NaCl+F<sup>-</sup> am Bürstsimulator

Die Oberflächen der gebürsteten Proben, die in fluoridhaltigem Kochsalz mit neutralem pH-Wert eingetaucht wurden, wiesen ebenfalls Schleifspuren auf. Einzelne Partikel sind auf der Oberfläche abgelagert, siehe Abb. 110, Abb. 111.

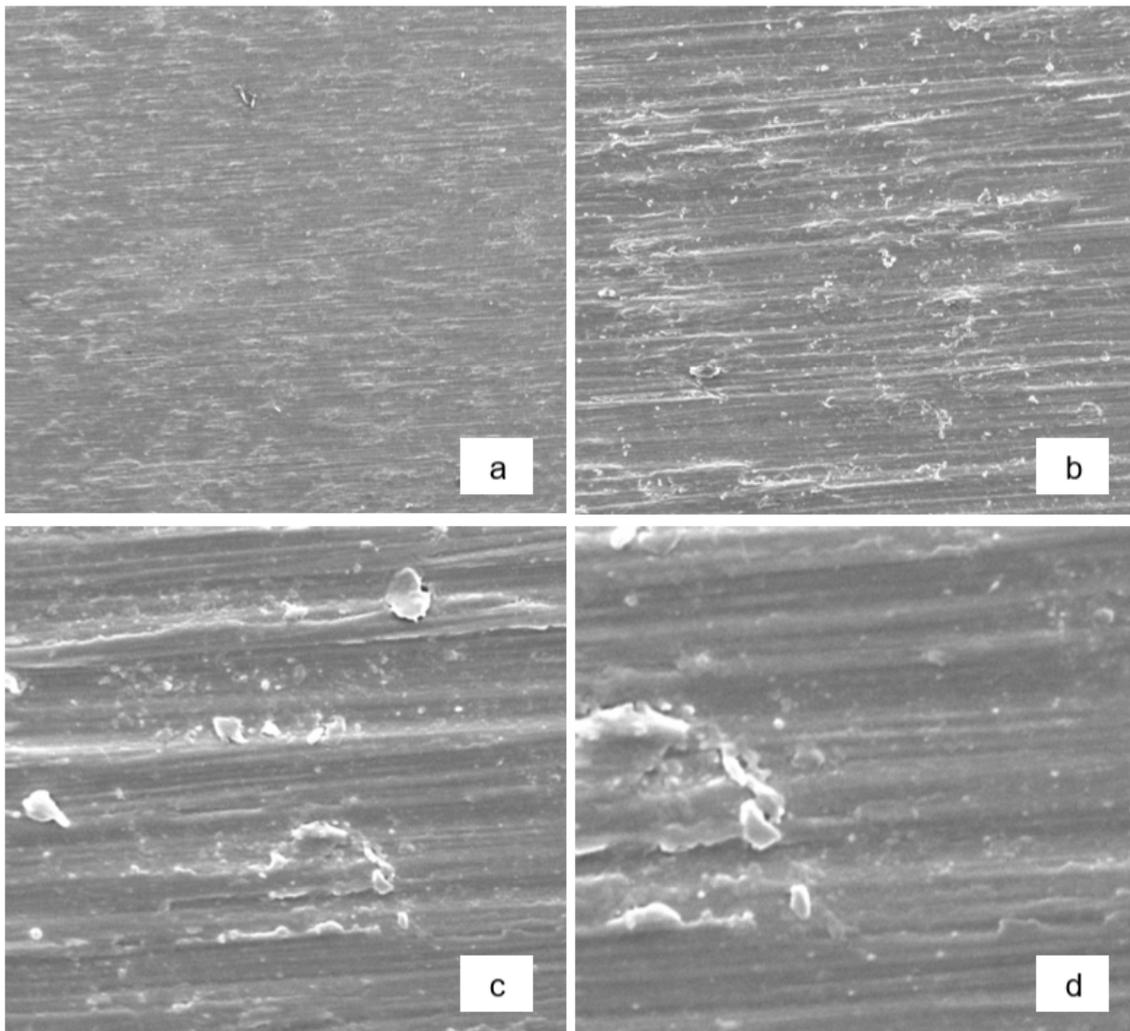
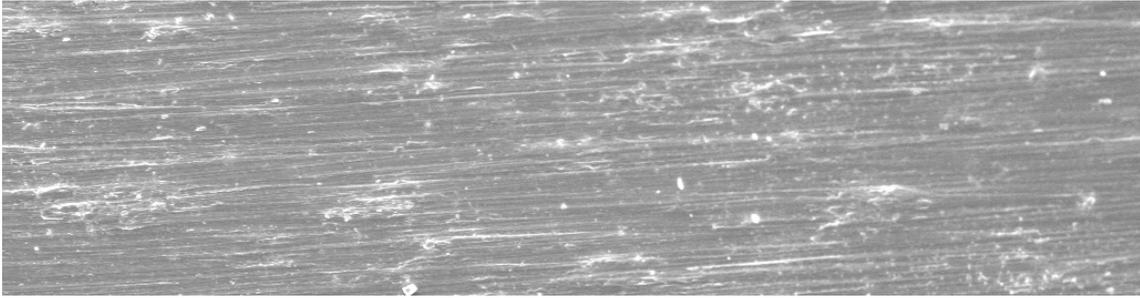


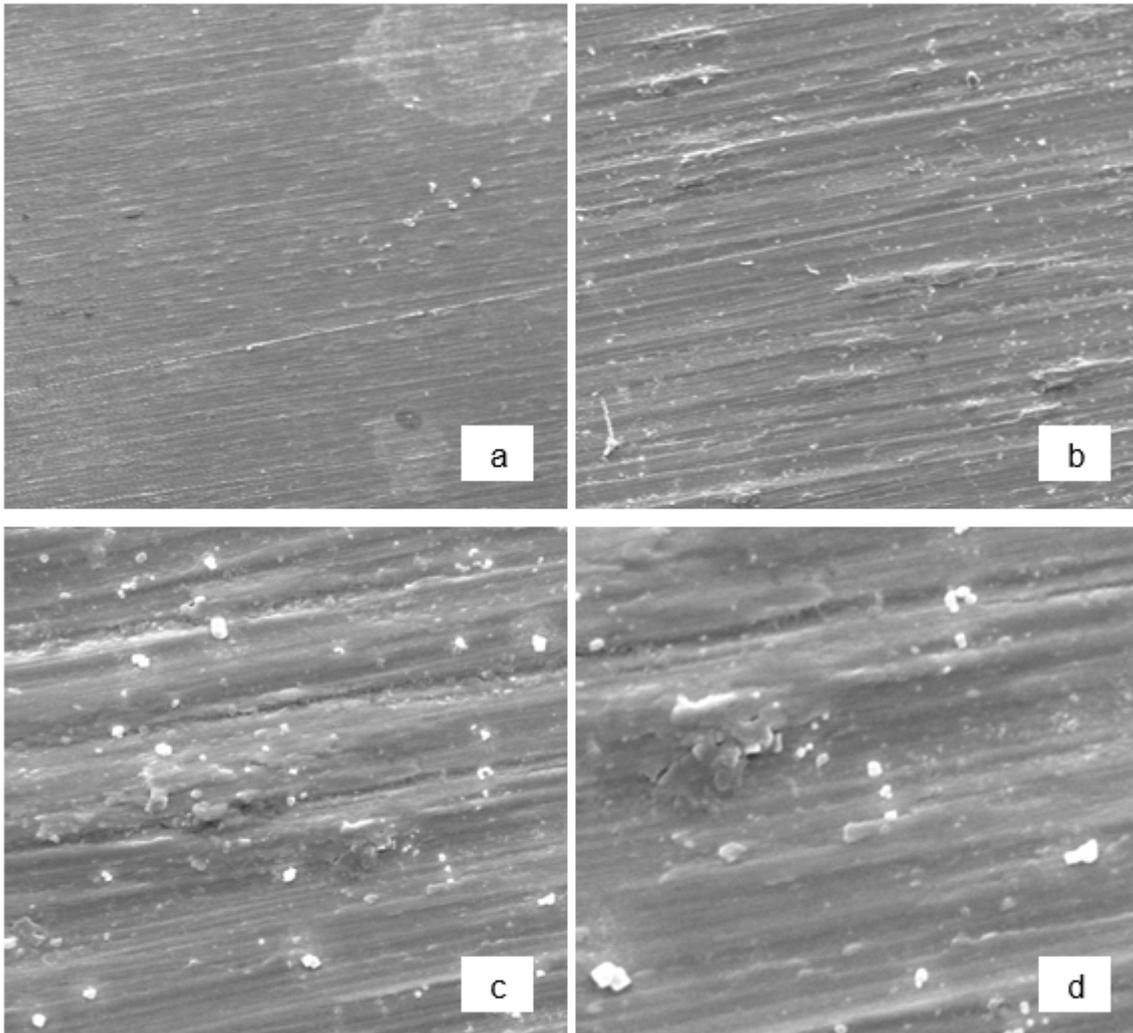
Abb. 110: REM-Aufnahme einer Probe der Messreihe TiKF-Bürst bei: a) 200x b) 1000x c) 5000x d) 10000x Vergrößerung



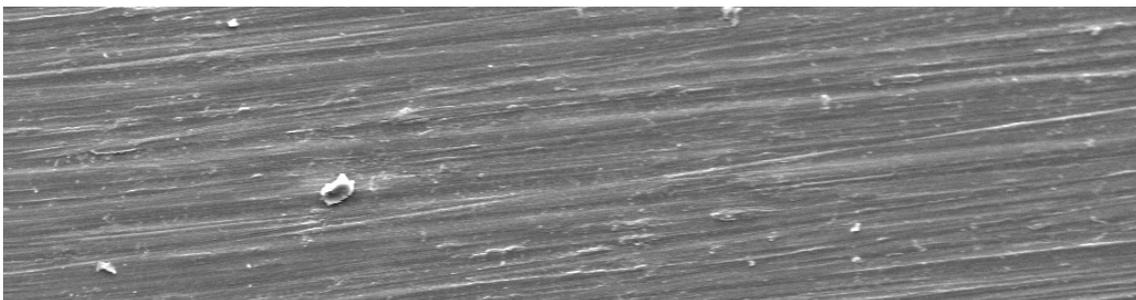
**Abb. 111: REM-Aufnahme TiKF-Bürst (Rand) bei 1000-fachen Vergrößerung**

4.5.3 REM-Aufnahmen von Titan im Elektrolyten pH5+F<sup>-</sup> am Bürstsimulator

Auch die Proben Ti5FB ließen mittels Rasterelektronenmikroskopie keine Veränderungen der Oberfläche erkennen.



**Abb. 112:** REM-Aufnahme einer Probe der Messreihe Ti5F-Bürst bei:  
a) 200x: mit Salzflecken b) 1000x c) 5000x d) 10000x Vergrößerung



**Abb. 113:** Randaufnahme der Probe Ti5F-Bürst bei 1000-facher Vergrößerung

#### 4.5.4 REM-Aufnahmen von Titan im Elektrolyten pH4+F<sup>-</sup> am Bürstsimulator

Abb. 114 zeigt die Oberfläche der Probe Ti4FB. Schon in der 200-fachen Vergrößerung sind erhebliche Veränderungen erkennbar. Die grau gefleckte Oberfläche weist einzelne schwarze Flecken auf. Die Schleifrichtung ist noch leicht zu erkennen. Bei höherer Vergrößerung fällt eine spongiöse Struktur auf, die an geätztes Dentin erinnern lässt. Titan ist herausgelöst, die Oberfläche erscheint tief durchlöchert und unterminiert.

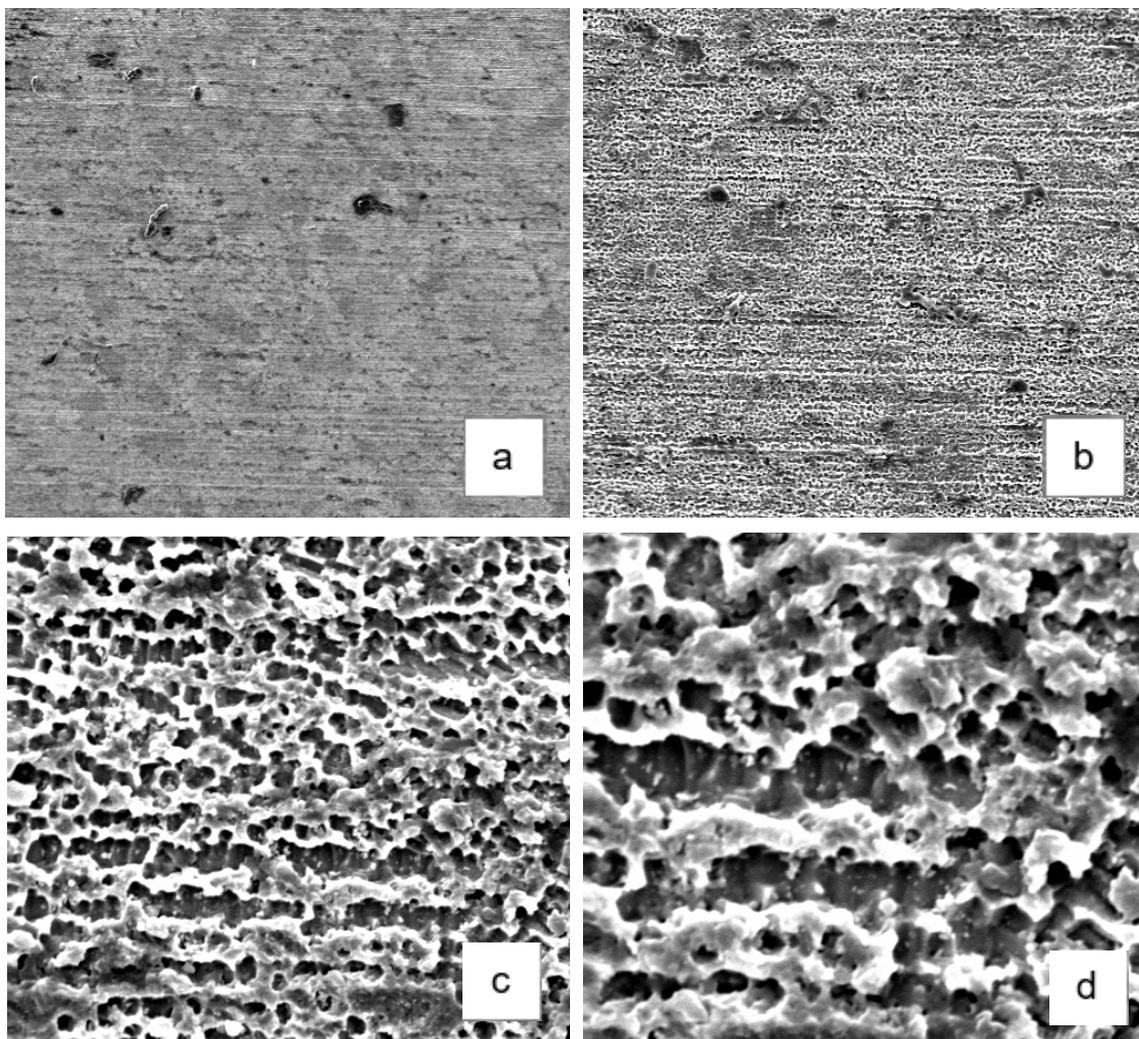
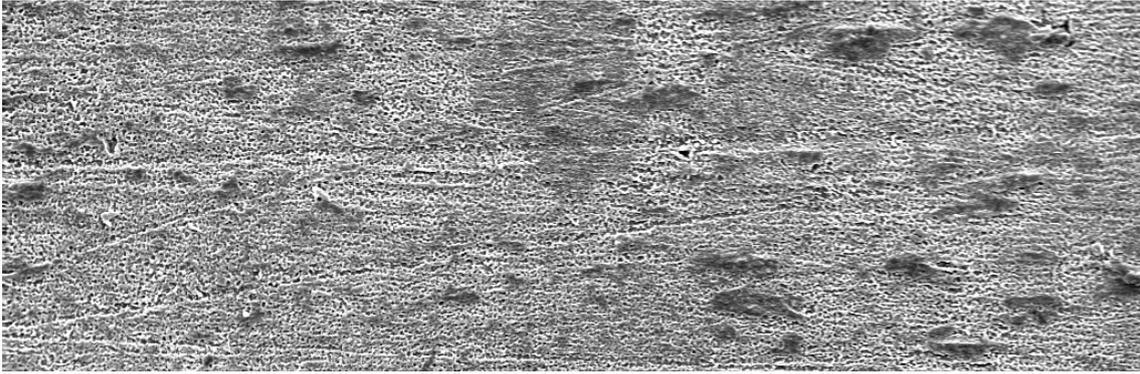


Abb. 114: REM-Aufnahme einer Probe der Messreihe Ti4F-Bürst bei:  
a) 200x b) 1000x c) 5000x d) 10000x Vergrößerung



**Abb. 115: Randaufnahme der Probe Ti4F-Bürst bei 1000-facher Vergrößerung**

#### 4.5.5 REM-Aufnahmen von Titan im Elektrolyten pH3+F<sup>-</sup> am Bürstsimulator

Abb. 116 zeigt die Oberfläche der Probe; die im fluoridhaltigen abgesäuerten Elektrolyten mit einem pH-Wert von 3 gebürstet wurde. Die grau gemusterte Fläche ähnelt der vorherigen Probe, weist allerdings weniger schwarze Flecken auf. Bei höherer Vergrößerung ist auch hier ein Titanverlust anhand tiefer Ätzmuster erkennbar. Die Oberfläche ist nicht unterminiert wie bei Ti4F-Bürst. Die Aufnahmen ähneln den Bildern der Reib- und Spaltkorrosion von Zitter und Schaschl-Outsch 1981.

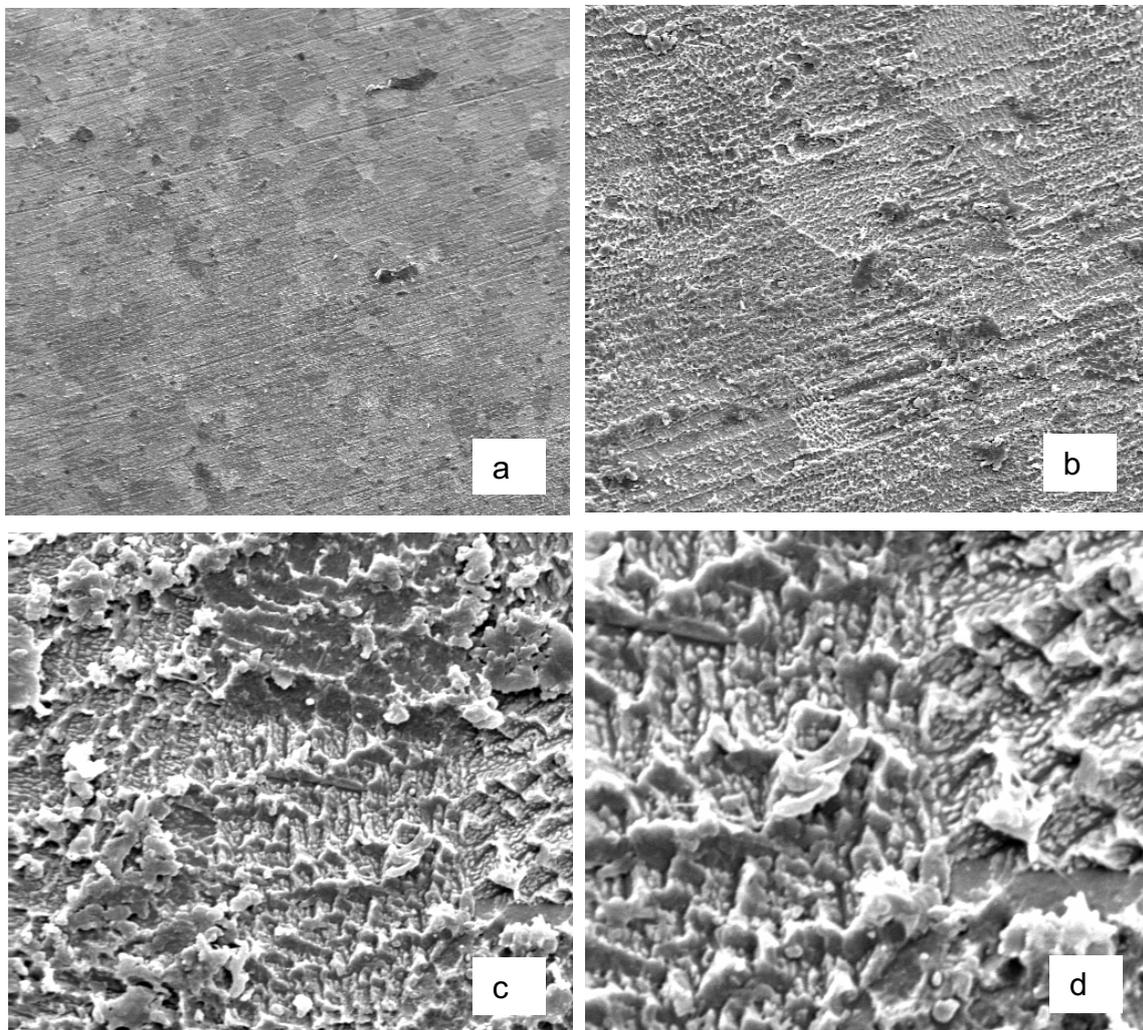
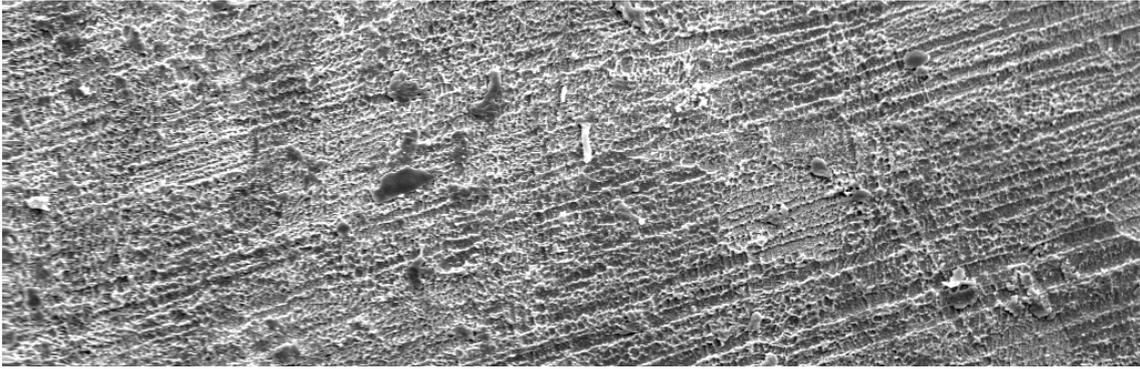


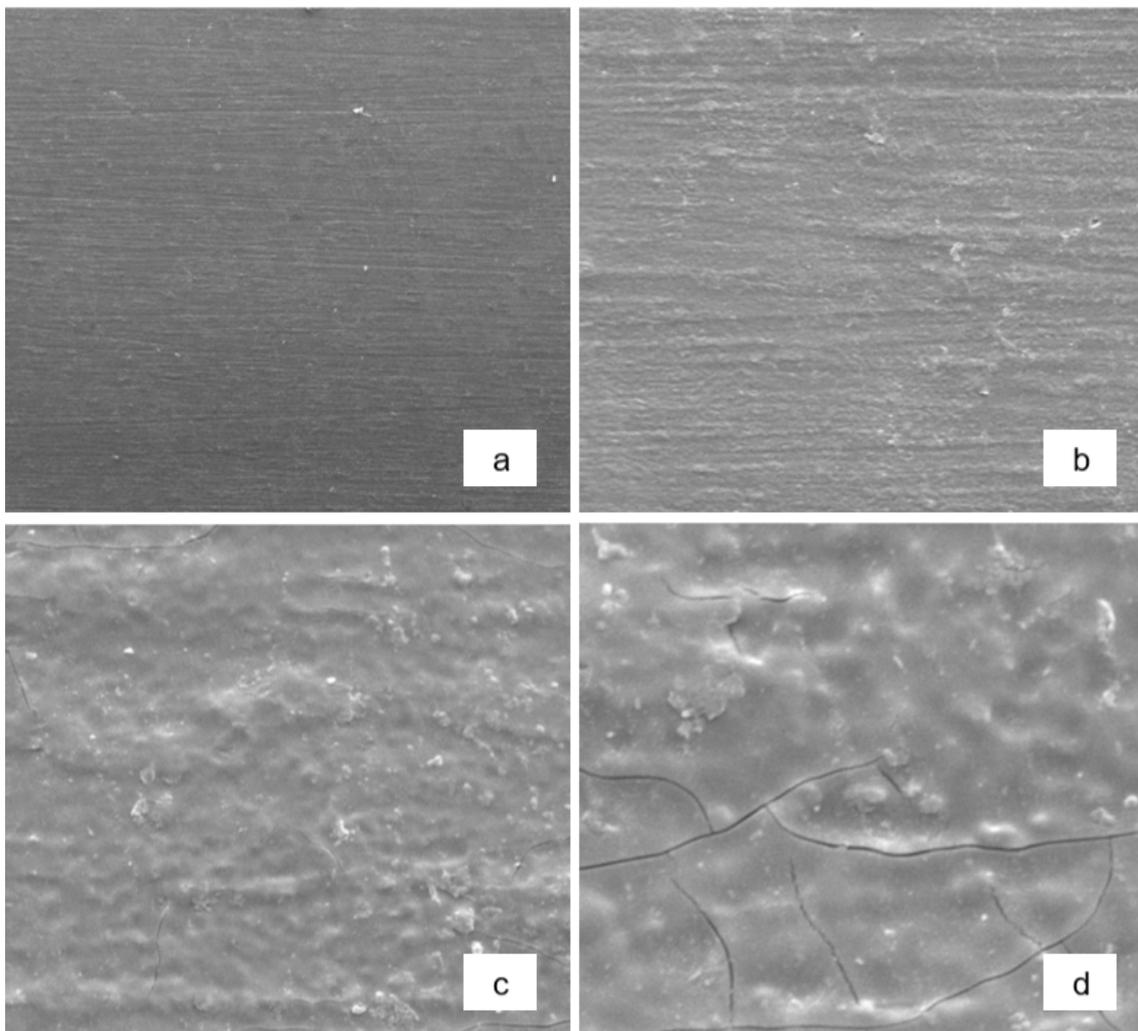
Abb. 116: REM-Aufnahme einer Probe der Messreihe Ti3F-Bürst bei:  
a) 200x b) 1000x c) 5000x d) 10000x Vergrößerung



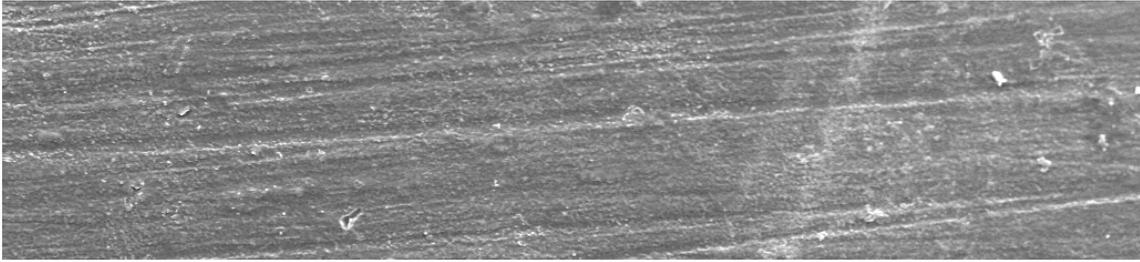
**Abb. 117: Randaufnahme der Probe Ti3F-Bürst bei 1000-facher Vergrößerung**

#### 4.5.6 REM-Aufnahmen von Titan im Elektrolyten pH2+F<sup>-</sup> am Bürstsimulator

Homogen dunkelgrau erscheint die Oberfläche der Probe Ti2FB in der 200-fachen Vergrößerung (Abb. 118). Die Schleifrichtung ist schwach erkennbar. Ab einer Vergrößerung von 5000 ist eine hügelige Oberfläche zu erkennen, die mit einem rissigen Film überzogen ist.



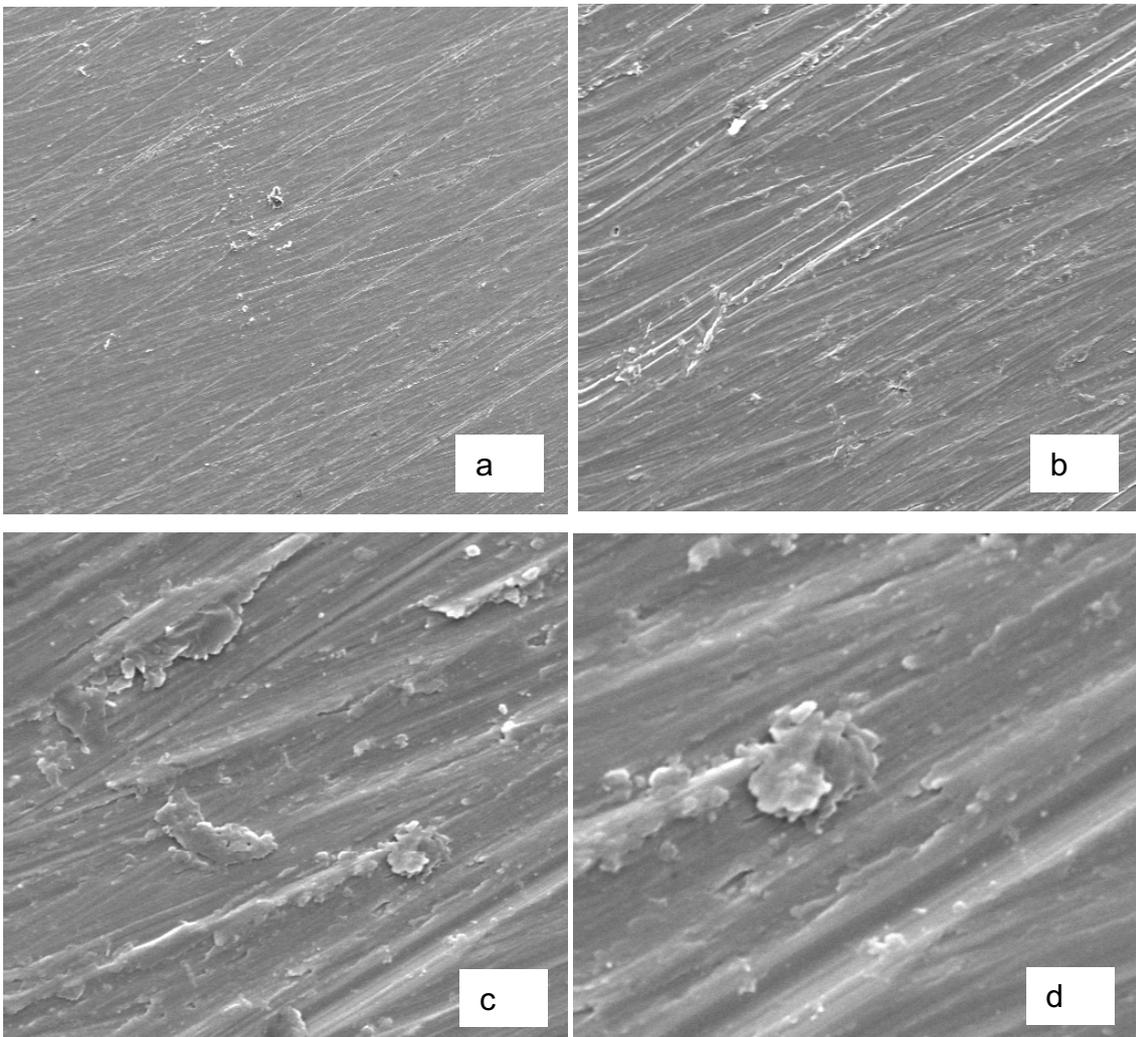
**Abb. 118:** REM-Aufnahme einer Probe der Messreihe Ti2F-Bürst bei:  
a) 200x b) 1000x c) 5000x d) 10000x Vergrößerung



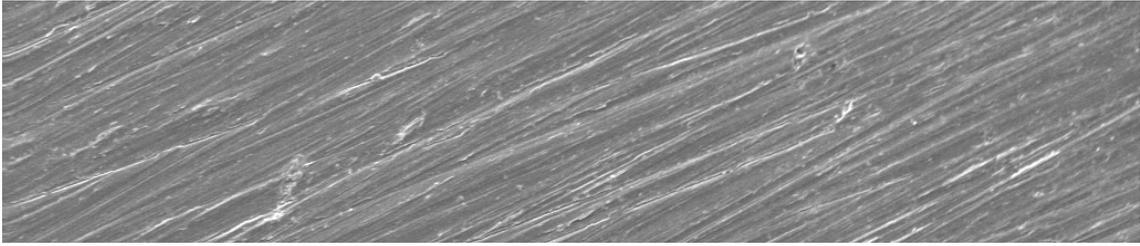
**Abb. 119: Randaufnahme der Probe Ti2F-Bürst bei 1000-facher Vergrößerung**

#### 4.5.7 REM-Aufnahmen von Titan im Elektrolyten pH4 am Bürstsimulator

Die Aufnahmen der gebürsteten Titanprobe, die im fluoridfreien Elektrolyten pH 4 getaucht wurden (Abb. 120, Abb. 121), glichen den Aufnahmen der Proben TiKF, Ti5F und Ti (Ref).



**Abb. 120: REM-Aufnahme einer Probe der Messreihe TiK4-Bürst bei: a) 200x b) 1000x c) 5000x d) 10000x Vergrößerung**



**Abb. 121: Randaufnahme der Probe TiK4-Bürst bei 1000-facher Vergrößerung**

## 4.5.8 REM-Aufnahmen ph4F

Abb. 122 zeigt die Oberfläche der ungebürsteten Probe Ti4F-galv. Diese Probe lagerte sechs Stunden in fluoridhaltigem Elektrolyten, abgesäuert auf pH 4. Schleiffrillen sind auf dieser Probe nicht mehr zu finden. Schon in der 200-fachen Vergrößerung sind Unebenheiten der grau gefleckten Oberfläche zu erkennen. Bei höherer Vergrößerung erkennt man eine zerklüftete Oberfläche, aus der Titan herausgelöst wurde. Die Aufnahmen sind vergleichbar mit denen von Hösch und Strietzel 1994b und Strietzel 1994, die ihre Proben zehn Tage in Kunstspeichel (Natriumfluorid-Milchsäure) einlegten.

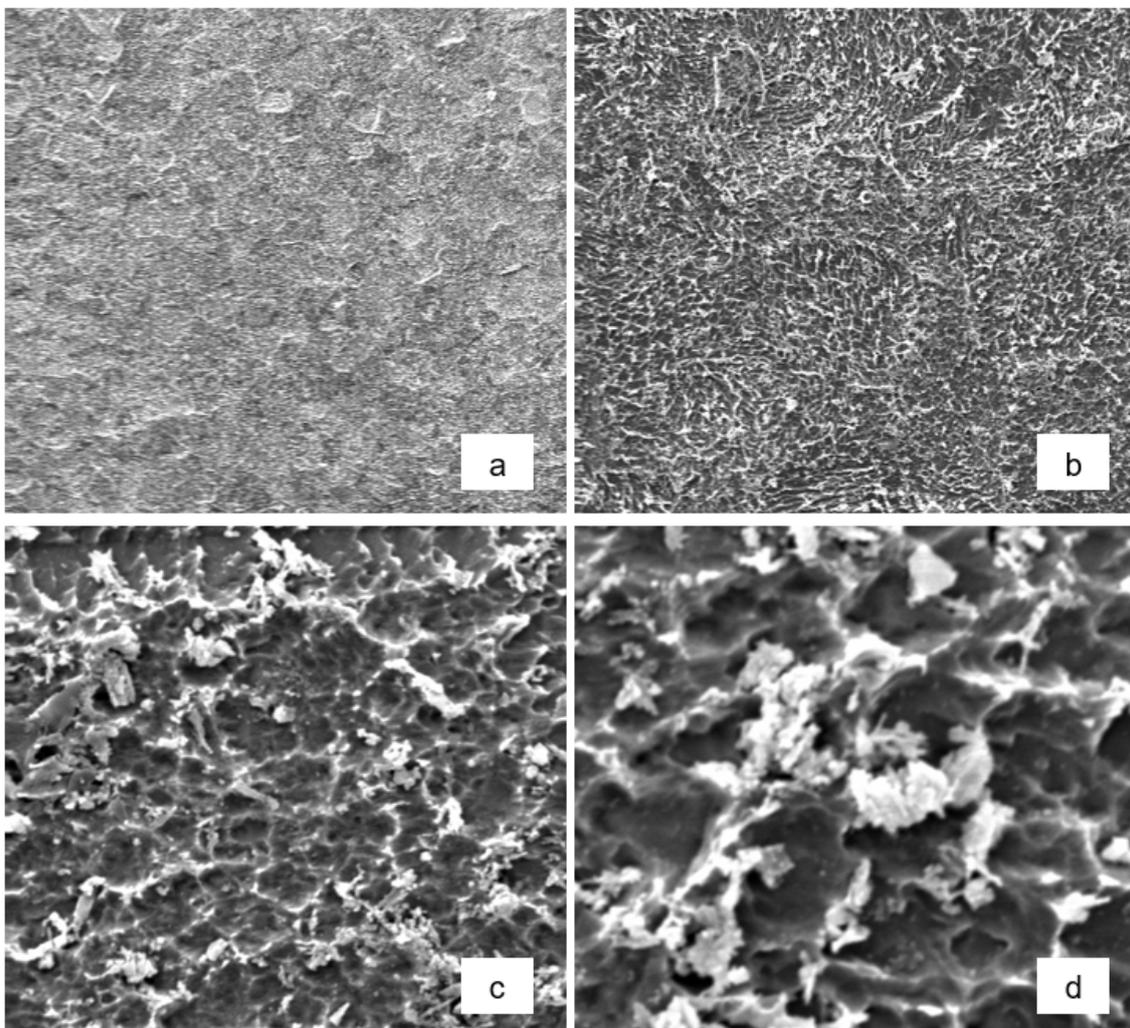


Abb. 122: REM-Aufnahme einer Probe der Messreihe Ti4F-galv6h bei:  
a) 200x b) 1000x c) 5000x d) 10000x Vergrößerung

#### 4.6 Energiespezifische Röntgenspektroskopie der Titanproben

Ziel der EDX-Analyse war es, Ab- und Einlagerungen von  $\text{Na}^+$  und  $\text{F}^-$  auf den korrosiv veränderten Oberflächen nachzuweisen.

Jedoch konnten die gesuchten Elemente auf keiner der analysierten Titanproben nachgewiesen werden.

Die Elementpeaks Gold und Palladium sind in allen Spektren erkennbar, da die Proben zuvor mit einem Gold-Palladium-Gemisch besputtert wurden.

Auffällig ist der Vanadiumpeak, der in allen Spektren zu erkennen ist. Dieser kommt dadurch zustande, dass Vanadium im EDX-Spektrum die gleiche Anregungsenergie wie Titan hat (Angeles-Chavez 2012). Das bedeutet, dass es sich hier um einen Ti/V-Doppelpeak handelt. Die EDX-Software schlug Vanadium vor, es handelt sich aber um Titan, da Vanadium nicht in der Probe vorhanden ist.

In Abb. 123 ist exemplarisch das EDX-Spektrum der gebürsteten Titanprobe, welche sich im fluoridhaltigen Elektrolyten mit einem pH-Wert von 4 befand, abgebildet. Originalgrafiken können dem Anhang entnommen werden.

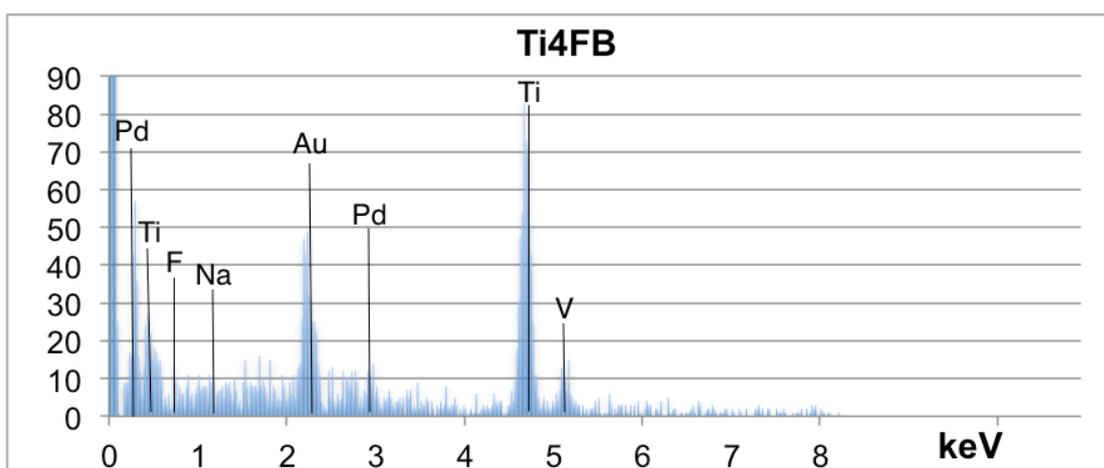


Abb. 123: Im EDX-Spektrum ist die Signalintensität in Abhängigkeit von Energie der Röntgenquanten aufgetragen: Probe Ti4F

## 5 Diskussion

### 5.1 Bewertung der verwendeten Untersuchungsmethoden

Zur Analysierung des Korrosionsverhaltens von Metallen stehen verschiedenste Methoden zur Verfügung. Grundsätzlich unterscheidet man In-Vitro- von In-Vivo-Untersuchungen. Bei In-Vitro-Tests werden die Untersuchungen außerhalb des lebenden Organismus durchgeführt, was eine Schädigung von Geweben oder Organismen ausschließt. Weitere Vorteile sind ein geringerer Aufwand und somit auch niedrigere Kosten. Zudem können die Versuche unter standardisierten Bedingungen durchgeführt werden, was die Reproduzierbarkeit erleichtert.

Jedoch muss beachtet werden, dass es sich bei In-Vitro-Versuchen lediglich um eine Modellannäherung handelt. Es kann nicht mit absoluter Sicherheit gewährleistet werden, dass sich die gewonnenen Ergebnisse auf den klinischen Einsatz übertragen lassen.

Anliegen dieser Arbeit war es, den Einfluss des Bürstens unter Veränderung des pH-Wertes und des Vorhandenseins von Fluorid-Ionen auf die galvanische Korrosion im System Implantat/Abutment experimentell zu untersuchen.

Da es sich um eine In-Vitro-Untersuchung handelte, war es, wichtig möglichst reale Bedingungen zu wählen, um aussagekräftige Ergebnisse für die klinische Anwendung zu erhalten. Einige Parameter wie Temperatur, Elektrolyt und Fluoridkonzentration sowie die verwendeten Prüfkörper müssen kritisch betrachtet werden.

Alle verwendeten Messarten, mit Ausnahme der EDX-Analyse, dienten zum Nachweis des Korrosionsgeschehens an Titan. Mittels der EDX-Analyse konnte kein Nachweis über Korrosion bestätigt werden.

### 5.1.1 Verwendete Elektrolyte und pH-Werte

Als Basiselektrolyt wurde in dieser Arbeit 0,9 % Kochsalzlösung mit einem pH-Wert von ca. 6 bis 7 verwendet.

Da die Lösung eine ähnliche Zusammensetzung wie Gewebsflüssigkeit hat (Na 145 mmol/l, Cl 114 mmol/l, K 4 mmol/l, Ca 4 mmol/l, Mg 2 mmol/l), eignet sie sich sowohl zur Imitation dieser und des Knochens, als auch zur Nachahmung des Speichels. Schon Gente et al. (2008) nutzten in ihren Studien isotone Kochsalzlösung zur Nachahmung.

In vergleichbaren Studien werden häufig künstliche Speichel verwendet, jedoch ist die Variation sehr groß, was die Vergleichbarkeit einschränkt (Schmidt 1999, Gängler und Arnold 2005). Allen Lösungen ist jedoch eins gemein: Die Passivschicht angreifenden Chlorid-Ionen, die im Speichel mit 20 mmol/l (ca.700 mg/l) reichlich vorhanden sind.

Zur Simulation der Mundhöhlenverhältnisse wurden Phosphorsäure sowie Natriumfluorid zum Basiselektrolyt hinzugefügt.

Die in der Mundhöhle durch Lebensmittel, Bakterien oder Zahnpflegeprodukten vorkommenden pH-Schwankungen werden mit den in dieser Arbeit gewählten pH-Werten abgedeckt.

Da Phosphorsäure häufig in der Lebensmittelindustrie genutzt wird, zum Beispiel bei Cola, bot sich diese zum Einstellen des pH-Wertes an. Um den Einfluss von Cola in der Mundhöhle zu simulieren, muss jedoch bedacht werden, dass der Zucker in Cola-artigen Getränken für den langen Abfall des pH-Wertes verantwortlich ist. Wie schon in der Einleitung festgestellt, steigt der pH-Wert nach dem Verzehr von light-Produkten rasch wieder an, sodass es nicht zu langen Einwirkzeiten kommt. Werden light-Produkte jedoch schluckweise über längeren Zeitraum konsumiert, befindet sich der pH-Wert auch bei diesen Produkten für die gesamte Zeit auf einem niedrigen Niveau.

Nakagawa et al. (1999) haben in ihren Studien ebenfalls  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zum Einstellen des gewünschten pH-Wertes genutzt.

Vergleichbar sind die Ergebnisse dieser Arbeit aber auch mit Studien, die mit anderen Säuren durchgeführt wurden, da ähnliche Ergebnisse erzielt wurden (Joska und Fojt 2010, Robin und Meirelis 2007, Gente et al. 2008).

Robin und Meirelis (2007) arbeiteten in ihren Versuchen mit Salzsäure und stellten fest, dass die Potentiale in Lösungen bis pH 2 ohne die Anwesenheit von Fluoriden auf positivere Werte ansteigen und stabilisieren. Dies deutet auf die Beständigkeit der Passivschicht hin. Selbst bei pH 5 und einer Fluoridkonzentration von 1000 ppm F- blieben die Potentiale auf edlen Werten stabil, so auch in dieser Arbeit. Erst bei niedrigeren pH-Werten kommt es in Kombination mit Fluorid-Ionen zu einem Abfall der Potentiale und einer scheinbaren Auflösung der Passivschicht.

Das verwendete Natriumfluorid ist die am häufigsten genutzte Fluoridverbindung in oralen Zahnpflegeprodukten. In Zahncremes findet man meist eine Konzentration von 1200 bis 1450 ppm, deswegen spiegelt die in dieser Arbeit verwendete Konzentration von 1400 ppm die tägliche Zahnpflege wieder.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mittels der verwendeten Elektrolyte die Einflüsse der wichtigsten Parameter wie Chlorid- und Fluorid-Ionen sowie der Einflüsse des pH-Werts auf das Korrosionsgeschehen bewiesen werden konnten. Die komplexe Zusammensetzung des Speichels sowie dessen Spül- und Pufferkapazität konnten nicht berücksichtigt werden.

#### 5.1.2 Elektrolyttemperatur

Alle Messungen wurden bei Zimmertemperatur (ca.  $21^\circ\text{C} \pm 2$ ) durchgeführt. Die Differenz zur Mundtemperatur von  $16^\circ\text{C}$  spielt laut einer Studie von Sakairi et al. (2009) eine untergeordnete Rolle, da die Repassivierung der Oxidschicht

durch die Temperatur kaum beeinflusst wird. Er hatte die Repassivierung bei ca. 23° C und 40° C getestet und keine bedeutenden Unterschiede festgestellt. Dies führte zu dem Entschluss, einen vereinfachten Versuchsaufbau ohne Erwärmung der Elektrolyte zu wählen.

### 5.1.3 Verwendete Prüfkörper

Die Proben wurden vor jeder Messung mit SiC-Papier (Grit 600 und 1200) nass geschliffen, um die Oxide an der Oberfläche zu entfernen. Um eine Verfälschung des Korrosionsgeschehens durch Verunreinigungen zu vermeiden, wurden die Proben mit Ethanol im Ultraschallbad fünf Minuten gereinigt. Auch die Grafitstäbe wurden unter fließendem Wasser mit SiC-Papier der Körnung 1200 gereinigt.

Zusätzlich kann angemerkt werden, dass der im Elektrolyten befindliche Draht mit einem Schrumpfschlauch versehen wurde und gemeinsam mit der Probe in Palavid G eingebettet wurde, sodass nur die Stirnfläche der Probe zum Korrosionsgeschehen beitrug.

Es ist jedoch zu bedenken, dass ein Titanimplantat eine andere Oberflächenstruktur aufweist als ein Abutment. Bei Abutments soll eine möglichst glatte Oberfläche die Haftung von Mikroorganismen verhindern. Titanimplantate besitzen dagegen in der Regel aufgeraute Oberflächen, um die Osseointegration zu verbessern. Diese Oberflächenvergrößerung kann allerdings eine Erhöhung der Strom- und Potentialwerte verursachen, wie Gente et al. (2008) in seiner Studie feststellt.

Um die Vergleichbarkeit der Proben zu garantieren, wurde in der vorliegenden Arbeit mit genormten Titanplättchen gearbeitet.

#### 5.1.4 Galvanische Messungen

Ein Potentiostat/Galvanostat kontrolliert die Spannungsdifferenz zwischen der Arbeitselektrode und der Bezugselektrode. Implementiert wird diese Kontrolle normalerweise durch Einspeisen von Strom über eine Gegenelektrode.

In fast allen Anwendungen misst der Potentiostat den Stromfluss zwischen den Arbeits- und Gegenelektroden. Die Regelgröße in einem Potentiostat ist die Zellspannung, wobei der Zellstrom die Messgröße ist.

Die verwendete ZRA-Schaltung (Zero Resistance Ammetry) ist die wichtigste Methode, um galvanisches Korrosionsverhalten von Dentallegierungen zu messen und zu bewerten. Hierbei werden bei der Strommessung keine Potentialunterschiede zwischen den Elektroden bewirkt, das Gerät steuert den Zellstrom und nicht die Zellspannung. Die Zellspannung, die zwischen den im Elektrolyten befindlichen Proben auftritt, kann weiterhin gemessen werden.

ZRA ermöglicht es, eine Potentialdifferenz von null Volt zwischen zwei Elektroden zu erzwingen. Der Zellenstrom, der zwischen den Elektroden fließt, kann gemessen werden.

Diese Methode bewährte sich schon in der Arbeit von Licausi et al. (2015) und wurde verwendet, um das galvanische Potential sowie Strom zwischen der Anode und der passiven Kathode zu messen.

#### 5.1.5 Massenverlustbestimmung

In dieser Arbeit wurde versucht, den Massenverlust mit Hilfe der Faradayschen Gesetze aus der Flächenladungsdichte zu berechnen. Im Gegensatz zur Studie von Geis-Gerstorfer et al. (1989) korrelierten die Massenwerte der spektroskopischen Analyse nicht mit den berechneten Werten.

Die Ergebnisse der spektrometrischen Analyse des Elektrolyten übertrafen die mittels Faraday errechneten Werte bei Weitem.

Zunächst muss beachtet werden, dass Titan nie gleichwertig in der Lösung vorliegt.  $Ti^{2+}$  und  $Ti^{3+}$  gehen in Lösung (Cotton 1960).

Zur Faradayschen Berechnung müsste man jedoch genau wissen, wie viel der jeweiligen Titan-Ionen in Lösung gehen. Deswegen wurde die Berechnung sowohl mit 2- als auch 3-wertigem Titan vorgenommen. Der reale Massenverlust müsste nun zwischen den beiden berechneten Ergebnissen liegen. Dies traf jedoch nicht zu, die gemessenen Werte lagen deutlich über den berechneten.

Titan-Ionen gehen in fluoridhaltigen Elektrolyten Komplexe und Verbindungen ein wie z. B.  $[TiF_6]^{2-}$ ,  $[TiF_6]^{3-}$ ,  $[TiCl_5(H_2O)]^-$ ,  $[TiCl_6]^{2-}$ ,  $[TiCl_5(H_2O)]^{2-}$  und  $Na_2TiF_6$ , wie Reclaru und Meyer (1998) sowie Huang und Lee (2005) beschrieben.

Diese führen zur Reduktion des effektiven Diffusionskoeffizienten, wie Stafford und Moffat (1995) erklärten. Auch in ihrer Studie kam es zur Abweichung durch die Berechnung des Faradayschen Gesetzes.

#### 5.1.5.1 Spektrometrische Analyse

Die Nachweisgrenze des in Lösung gegangenen Titans lag bei 0,03 mg/L. Alle Ergebnisse, die sich unterhalb dieser Grenze befanden, wurden nicht dargestellt.

Die Multiplikation des Massenverlustes im Bürstversuch um den Zeitfaktor 9 (3.2.4.1) sollte zum Vergleich der Bürstmessung (Teil 2) mit der galvanischen Messung (Teil 1) dienen. Dies kann natürlich nicht angewendet werden, da, wie Hösch und Strietzel (1994b) schon bemerkten, der Substanzverlust über die Messdauer nicht konstant, sondern zu Beginn höher ist.

Außerdem ist der Substanzverlust während des Bürstvorgangs durch den Abtrag der Oxidschicht höher.

### 5.1.6 Optische Betrachtung der Proben

Objektive Messparameter gibt es bei diesen Methoden nicht, die Proben konnten lediglich durch subjektive Kriterien eingeordnet, klassifiziert und mit anderen Arbeiten verglichen werden. Es wurde auf den Farbglanz der Probe, strukturelle Veränderungen wie z. B. Einbrüche und Löcher, Ablagerungen und visuelle Rauigkeiten geachtet.

Die mikroskopische Betrachtung bis zu einer Vergrößerung bis 32-mal ist geeignet, um Veränderungen an den Oberflächen vergrößert darzustellen.

Für die genauere Betrachtung diente das Rasterelektronenmikroskop, mit dessen Hilfe die Oberflächen gut erkennbar und untereinander vergleichbar waren. Nachteilig zu bewerten ist allerdings, dass nur ausgewählte Proben bewertet werden konnten, da sie zur Betrachtung zersägt werden mussten. Da es nur einen Durchlauf unter dem Rasterelektronenmikroskop gab, mussten die Proben gesammelt werden, sie konnten somit nicht direkt nach der jeweiligen galvanischen Messung betrachtet werden. Dies führte zu längeren Lagerungszeiten.

Beim Zersägen der Proben kamen sie mit Wasser und Patternsubstrat in Berührung. Dies könnte zur Herauswaschung einiger Partikel und Veränderung der Oberfläche geführt haben. Eventuell ist dies der Grund, weshalb mittels EDX-Analyse kein NaF auf der Oberfläche zu finden war. Fais et al. (2012) konnten in ihrer Bürst-Studie ebenfalls kein Fluorid auf der Oberfläche detektieren. Reclaru und Meyer (1998) wiesen bei einem pH-Wert von 3 F<sup>-</sup>-Ionen nach, bei pH-Werten zwischen 6,15 und 3,15 konnten sie allerdings keine F<sup>-</sup>-Ionen nachweisen.

### 5.1.7 Bürstsimulation

In dieser Arbeit sollte der Einfluss des täglichen Zähneputzens auf die Korrosionsvorgänge des Titans simuliert werden. Deswegen wurden bei jedem Versuch zwei Putzzyklen von jeweils einer Minute durchgeführt.

Durch die gewählte Zeit von einer Minute, der Geschwindigkeit der Bürste sowie der Proben- und Bürstenkopfgröße ergab sich eine Bürstzeit, die fast viermal so lang war wie die Bürstzeit der Zahnflächen im Mund bei einer empfohlenen Putzzeit von 3 Minuten. (ausführlich in 3.2.2.1. erläutert)

Diese längere Bürstzeit diente der besseren Beurteilung der Potential- und Stromvorgänge und der besseren visuellen Darstellung der Oberflächenveränderungen.

Im Bürstsimulator war eine elektrische Zahnbürste mit einem runden Bürstenkopf (Oral B precision clean) eingespannt. Diese führte jedoch keine oszillierenden Bewegungen aus, wie schon in 3.2.2.1 beschrieben. Der Bürstsimulator führte nur eine horizontale Vor- und Zurückbewegung aus, imitierte also die sogenannte „horizontale Schrub-Technik“. Diese ist die am weitesten verbreitetste Methode für manuelles Bürsten, führt jedoch zu den größten Schäden für Zahn und Parodontium (Schubert 2002).

Handzahnbürsten besitzen normalerweise kein rundes Borstenfeld. Zur Beurteilung der korrosiven Auswirkungen des Bürstens auf Titan spielt die Form des Bürstenkopfes in dieser Arbeit eine untergeordnete Rolle.

In dieser Arbeit wurde auf die Verwendung von Zahnpasten verzichtet, um die Konzentration des eingestellten Elektrolyten nicht zu verändern. Andere Arbeiten stellten fest, dass sich die Freisetzung von Titan-Ionen erhöht, sobald der RDA-Wert in Zahnpasten ansteigt (Molina et al. 2008, Noguès et al. 2008).

Somit liegt nahe, dass der Anpressdruck und die Härte der Borsten weitere Einflussfaktoren für den Abtrag sind (Licausi et al. 2015).

#### 5.1.8 Anpressdruck

In dieser Arbeit wurde mit einem Druck von 200 g gebürstet. In einer Studie von Van der Weijden et al. (1998) wurde herausgefunden, dass Probanden mit

einer Handzahnbürste einen mittleren Anpressdruck von 330 g erzeugen. In einer anderen Studie wurde von einer Bürstkraft für Handzahnbürsten von 1,6 bis 3,23 N gesprochen (Bizhang et al. 2017). McCracken et al. (2003) beschreibt, dass sich die Putzleistung bei einem Druck über 1,5 N bei zweiminütiger Putzzeit nicht mehr verbessert.

Der ausgewählte Anpressdruck von 2 N fällt in den Variationsbereich und kann gut reproduziert werden.

Allerdings muss beachtet werden, dass sich der Druck beim Putzen ständig ändert, da nicht mit konstanter Kraft bürstet wird. Daher simuliert ein konstanter Anpressdruck nur eingeschränkt die In-Vivo Situation.

## 5.2 Diskussion der Ergebnisse

Mit allen verwendeten Messarten, mit Ausnahme der EDX-Analyse, konnte nachgewiesen werden, dass die Anwesenheit von Fluorid-Ionen bei Verwendung von Phosphorsäure zu einem Angriff des Titans führt. Der Bürsttest zeigte zudem, dass die Oxidschicht abgerieben wird, diese sich jedoch im Bruchteil von Sekunden neu bildet, da die Potentialkurven nach dem Ende des Bürstens wieder sehr rasch anstiegen, siehe Potentialkurven in 4.2.1.

### 5.2.1 Der Werkstoff

Titan ist ein bemerkenswert korrosionsfester Werkstoff. Diese Eigenschaft kann auf die hohe Affinität zu Sauerstoff zurückgeführt werden. Befindet sich Titan an der Luft oder in wässrigen Lösungen, bildet sich in wenigen Nanosekunden eine Oxidschicht. Diese Passivschicht entwickelt sich in einigen Sekunden zu einer stabilen Oxidschicht. (Kappert 1994)

Allerdings besitzt Titan auch eine hohe Affinität zu Fluorid-Ionen. Vor allem in Kombination mit Säuren werden Titan-Fluorid-Komplexe gebildet, die zur Zerstörung der Oxidschicht führen. Auch mechanische Beanspruchung kann zu einem Abrieb dieser Schutzschicht führen.

An diesen Punkten setzten die Untersuchungen dieser Arbeit zur galvanischen Korrosion durch die Einflussfaktoren pH-Wert, Fluorid-Ionen sowie mechanischer Abtrag am System Implantat/Abutment an.

Im Folgenden werden sowohl die Ergebnisse der elektrochemischen Messung, die optische Auswertung als auch die in Lösung gegangenen Titan-Ionen im Einzelnen diskutiert.

## 5.2.2 Diskussion der elektrochemischen Messungen

Die elektrochemischen Messungen zeigen sowohl bei den Potential- als auch bei den Stromdichtemessungen Veränderungen des Gleichgewichtes durch die Anwesenheit von Fluorid-Ionen sowie durch den mechanischen Abtrag.

### 5.2.2.1 Galvanische Messung über 6 Stunden

#### 5.2.2.1.1 Elektrochemische Messungen in fluoridfreiem Elektrolyten

Während der elektrochemischen Messungen mit den pH-Werten 6,5 bis 2 kam es kaum zu Veränderungen der Potentiale und zu keinen Veränderungen der Stromdichte. Die Absäuerung der Lösung führte zu einer minimalen Positivierung der Potentiale von maximal 80 mV. Diese Beobachtung gleicht den Ecorr-Messungen von Robin und Meirelis (2007), die den Elektrolyten bis pH 2 absäuerten.

Die Stromdichte verhielt sich dagegen bei allen pH-Werten gleich; nach einem kleinen Einschaltpeak liefen die Werte gegen  $0 \text{ nA/cm}^2$ . Der Mittelwert im neutralen Elektrolyten nach sechsständiger Messung lag bei  $40 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ . Dies deckt sich mit den Werten von Taher und Al Jabab (2003), die Durchschnittswerte von  $0,04 \text{ nA/cm}^2$  im sechsständigen Messintervall erreichten.

Anders als in den Versuchen von Gente et al. (2008) (Absäuerung erfolgte mit Milchsäure auf 2,3) konnten keine Unterschiede der Stromdichte zwischen den verschiedenen pH-Werten aufgezeichnet werden. Gente erklärte den erhöhten Stromfluss mit Unterschieden im Metallgefüge der verschiedenen Titankörper,

denn er verwendet ein Titanimplantat gepaart mit einem vorgefertigten Aufbau aus Reintitan.

In der vorliegenden Arbeit wurden zur Simulation identische Werkstücke genutzt, so konnten Unterschiede im Metallgefüge ausgeschlossen werden.

#### 5.2.2.1.2 Elektrochemische Messung in fluoridhaltigem Elektrolyten

Führt man die galvanischen Messungen in neutraler 0,9 % NaCl-Lösung mit 1400 ppm F<sup>-</sup> durch, ändert sich der Kurvenverlauf kaum. Während der sechsständigen Messungen näherten sich die Potentiale der fluoridfreien und fluoridhaltigen Kurven immer weiter an, sodass am Ende nur noch eine Potentialdifferenz von weniger als 20 mV zu messen war. Die Stromdichtewerte weisen einen kleinen negativen Einschaltpeak von ca. -350 nA/cm<sup>2</sup> auf, pendeln sich jedoch nach kurzer Zeit gegen 0 nA/cm<sup>2</sup> ein. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von Robin und Meirelis (2007). Zwar haben sie keine galvanischen Messungen durchgeführt, beobachteten jedoch bei Ecorr-Messungen, dass es durch die Anwesenheit von Fluorid im neutralen Elektrolyten zu keiner Aktivierung der Oberfläche kommt.

Bei den pH-Werten 5, 4, 3, 2 führt die Anwesenheit von Fluorid zu erheblichen Potentialunterschieden. Schon bei einem pH-Wert von 5 sinkt das Potential unter -500 mV. Die Stromdichtewerte pendelten sich nach einem anfänglich negativen Peak während der sechsständigen Messung gegen 0 nA/cm<sup>2</sup> ein. Je saurer der Elektrolyt, desto länger dauerte dieser Vorgang. Sobald der Korrosionsstrom gegen Null läuft, ist auch das Potential weitestgehend stabil.

Ausgenommen pH 4, bei Messungen mit diesem pH-Wert wurden das negativste Potential und die höchsten Stromdichtewerte aufgezeichnet, auch am Ende der Messung wurden noch hohe Stromdichtewerte von -700 nA/cm<sup>2</sup> aufgezeichnet.

Die erhöhten Stromdichtewerte sowie die sinkenden Potentiale weisen auf eine aktivierte Oberfläche hin auf der Korrosionsprozesse stattfinden.

Robin und Meirelis (2007) beobachteten in ihrer Studie einen stabilen Oxidfilm bei einem pH-Wert von 5 und einer Fluoridkonzentration von 1000 ppm. Erhöhten sie die Konzentration auf 5000 ppm F<sup>-</sup> kam es zur Auflösung und damit zu einer aktivierten Titanoberfläche. Diese Ergebnisse und der Verlauf der Messkurve Ti5F in der vorliegenden Arbeit lassen darauf schließen, dass ein Angriff der Oxidschicht bei einem pH-Wert von 5 und einer Konzentration zwischen 1000 - 1400 ppm F<sup>-</sup> stattfindet.

Auch Nakagawa et al. (1999) testeten das Korrosionsverhalten von Titan bei einer Konzentration von nur ca. 900 ppm F<sup>-</sup>, ein Abfall der Ecorr-Kurven ab einem pH-Wert von 4,7 wurde beobachtet.

Hösch und Stritzel (1994) erklärten das verstärkte Korrosionsgeschehen im säurehaltigen Elektrolyten unter Anwesenheit von Fluoranionen mit der größeren Komplexbildungskonstante von Titan zum Säurerest. Was bedeutet; je saurer der Elektrolyt, desto mehr Komplexe werden zwischen Titan und dem Säurerest gebildet, was zu freien Fluoranionen führt, die die passivierende Oxidschicht angreifen können.

Auffallend ist jedoch, dass die Potentialwerte von pH 2 positiver sind als die von pH 4 und auch von pH 3. Dies lässt sich auf Komplexe zwischen Fluoranionen und den Säureresten zurückführen, wodurch die zur Verfügung stehende Fluoridkonzentration durch die Bildung eben dieser Komplexe sinkt. Somit stehen weniger Fluoranionen zum Angriff auf die Oxidschicht zur Verfügung (Hösch und Strietzel 1994a).

#### 5.2.2.2 Bürstsimulator

Der Abtrag der Oxidschicht durch die Bürste führt zu einer Veränderung der Potentiale sowie zu einer Erhöhung des Korrosionsstroms.

##### 5.2.2.2.1 Elektrochemische Messung am Bürststimulator im fluoridfreien Elektrolyten

Die Veränderung der Stromdichtewerte und der Potentiale im fluoridfreien Elektrolyten hält nur während des Bürstvorgangs an.

Es scheint, als würde die Oxidschicht durch das Bürsten entfernt oder zumindest beeinträchtigt. Sobald das Bürsten beendet ist, stellt sich das Ursprungspotential wieder ein. Dieser Repassivierungsprozess dauert wenige Sekunden, wie schon von Kappert (1994) beschrieben.

Die Potentialänderungen sowie die Stromdichtewerte fallen im zweiten Bürstintervall weniger stark aus. Grund dafür könnte eine beständigere Oxidschicht sein, die nach dem ersten Zyklus entstanden ist. Am Ende der galvanischen Messungen mit zwei Bürstzyklen stellt sich das Anfangspotential wieder ein ( $\pm 6$  mV).

Die Potentialänderungen sowie die Stromdichteänderungen korrelieren deutlich miteinander. Die größten Veränderungen zeigen sich bei pH 2, danach folgen in absteigender Reihenfolge die neutrale Lösung, pH 5, pH 4 und pH 3.

Molina et al. (2008) untersuchten in ihrer Studie das Potential- sowie das Stromverhalten von Titan nur im neutralen Elektrolyten (pH-Wert 6,7). Ihre Ergebnisse sind mit denen in dieser Arbeit zu vergleichen; das Potential sinkt und der Korrosionsstrom steigt bei Messungen im neutralen Elektrolyten, sobald die Probe gebürstet wird. Weitere Vergleiche können durch die unterschiedlichen Untersuchungsmethoden jedoch nicht gezogen werden.

#### 5.2.2.2 Elektrochemische Messung am Bürstsimulator im fluoridhaltigen Elektrolyten

Wie schon bei den galvanischen Messungen über sechs Stunden beschrieben, weisen die Messungen im Elektrolyten mit Fluorid negativere Potentiale auf als vergleichbare Messungen ohne den Zusatz von Fluorid. Im Folgenden werden die Auswirkungen des Bürstens näher betrachtet.

Die Potentialänderungen der Messungen in neutraler Lösung, pH 5 und pH 2, liegen deutlich unter 50 mV. Die größten Potentialänderungen während der Bürstzyklen wurden bei pH 3 aufgezeichnet, diese lagen bei -89 mV im zweiten Zyklus. Die Summe der Potentialänderung in beiden Zyklen war bei pH 4 am

größten. So stieg das Potential im ersten Zyklus um 84 mV an und fiel im zweiten Zyklus um 54 mV ab. Bei den Messungen im neutralen Elektrolyten, pH 5 und pH 3, stellte sich nach einigen Sekunden wieder das Ausgangspotential ein. Am Ende der galvanischen Messung lag ein Unterschied von weniger als 10 mV zum Anfangspotential vor. Das Bürsten scheint auch bei diesen Messparametern, wie auch schon im fluoridfreien Elektrolyten, die Passivschicht nur während des Bürstens selbst zu beeinträchtigen.

Im Elektrolyten pH 2 und pH 4 mit Fluorid stellt sich nach dem Bürsten ein um 30 mV positiveres Potential ein. Der Anstieg des Potentials kann dadurch erklärt werden, dass es zum Zeitpunkt des Bürstens noch keine stabilen Werte erreicht hat. Bei der galvanischen Messung über sechs Stunden kann man erkennen, dass stabile Werte erst nach einer Stunde erreicht werden, der erste Bürstzyklus fand aber schon nach 31 Minuten statt.

Es ist also davon auszugehen, dass, wenn es sich vor dem Bürsten um stabile Potentiale handelt, sich diese nach dem Bürsten wieder einstellen, siehe Abb. 124. Sind die Potentiale zu Bürstbeginn noch nicht stabil, d. h. steigen sie noch an, stellen sich nach den Bürstzyklen andere Potentialwerte ein, wie in Abb. 125 dargestellt.

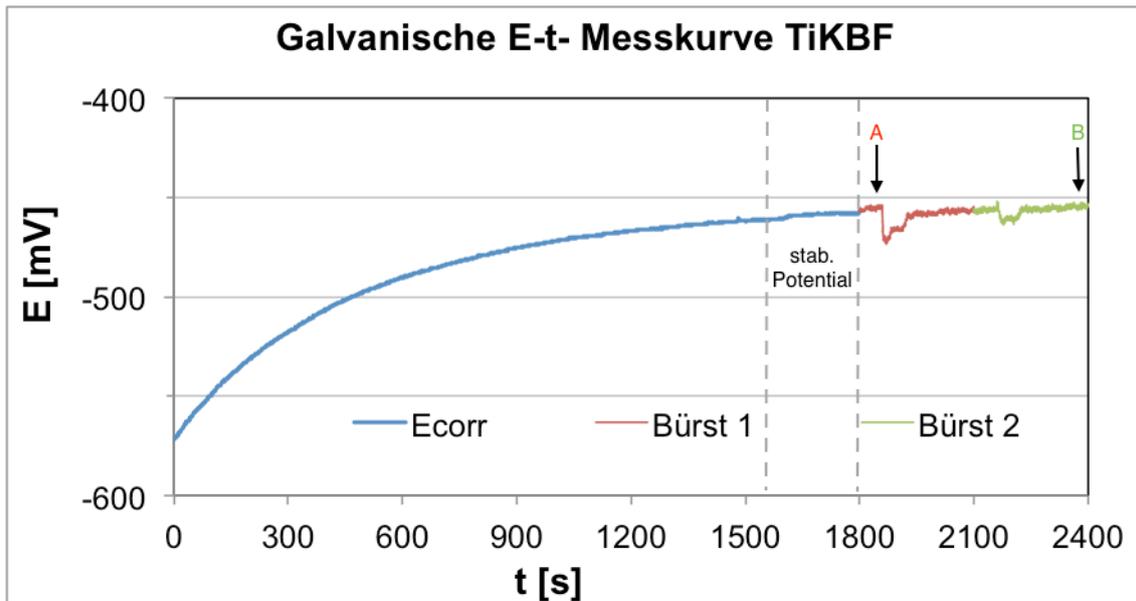


Abb. 124: Galvanische E-t-Kurve der Messreihe TiKBF im Elektrolyten Kochsalz mit Fluorid; dargestellt sind E<sub>corr</sub>-Messung (blau), Bürstmessung 1 (rot), Bürstmessung 2 (grün), im gestrichelten Bereich sind die stabilen Potentialwerte zu erkennen, A: Potential Start, B: Potential End

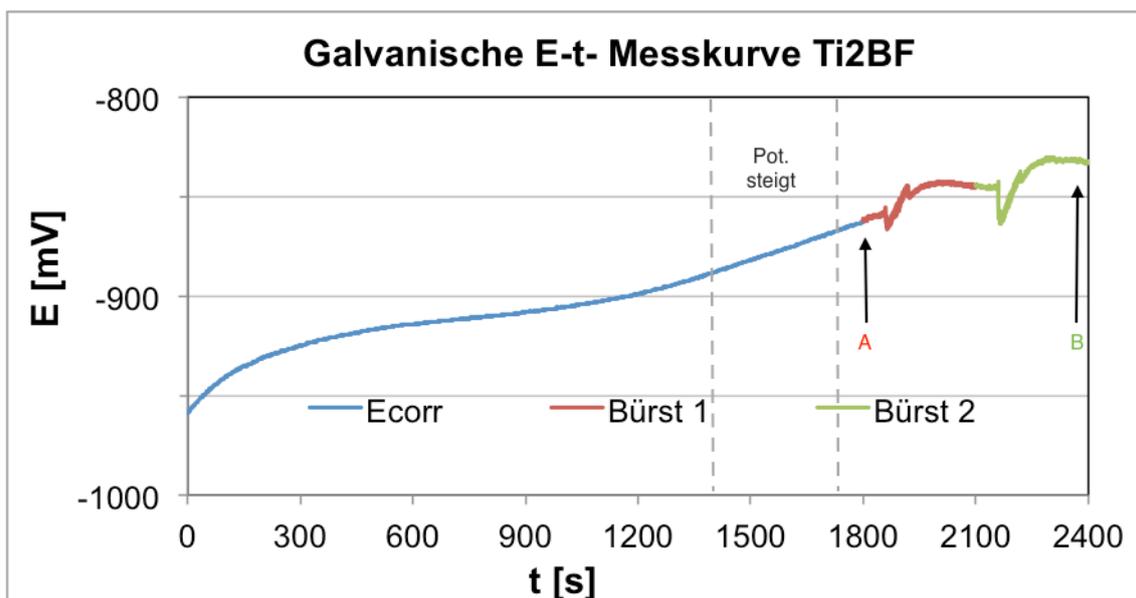


Abb. 125: Galvanische E-t-Kurve der Messreihe Ti2BF im Elektrolyten pH 2 mit Fluorid; dargestellt sind E<sub>corr</sub>-Messung (blau), Bürstmessung 1 (rot), Bürstmessung 2 (grün), im gestrichelten Bereich ist der Anstieg der Potentiale zu erkennen, A: Potential Start, B: Potential End

Dies verdeutlicht nochmals, dass das Bürsten nur kurzzeitigen Einfluss auf das Korrosionsgeschehen nimmt.

Es gibt keine höheren Potentialänderungen während des Bürstens in fluoridhaltigem Elektrolyten.

### 5.2.3 Diskussion der optischen Betrachtung

Bei der optischen Betrachtung der Proben im pH-Wert veränderten Elektrolyten (KS-pH 2) waren nach sechsstündiger galvanischer Messung sowohl makroskopisch, mikroskopisch als auch in der rasterelektronenmikroskopischen Betrachtung keine Veränderung der Oberflächen erkennbar.

Im neutralen fluoridhaltigen Elektrolyten waren an allen Proben nach sechsstündiger Messung ebenfalls keine Veränderungen erkennbar.

In fluoridhaltigem Elektrolyten wiesen die Proben ab einem pH-Wert von 5 makroskopisch sowie mikroskopisch erkennbare Veränderungen an den Oberflächen auf.

Die Proben der abgesäuerten fluoridhaltigen Lösungen ließen allesamt eine gleichmäßige Flächenkorrosion erkennen.

Reclaru und Meyer (1998) wiesen ebenfalls eine Zerstörung der Oberfläche auf, jedoch erst bei einem pH-Wert von 3. Sie verwendeten in Ihrer Lösung allerdings eine niedrigere Fluoridkonzentration von 1000 ppm. Dies erklärt, dass die Fluoridkonzentration eine maßgebliche Rolle bei Korrosionsprozessen von Titan spielt.

Die Messungen im Elektrolyten pH 4 mit Fluorid wiesen die gravierendsten Stromdichte- und Potentialabfälle sowie die korrosiv beschädigsten Oberflächen auf.

Die Proben der galvanischen Messung mit allen untersuchten pH-Werten (neutral bis pH 2) wiesen ebenfalls keine Veränderungen auf, auch wenn sie gebürstet wurden.

Auch die Proben in neutralem Elektrolyten mit 1400 ppm Fluorid zeigten nach dem Bürsten keine Veränderungen. Das passt zu den Fotografien der Titanproben von Robin und Meirelis (2007), sie testeten bei einem pH-Wert von 7 und 1000 ppm F<sup>-</sup> und konnten keine Veränderung der Oberfläche erkennen.

Die restlichen Proben zeigten nach den 40-minütigen Messungen erhebliche Veränderungen der Oberfläche.

Ähnlich den sechsstündigen galvanischen Messungen zeigten die Proben in pH 4 die schwerwiegendsten Veränderungen. Zusätzlich zur Flächenkorrosion kam es bei diesen Proben zur ausgeprägten Lochfraßkorrosion.

Dies zeigte sich auch in den elektrochemischen Messungen; die Potential- sowie die Stromdichtemessungen wiesen die negativsten Werte auf.

Anders als bei den sechsstündigen galvanischen Messungen im fluoridhaltigen Elektrolyt pH 2 war die Oberfläche der gebürsteten Proben mit einem Schmierfilm bedeckt. Dieser Film ist auf die großen Mengen Phosphorsäure mit öligem Konsistenz zurückzuführen, die zur Einstellung des pH-Wertes benötigt wurden. Es scheint, als wäre dieser Film erst durch den Bürstvorgang auf die Probe gelangt. Man muss allerdings auch beachten, dass sich die Versuchsaufbauten leicht unterscheiden. Im ersten Versuchsteil befand sich die Probe im unteren Bereich der Zelle, außerdem wurde der Elektrolyt ständig mit Hilfe eines Magnetrührers durchmischt. Im Bürstversuch befand sich die Probe im oberen Drittel der Zelle, eine kontinuierliche Durchmischung fand während der Messung nicht statt. Die ölige Phase der Phosphorsäure hat sich eventuell im oberen Teil der Zelle abgesetzt. Dies war visuell allerdings nicht zu erkennen.

#### 5.2.4 Diskussion REM

Auch bei der rasterelektronischen Betrachtung weisen die gebürsteten Proben pH4F die größte Veränderung der Oberfläche auf. Die spongiösen ausgehöhlten Strukturen weisen auf den größten Materialverlust hin. Die Abbildung in 1000-facher Vergrößerung ähnelt der von Fais et al. (2012). In dieser Studie wurden Titanproben unter anderem mit fluoridhaltiger (1500 ppm) Zahnpasta bei einem pH von 6,3 für 244 Stunden gebürstet.

Die auf manchen Proben vorkommenden weißen Flecken waren abwischbar. Es handelt sich wahrscheinlich um auskristallisiertes NaCl. Die Möglichkeit, dass es sich um  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  handelt, wie in der Studie von Huang und Lee (2005), konnte mittels EDX-Analyse nicht bestätigt werden.

Die Gasentwicklungen in den Elektrolyten pH 4 und pH 3 wurden auch schon von Hösch und Strietzel (1994a) bei Eintauchversuchen in abgesäuerten NaF-Lösungen beobachtet. Sie erklärten, dass auch gemischte Komplexe zwischen Fluorid-Ionen und Säuren möglich sind. Die Folge dieser Komplexe sind weniger freie Fluorid-Ionen, die zum Angriff der Oxidschicht zur Verfügung stehen. Das würde erklären, wieso es im Elektrolyten pH2F mit einer sehr hohen Konzentration an Phosphorsäure kaum zur Gasentwicklung kommt und die Freisetzung der Titan-Ionen geringer ist.

#### 5.2.5 Diskussion Massenverlust

In den mit Hilfe des ICP-OES Spektrometers analysierten Elektrolyten aus Zelle 1, in der der Knochen mit Abutment simuliert wurde, konnte kein Titan nachgewiesen werden.

Bei den Messreihen mit veränderten pH-Werten konnte bis zu einer Absäuerung von pH 2 kein gelöstes Titan detektiert werden. Dies bedeutet jedoch nicht, dass kein Titan in Lösung gegangen ist, sondern nur, dass die Menge des eventuell gelösten Titans unter  $0,03 \mu\text{g/l}$  liegt.

In den fluoridhaltigen Elektrolyten des Versuchsblocks 1 (galvanisch über 6 h) wurden nach sechsstündiger Messung Titan-Ionen detektiert. Auch in neutraler Kochsalzlösung befand sich  $2,06 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  gelöstes Titan. Der größte Massenverlust wurde bei pH 3 gemessen, dieser lag bei  $9550 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ .

In der Studie von Noguees et al. (2008) lagen die Werte für gelöstes Titan in neutralem Kunstspeichel deutlich höher. Dies ist vermutlich auf den Versuchsaufbau zurückzuführen. In der Studie wurden oszillierende Bürsten mit einem höheren Anpressdruck genutzt, die die Titanprobe über 7 Stunden bürsteten.

In den fluoridhaltigen Elektrolyten des Versuchsblocks 2, in denen die Titanproben gebürstet wurden, konnte ebenfalls Titan nachgewiesen werden. Außer im neutralen Elektrolyten dort lag das gelöste Titan unter der Nachweisgrenze. Dies kann durchaus möglich sein, da die Messung um das 9-fache kürzer war als die galvanischen Messungen aus Versuchsblock 1. Auch hier wurden die größten gelösten Titanmengen ( $2067,4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) im Elektrolyten mit dem pH 3 aufgezeichnet. Diese Ergebnisse weichen von den elektrochemischen Messungen und von der optischen Beurteilung ab, da bei den Messungen im fluoridierten Elektrolyt pH 4 deutlich negativere Potentialwerte und höhere Korrosionsstromwerte aufgezeichnet wurden.

Vergleicht man nun den Massenverlust mit und ohne Bürsten ergibt sich, dass das Bürsten in Kombination mit niedrigen pH-Werten und der Anwesenheit von Fluorid-Ionen selbst nicht die Hauptverantwortung für den Titanverlust trägt, wie schon von Lindholm und Ardlin (2007) feststellten.

Es ist die Anwesenheit von Fluorid-Ionen, die eine maßgebliche Rolle bei Korrosionsprozessen spielen.

Die Berechnung des Massenverlustes mit Hilfe der Faradayschen Gesetze führte zu keinen verwendbaren Ergebnissen, da die Werte sich nicht mit den gemessenen Werten deckten.

## 6 Klinische Relevanz

Überprüfung der Arbeitshypothesen:

- Die Anwesenheit von Fluorid-Ionen führt zu einer Veränderung der Oxidschicht. Dies konnte mit Hilfe der elektrochemischen Tests, dem in Lösung gegangenen Titan und der optischen Betrachtung bestätigt werden. Die Einlagerung von  $\text{Na}^+$  sowie  $\text{F}^-$  in die Oxidschicht konnte mittels EDX-Analyse nicht nachgewiesen werden.
- Bei niedrigen pH-Werten führt die Fluoridexposition zur Abnahme der Korrosionsbeständigkeit. Bei den pH-Werten 3 und 4 wurden die negativsten Potentiale sowie die höchsten Stromdichtewerte aufgezeichnet. Der analysierte Massenverlust sowie die optische Betrachtung unterstreichen diese Ergebnisse. Gelöstes Titan wurde jedoch auch in neutralem Elektrolyten gefunden, was darauf hinweist, dass die Oxidschicht auch in neutralen Lösungen von Fluorid-Ionen angegriffen wird.
- Durch das Bürsten wird die Oxidschicht beeinträchtigt oder entfernt. Diese bildet sich innerhalb von Sekunden neu aus, siehe 4.2.1.
- In saurem Elektrolyten kommt es auch zur Neubildung der Titanoxidschicht.

Die Ergebnisse zeigen, dass es besonders in sauren Lösungen zur Beeinträchtigung der Korrosionsbeständigkeit von Titan durch Fluorid-Ionen kommt. Bei einer Exposition über 6 Stunden führte dies zur Flächenkorrosion an den Titanoberflächen.

Doch auch in neutralen Lösungen führt die Anwesenheit von 1400 ppm  $\text{F}^-$  zu einer Lösung des Titans. Dies ist allerdings in Relation zu sehen, da es nach Fluoridexposition im Mund schnell zur Verdünnung der Konzentration durch den Speichel kommt.

Der Einfluss des Bürstens führt zur Auflösung der Passivschicht während des Bürstvorgangs, nach der Interruption bildet sich diese wieder neu aus. Auch in sauren, fluoridhaltigen Lösungen wird diese Neubildung beobachtet.

Das Bürsten allein führt nicht zu andauernden Korrosionsprozessen an der Oberfläche des Titans, der Hauptgrund für die Beeinträchtigung der Korrosionsbeständigkeit von Titan ist die Anwesenheit von Fluorid-Ionen.

Zwar haben freigesetzte Titan-Ionen die Tendenz, an der Grenzzone Implantat/Gewebe zu verbleiben und den Organismus nicht zu beeinflussen, jedoch führt die Ionenfreisetzung zu einem erhöhten Risiko der Beeinträchtigung der mechanischen Stabilität des Materials.

Außerdem begünstigt die dadurch entstandene Aufrauung der Oberfläche die vermehrte Plaqueablagerung. Da Titan ein biotolerabler Werkstoff ist, ist ein ungestörtes Wachstum der Bakterien möglich. Dies führt wiederum zu beschleunigten Korrosionsvorgängen unterhalb dieser Schichten, da sich Titan in sauerstoffarmen Bereichen unedel verhält (Hösch und Strietzel 1994, Strietzel 1994).

#### 6.1 Empfehlung für die Klinik

- Zahnlose Patienten, die mit Implantaten versorgt wurden, sollten für die tägliche Reinigung der Suprakonstruktionen keine fluoridhaltigen Zahnpasten verwenden.
- Implantatpatienten mit Restbezahnung sollten bei fluoridhaltigen Pflegeprodukten auf einen neutralen pH-Wert dieser Produkte achten.
- Auf das Auftragen oder sogar Aufbürsten von fluoridhaltigen Prophylaxe-Produkten muss im Bereich des Implantats verzichtet werden.
- Nach dem Verzehr saurer Speisen oder Getränke sollte einige Zeit auf das Zähneputzen verzichtet werden.

## 7 Zusammenfassung

### **Einleitung:**

In dieser Arbeit wird der Einfluss des Bürstens in Kombination mit verändertem pH-Wert sowie der Anwesenheit von Fluorid-Ionen auf die galvanische Kopplung von Titan zu Titan untersucht. Ein besonderes Augenmerk liegt auf der Reaktionskinetik während und nach dem Bürsten.

### **Material und Methode:**

Die elektrochemischen Messungen wurden mit Hilfe eines Potentiostats/Galvanostats in zwei Messzellen mit einem Drei-Elektroden-System durchgeführt. In Messzelle 1 befand sich zur Simulation eines Implantats im Knochen eine Titanprobe in 0,9 % NaCl-Lösung sowie ein Grafitstab. In der anderen Zelle befand sich eine weitere Titanprobe in variierender Elektrolyt-Lösung, die das Abutment in der Mundhöhle nachahmte. Des Weiteren befanden sich dort ein Grafitstab und eine Referenzelektrode. Diese Elektrolyt-Lösung wurde in ganzzahligen Schritten bis auf einen pH-Wert von 2 mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  abgesäuert, außerdem wurden Fluorid-Ionen von 1400 ppm  $\text{F}^-$  hinzugefügt.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die Titanprobe in Zelle 2 zusätzlich gebürstet. Die galvanische Kopplung der Zellen erfolgte über die Verbindung der Grafitstäbe.

Stromdichte sowie Potential wurden gemessen. Die Titanproben wurden optisch auf Korrosionsanzeichen untersucht und der Massenverlust mittels Spektrometer (ICP-OES) bestimmt.

### **Ergebnisse:**

Die Untersuchungen zeigen, dass die Verwendung von Fluorid-Ionen zur Korrosion von Titan führt, vor allem bei pH-Werten von 3 - 4. Das zusätzliche

Bürsten der Proben führt dazu, dass bei einem pH-Wert von 4 zur Flächenkorrosion auch Lochfraßkorrosion hinzukommt.

Es wurde außerdem beobachtet, dass sich die durch das Bürsten zerstörte Oxidschicht innerhalb kürzester Zeit neu ausbildet.

### **Schlussfolgerung:**

Das Bürsten allein führt nicht zur Korrosion, Fluorid-Ionen üben einen weitaus größeren Einfluss auf das Korrosionsverhalten von Titan aus.

**8 Literaturverzeichnis**

- 1) Agarwal A, Tyagi A, Ahuja A, Kumar N, De N, Bhutani H (2014) Corrosion aspect of dental implants-An overview and literature review. Open Journal of Stomatology, Volume 4, Issue 2: 56-60.
- 2) Angeles-Chavez C, Toledo-Antonio J, Cortes-Jacome M (2012) Chemical Quantification of Mo-S, W-Si and Ti-V by Energy Dispersive: 119-136, Sharma S, X-Ray Spectroscopy, InTech, Croatia.
- 3) Arslan H, Çelikkan H, Örnek N, Ozan O, Ersoy E, Aksu L (2008) Galvanic corrosion of titanium-based dental implant materials. Journal of Applied Electrochemistry, Volume 38, Issue 6: 853-859.
- 4) Bergmann W (2008) Werkstofftechnik: 203-238, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München.
- 5) Bizhang M, Schmidt I, Chun YHP, Arnold W, Zimmer S (2017) Toothbrush abrasivity in a long-term simulation on human dentin depends on brushing mode and bristle arrangement [online]. PLOS ONE, Volume 12, Issue 2  
DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0172060>.  
[Zugriff 7.2.2020]
- 6) Coca-Cola-Deutschland [online].  
<https://www.coca-cola-deutschland.de/content/dam/one/de/documents/produktinformationen/Lebensmittel-Zusatzstoffe.pdf>  
[Zugriff 12.08.2020]
- 7) Cotton J (1960) Anodische Passivierung von Titan. Werkstoffe und Korrosion, Volume 11, Issue 3: 152-155.
- 8) Fais LM, Fernandes-Filho RB, Pereira-da-Silva MA, Vaz LG, Adabo G (2012) Titanium surface topography after brushing with fluoride and fluoride-free toothpaste simulating 10 years of use. Journal of dentistry, Volume 40, Issue 4: 265-275.
- 9) Faverani LP, Barao V AR, Ramalho-Ferreira G, Ferreira MB, Garcia-Junior IR, Assuncao WG (2014) Effect of bleaching agents and soft drink on titanium surface topography. J Biomed Mater B, Volume 102, Issue 1: 22–30.

- 10) Fernandez Lorenzo de Mele M und Cortizo M (2000) Electrochemical behaviour of titanium in Fluoride-containing saliva. *Journal of Applied Electrochemistry*, Volume 30, Issue 1: 95-100.
- 11) Foitzik J und Foitzik C (2016) Krank durch Zahnersatz - Ursachen von Misserfolgen von implantat-prothetischen Rehabilitationen. *ZWR-Das Deutsche Zahnärzteblatt*, Volume 125, Issue 12: 598-602.
- 12) Gängler P (2005) *Konservierende Zahnheilkunde und Parodontologie*: 349-373, Thieme Verlag, Stuttgart.
- 13) GABA [online].  
[http://www.gaba.ch/de\\_CH/576/elmex-gelée.htm?Brand=elmex&Subnav=&Product=17861](http://www.gaba.ch/de_CH/576/elmex-gelée.htm?Brand=elmex&Subnav=&Product=17861)  
[Zugriff 12.10.2016]
- 14) Geis-Gerstorfer J, Weber H, Sauer KH (1989) In Vitro Substance Loss Due to Galvanic Corrosion in Ti Implanat/Ni-Cr Supraconstruction System. *The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, Volume 4, Issue 2: 119-123.
- 15) Gente M, Dati J, Günter P, Pruß S, Rickmeyer S, Vittur S (2008) In-vitro-Korrosionsstrommessung zwischen Titanimplantaten und Aufbauten aus Titan, Gold- und Kobaldchrom-Legierungen. *Das Deutsche Zahnärzteblatt*, Volume 117, Issue 10: 484-490.
- 16) Ha SW (2009) *Biokompatible Metalle*: 191-215, Wintermantel E und Ha SW, *Medizintechnik Life Science Engineering*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg.
- 17) Heipmann C (2012) *Beurteilung der im Gebrauch auftretenden Verschleißerscheinungen elektrischer Erwachsenen- Zahnbürsten mit Hilfe eines selbst entwickelten Prüfstandes*. Medizinische Dissertationsschrift, Universität Tübingen
- 18) Hossain A, Okawa S, Miyakawa O (2006) Effect of toothbrushing on titanium surface: An approach to understanding surface properties of brushed titanium. *Dental Materials*, Volume 22, Issue 4: 346-352.
- 19) Huang HH und Lee TH (2005) Electrochemical impedance spectroscopy study of Ti-6Al-4V alloy in artificial saliva with fluoride and/or bovine albumin. *Dental Materials*, Volume 21, Issue 8: 749-755.

- 20) Hösch A und Strietzel R (1994a) Der Einfluss von organischen Säuren auf das Korrosionsverhalten von Titan. ZWR, Volume 103, Issue 3: 169-170.
- 21) Hösch A und Strietzel R (1994b) Korrosion von Titan in thiocyanat-, chlorid- und fluoridhaltigen künstlichen Speicheln. Dtsch Zahnärztl Z, Volume 49, Issue 8: 767-769.
- 22) Johansson AK, Lingström P, Birkhed B (2007) Effect of soft drinks on proximal plaque pH at normal and low salivary secretion rates. Acta Odontologica Scandinavica, Volume 65, Issue 6: 352-356.
- 23) Joska L und Fojt J (2010) Corrosion behaviour of titanium after short-term exposure to an acidic environment containing fluoride ions. J Mater Sci: Mater Med, Volume 21, Issue 2: 481–488.
- 24) Kappert HF (1994) Titan als Werkstoff für die zahnärztliche Prothetik und Implantologie. Dtsch Zahnärztliche Z, Volume 49, Issue 8: 573-583.
- 25) Kassenzahnärztliche Bundesvereinigung [online]. <http://www.kzbv.de/48-implantat-aufbau-700.media.b9866305f68582bcd85cc295ee845d59.jpg> [Zugriff 20.02.2017]
- 26) Lapria Faria A, de Vito Bordin AR, Pedrazzi V, Silveira Rodrigues RC, Faria Ribeiro R (2012) Effect of whitening toothpaste on titanium and titanium alloy surfaces. Dental Materials, Volume 26, Issue 6: 498-504.
- 27) Lehmann K, Hellwig E, Wenz HJ (2010) Aufbau der Zähne und der Zahnreihen: 15-71, Erkrankungen der Zahnhartsubstanzen: 101-111, Zahnärztliche Propädeutik, Deutscher Zahnärzte Verlag, Köln.
- 28) Licausi MP, Igual Munoz A, Amigo Borrás V, Espallargas N (2015) Tribocorrosion Mechanismus of Ti6Al4V in Artificial Saliva by Zero-Resistance Ammetry (ZRA) Technique [online]. J Bio Tribo Corros, Volume 8, Issue 1  
DOI: 10.1007/s40735-015-0008-x.  
[Zugriff 21.01 2020]
- 29) Lindholm-Sethson B und Ardlin B (2007) Effects of pH and fluoride concentration on the corrosion of titanium. Journal of Biomedical Materials Research, Volume 86A, Issue 1: 149-159.

- 30) Lingstrom P, Imfeld T, Birkhed D (1993) Comparison of Three Different Methods for Measurement of Plaque-pH in Humans after Consumption of Soft Bread and Potato Chips. *Dent Res*, Volume 72, Issue 5: 865-870.
- 31) Li Y und Wong C (2010) Cytotoxicity of Titanium and Titanium Alloying Elements. *Journal of Dental Research*, Volume 89, Issue 5: 493-497.
- 32) Lubberich AC (1997) *Kombinationsprothetik mit Titan: 195-230*, Wirz J und Bischoff H, *Titan in der Zahnmedizin*, Quintessenz Verlag-GmbH, Berlin.
- 33) Marxkors R, Meiners H, Geis-Gerstorfer J (2008) *Taschenbuch der Zahnärztlichen Werkstoffkunde: 269-289*, Deutscher Zahnärzte Verlag, Köln.
- 34) Masatoshi S, Hiroomi M, Tatsuya K, Hideaki T (2009) Effect of Potential, Temperature, and Fluoride Ions on the Repassivation Kinetics of Titanium in Phosphate Buffered Saline Solution with the Photon Rupture Method [online]. *Laser Chemistry*, Volume 2009 DOI: 10.1155/2009/436065. [Zugriff 21.01 2020]
- 35) McCracken GI, Janssen J, Swan M, Stehen N, de Jager M, Heasman PA (2003) Effect of brushing force and time on plaque removal using a powered toothbrush. *Journal of Clinical Periodontology*, Volume 30, Issue 5: 409-413.
- 36) MetalorDental Galvanische Korrosion von Dentallegierungen [online]. <https://www.yumpu.com/de/document/view/38152385/galvanische-korrosion-von-dentallegierungen/3> [Zugriff 21.01.2018]
- 37) Mine Y und Makihira S (2010) Impact of titanium ions on osteoblast-, osteoclast- and gingivalepithelial-like cells. *Journal of Prostodontic Reserch*, Volume 54, Issue 1: 1-6.
- 38) Molina C, Nogues LI, Martinez-Gomis J, Peraire M, Salsench J, Sevilla P, Gil FJ (2008) Dental casting alloys behaviour during power toothbrushing with toothpastes with various abrasivities. Part II: corrosion and ion release. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Volume 19, Issue 9: 3015-3019.

- 39) Nakagawa M, Matsuya S, Shiraishi T, Ohta M (1999) Effect of Fluoride Concentration and pH on Corrosion Behavior of Titanium for Dental Use. *J Dent Res*, Volume 78, Issue 9: 1568-1572.
- 40) Newesely H (1983) Dental-Implantate und ihre Werkstoffe. *Die Naturwissenschaften*, Volume 70, Issue 7: 324-331.
- 41) Niedermeier W (2015) Orale Galvanismus- Ursachen und Folgen. *ZWR-Das Deutsche Zahnärzteblatt*, Volume 124, Issue 12: 578-584.
- 42) Noguès L, Martínez-Gomis J, Molina C, Peraire M, Salsench J, Sevilla P, Gil FJ (2008) Dental casting alloys behaviour during power toothbrushing with toothpastes with various abrasivities. Part I: wear behavior. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Volume 19, Issue 9: 3041–3048.
- 43) Noguti J, de Oliveira F, Correa Peres R, Muniz Renno AC, Araki Ribeiro D (2012) The role of fluoride on the process of titanium corrosion in oral cavity. *Biomaterials*, Volume 25, Issue 5: 859-862.
- 44) Parenti SI, Guicciardi S, Melandri C, Sprio S, Lafratta E, Tampieri A, Bonetti GA (2012) Effect of soft drinks on the physical and chemical features of nickel-titanium-based orthodontic wires. *Acta Odontologica Scandinavica*, Volume 70, Issue 1: 49-55.
- 45) Päßler K (1997) Titan in der Zahnmedizin: 41-62, Wirz J und Bischoff H, *Titan in der Zahnmedizin*, Quintessenz Verlag-GmbH, Berlin.
- 46) Rau G und Ströbel R (2004) *Die Metalle in der Zahntechnik*: 128-138, Verlag neuer Mercur GmbH, Nürnberg.
- 47) Reclaru L und Meyer JM (1998) Effects of fluorides on titanium and other dental alloys in dentistry. *Biomaterials*, Volume 19, Issue 1-3: 85-92.
- 48) Robin A, Rosa J, Sandim H (2001) Corrosion behaviour of Ti-4Al-V alloy in nitric, phosphoric and sulfuric acid solutions at room temperature. *Journal of Applied Electrochemistry*, Volume 31, Issue 4: 455-460.
- 49) Robin A und Meirelis JP (2007) Influence of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium in artificial saliva. *Materials and Corrosion*, Volume 58, Issue 3: 173-180.

- 50) Roos EH und Donly KJ (2002) In vivo dental plaque pH variation with regular and diet soft drinks. *Pediatric Dentistry*, Volume 24, Issue 2: 350-353.
- 51) Roos EH und Maile K (2015) Eisenwerkstoffe: 137-218, *Werkstoffkunde für Ingenieure*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg.
- 52) Sawada T, Schille C, Almadani A, Geis-Gerstorfer J (2017) Fretting Corrosion Behavior of Experimental Ti-20Cr Compared to Titanium. *Materials*, Volume 10, Issue 2: 194.
- 53) Schmidt R (1999) *Werkstoffverhalten in biologischen Systemen*: 57-131, Springer Verlag, Berlin.
- 54) Schubert F (2002) Prophylaxemaßnahmen planen und durchführen: 347-413, *Zahnmedizinische Assistenz*, Librome, Krefeld.
- 55) Souza JC, Barbosa, SL, Ariza EA, Henriques M (2015) How do titanium and Ti6Al4V corrode in fluoridated mediums as found in the oral cavity? An in vitro study. *Materials Science and Engineering C*, Volume 47: 384–393.
- 56) Stafford G und Moffat T (1995) Electrochemistry of Titanium in Molten  $2\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ . *The Electrochemical Society*, Volume 142, Issue 10: 3288-3296.
- 57) Steinemann S (1997) Titan als Werkstoff der Chirurgie und Zahnmedizin: 17-39, Wirz J und Bischoff H, *Titan in der Zahnmedizin*, Quintessenz Verlag-GmbH, Berlin.
- 58) Strietzel R (1994) Einfluß von fluoridhaltigen Zahnpasten auf Titanoberflächen. *ZWR*, Volume 104, Issue 2: 82-84.
- 59) Strietzel R (2005) *Die Werkstoffkunde der Metall-Keramik-Systeme*: 47-64, Verlag Neuer Merkur, München.
- 60) Strietzel R (2015) Doppelt hält besser. *dental dialogue*, Volume 15, Issue 6: 30-36.
- 61) Stümke M und Kappert HF (2008) Korrosion: 37-82, Kappert HF und Eichner K, *Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung Bd. 2: Werkstoffe unter klinischen Aspekten*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.

- 62) Taher N und Al Jabab A (2003) Galvanic corrosion behavior of implant suprastructure dental alloys. *Dental Materials*, Volume 19, Issue 1: 54-59.
- 63) Tatevossian A (1990) Fluoride in Dental Plaque and its Effects. *J Dent Res*, Volume 69, Issue 2: 645-652.
- 64) Toniollo MB, Galo R, Macedo AP, Rodrigues R, Ribeiro R, Mattos M (2012) Effect of Fluoride Sodium Mouthwash Solution on cpTi: Evaluation of Physicochemical Properties. *Braz Dent J*, Volume 23, Issue 5: 496-501.
- 65) Van der Weijden GA, Timmerman MF, Nijboer A, Lie MA, Van der Velde U (1993) A comparative study of electric toothbrushes for the effectiveness of plaque removal in relation to toothbrushing duration. *J.Clin Periodontol*, Volume 20, Issue 7: 476-481.
- 66) Van der Weijden GA, Timmerman MF, Danser MM, Van der Velden U (1998) Relationship between the plaque removal efficacy of a manual toothbrush and brushing force. *Journal of clinical periodontology*, Volume 25, Issue 5: 413-416.
- 67) Wataha JC, Lockwood PE, Mettenburg D, Bouillaguet S (2003) Toothbrushing causes elemental release from dental casting alloys over extended intervals. *Journal of Biomedical Materials Research, B: Applied Biomaterials*, Volume 65B, Issue 1: 180-185.
- 68) Wataha JC, Lockwood PE, Noda M, Nelson SK, Mettenburg DJ (2002) Effect of toothbrushing on the toxicity of casting alloys. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, Volume 87, Issue 1: 94-98.
- 69) Wataha JC und Schmalz G (2005) *Dentallegierungen: 212-239*, Schmalz G und Arenholt-Bindslev D, *Biokompatibilität zahnärztlicher Werkstoffe*, Elsevier Science, München.
- 70) Watzek G, Fürhauser R, Mailath-Pokorny G (2009) *Zahnärztliche Implantate: 227-274*, Schwenzer N und Ehrenfeld M, *Zahnärztliche Chirurgie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- 71) Yttrhus RH und Lang H (2017) Titanfreisetzung, klinische Relevanz? *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift*, Volume 72, Issue 5: 368-369.
- 72) Zhou ZR und Zheng J (2006) Oral tribology. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, Volume 220, Issue 8: 739-754.

- 73) Zitter H und Schaschl-Outsch D (1981) Schadensfälle an chirurgischen Implantaten und deren Ursachen. Werkstoffe und Korrosion, Volume 32, Issue 8: 324-331.
- 74) Zitter H (1988) Korrosionsverhalten und Biokompatibilität von Titanlegierungen für Implantate. Materials and Corrosion, Volume 39, Issue 12: 561-622.
- 75) Zwicker U (1974) Titan und Titanlegierungen: 60-101, Springer Verlag, Erlangen.

## **9 Erklärung zum Eigenanteil**

Hiermit erkläre ich, Julia Becker, dass ich die vorliegende Dissertationsschrift „In-vitro-Studie zur galvanischen Korrosion von Titan in Abhängigkeit des pH-Wertes, der Fluoridkonzentration sowie dem Einfluss des Bürstens“ selbständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel genutzt habe. Die Arbeit wurde ohne die (unzulässige) Hilfe Dritter angefertigt.

Alle wörtlich oder inhaltlich verwendeten Stellen wurden als solche kenntlich gemacht.

Köln, den 26.08.2020

Julia Becker

## 10 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz besonders bei Herrn Prof. Dr. J. Geis-Gerstorfer für die freundliche Überlassung des Dissertationsthemas und die Ermöglichung, Räumlichkeiten, Geräte und Materialien der Abteilung zu nutzen sowie für die verlässliche Unterstützung durch Anregungen und konstruktiver Kritik.

Darüber hinaus möchte ich mich bei Frau C. Schille für die stete Betreuung bedanken. Sie war mir eine kompetente Ansprechpartnerin und stand mir während der gesamten Arbeit mit ihren Erfahrungen tatkräftig zur Seite.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn E. Schweizer für die analytische Auswertung mittels ICP-OES sowie für die Unterstützung der Berechnungen bedanken. Herrn Spintzyk danke ich für Tipps und Tricks im Laboralltag.

Mein Dank gilt außerdem allen Mitarbeitern der Sektion „Medizinische Werkstoffkunde und Technologie“ des UKT, die mich alle sehr freundlich aufgenommen haben.

Vielen Dank auch an meinen „Lieblingschef“ Dr. W. Paulssen, der mich ermutigte, diesen Lebensweg einzuschlagen.

Ich danke meiner Familie für ihre uneingeschränkte großzügige und liebevolle Unterstützung auf meinem Weg.

Und nicht zuletzt meinem Mann, der mir Mut zugesprochen und stets den Rücken freigehalten hat.