

**Einfluss von Fluorid-Ionen auf die Dynamik der
galvanischen Korrosion im System
Titan-Implantat / Abutment / Suprakonstruktion
(Titan / Titan und Titan / Co-Cr-Mo-Legierung)**

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

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

vorgelegt von

Herbst, Julia Friederike Jutta

2015

Dekan: Professor Dr. I. B. Autenrieth

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

2. Berichterstatter: Professor Dr. Dr. M. Kimmel

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	7
1 Einleitung	10
1.1 Technischer Aufbau des Implantatsystems	11
1.2 Korrosionsformen	12
1.3 Korrosion in der Zahnmedizin	13
1.4 Kobalt-Chrom-Molybdän-Legierung.....	14
1.5 Titan	15
1.6 Fluoride in der Zahnmedizin	17
2 Zielsetzung der Arbeit	20
3 Material und Methoden	22
3.1 Verwendete Legierungen.....	22
3.2 Prüfkörperherstellung	23
3.3 Lösungen.....	25
3.3.1 Elektrolytlösung.....	25
3.3.2 Fluoridlösungen	26
3.4 Versuchsaufbau.....	27
3.5 Messmethode: Elektrochemische Rauschmessungen	30
3.6 Auswertung der Messkurven	30
3.7 Vorversuche: Rahmenbedingungen der Messungen.....	31
3.7.1 Anzahl der Fluoridzugaben	31
3.7.2 Zeitpunkt der Fluoridzugabe	32
3.7.3 Dauer der Messung.....	33
3.7.4 Temperatur	34
3.7.5 Statistik	35
3.8 Hauptuntersuchungen: Messkonstellationen.....	35
3.9 Optische Bewertung	36
3.9.1 Makroskopische Bewertung	36
3.9.2 Lichtmikroskop	36

3.10	Analyse des Massenverlustes	37
3.10.1	Faradaysche Gesetze [62]	37
3.10.2	Analytik des Elektrolyts	38
3.11	Statistische Auswertung	39
3.11.1	Grundlagen [62]	39
3.11.2	T-Test [87].....	40
4	Ergebnisse	40
4.1	ECN-Messungen	42
4.1.1	Stromdichte/Zeit-Kurven der ECN-Messungen	43
4.1.1.1	CoCrMo-Legierung: i/t-Kurven.....	43
4.1.1.2	Titan-Legierung: i/t-Kurven	44
4.1.2	Amplitudenverteilung der ECN-Messungen	49
4.1.2.1	CoCrMo-Legierung: Amplitudenverteilung.....	50
4.1.2.2	Titan-Legierung: Amplitudenverteilung	50
4.1.3	Flächenladungsdichte der ECN-Messungen.....	55
4.1.3.1	CoCrMo-Legierung: Flächenladungsdichte	56
4.1.3.2	Titan-Legierung: Flächenladungsdichte	56
4.1.4	Bestimmung des Massenverlusts	58
4.1.4.1	Spektrometrische Analyse des Elektrolyten	58
4.1.4.2	Faradaysche Gesetze	58
4.2	EPN-Messungen	59
4.2.1	CoCrMo-Legierung: E/t-Kurven.....	60
4.2.2	Titan-Legierung: E/t-Kurven	63
4.3	Optische Betrachtung	70
4.3.1	Makroskopische Betrachtung	70
4.3.1.1	CoCrMo-Legierung: Makroskopische Betrachtung.....	70
4.3.1.2	Titan-Legierung: Makroskopische Betrachtung	70
4.3.2	Mikroskopische Betrachtung	72
4.3.2.1	CoCrMo-Legierung: Mikroskopische Betrachtung	72
4.3.2.2	Titan-Legierung: Mikroskopische Betrachtung	73

5	Diskussion der Untersuchungsmethoden.....	76
5.1	EN-Messungen.....	76
5.2	Optische Betrachtung	79
5.3	Massenverlustbestimmung	79
5.3.1	Massenverlustbestimmung aus der Flächenladungsdichte.....	79
5.3.2	Massenverlustbestimmung mittels Spektrometeranalyse	81
5.4	Geräte und verwendete Materialien.....	81
6	Diskussion der Ergebnisse.....	82
6.1	CoCrMo-Legierung	82
6.1.1	Diskussion der elektrochemischen Rauschmessungen	82
6.1.2	Diskussion der optischen Betrachtung.....	84
6.1.3	Diskussion des Massenverlusts	84
6.1.4	Fluorid Auswirkungen auf die Korrosionsbeständigkeit	85
6.2	Titan-Legierung	85
6.2.1	Diskussion der elektrochemischen Rauschmessungen	85
6.2.1.1	Elektrochemische Rauschmessungen im neutralen Milieu.....	86
6.2.1.2	Elektrochemische Rauschmessungen im sauren Milieu (a-Messungen)	89
6.2.1.3	Elektrochemische Rauschmessungen im sauren Milieu (b-Messungen)	91
6.2.1.4	Diskussion der Unterteilung in a- und b-Messungen ..	93
6.2.2	Diskussion der optischen Betrachtung.....	95
6.2.3	Diskussion des Massenverlusts	96
6.2.4	Fluorid Auswirkungen auf die Korrosionsbeständigkeit	97
7	Klinische Relevanz.....	98
7.1	Überprüfung der Arbeitshypothesen.....	98
7.2	Empfehlungen für die Praxis.....	99
8	Zusammenfassung	101

9	Literaturverzeichnis	102
10	Anhang.....	109
	A ECN-Messkurven	109
	B ECN-Messpunkte	114
	C EPN-Messkurven.....	121
	D EPN-Messpunkte.....	126
11	Erklärung zum Eigenanteil	132
12	Danksagung.....	133
13	Curriculum Vitae	134

Abkürzungsverzeichnis

*	auf jeweilige Baseline bezogene effektive Stromdichte-/ Potentialwerte
°C	Grad Celsius
µm	Mikrometer
A	Ampere
Abb.	Abbildung
C	Coulomb
cm	Centimeter
CoCrMo	Kobalt-Chrom-Molybdän-Wolfram
CoCrMo (neutral)	CoCrMo-Probe in neutraler NaCl-Lösung als Abutment in neutraler Situation
CoCrMo (sauer)	CoCrMo-Probe in abgesäuerter NaCl-Lösung (pH 3) als Abutment in saurer Situation
E	Potential in Bezug auf Silber/Silberchloridelektrode
ECN-Messungen	elektrochemische Stromrauschmessungen (engl. electrochemical current noise)
EN	elektrochemisches Rauschen (engl. electrochemical noise)
EPN-Messungen	elektrochemische Potentialmessungen (engl. electrochemical potential noise)
g	Gramm
GPa	Gigapascal
h	Stunde
i	flächenbezogene Stromdichte
K	Kelvin
Kap.	Kapitel
l	Liter
mC	Millicoulomb
mg	Milligramm
mm	Millimeter
MPa	Megapascal
n	Anzahl der durchgeführten Versuche

NaCl-Lösung	0,9 % physiologische Kochsalzlösung
NaF	Natriumfluorid
NEM-Legierung	Nicht-Edelmetall-Legierung
nm	Nanometer
p	Wahrscheinlichkeit
s	Sekunde
σ	Flächenladungsdichte
SD	Standardabweichung
t	Zeit
Tab.	Tabelle
Ti	Titan
Ti (neutral)	Ti-Probe in neutraler NaCl-Lösung als Abutment in neutraler Situation
Ti (sauer)	Ti-Probe in abgesäuerter NaCl-Lösung (pH 3) als Abutment in saurer Situation
V	Volt
z	Ladungszahl
ZRA Modus	Null-Amperemetermodus des Potentiostaten / Galvanostaten (engl. zero resistance amperemeter)
ZZMK	Zentrum für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde

Punkte der i/t -Kurven

Z_i	Stromdichtewert zum Zeitpunkt der Fluoridzugabe ($t = 60$ min)
$1.P_i$	Stromdichtewert am lokalen Minimum nach Fluoridzugabe
$2.P_i$	Stromdichtewert zum Zeitpunkt, ab dem es zum Abfall der Stromdichte kommt
$3.P_i$	Stromdichtewert am globalen Minimum der Stromdichte
S_i	Stromdichtewert am Schluss der Messung

Punkte der E/t -Kurven

Z_E	Potentialwert zum Zeitpunkt der Fluoridzugabe ($t = 60$ min)
$1.P_E$	Punkt am ersten lokalen Minimum des Potentials nach Fluoridzugabe
$2.P_E$	Punkt, auf den das Potential nach Fluoridzugabe wieder ansteigt
$3.P_E$	Wert am zweiten lokalen Minimum des Potentials nach Fluoridzugabe
$4.P_E$	Zeitpunkt, zu dem das Potential einen Wert von $-0,720$ mV unterschreitet
$5.P_E$	Punkt am globalen Minimum des Potentials
S_E	Potentialwert am Schluss der Messung

1 Einleitung

Das Problem des Zahnverlustes ist alt und weit verbreitet. Zahnverlust kann aufgrund von Krankheiten oder Traumata auftreten. In der täglichen Praxis wird in diesem Zusammenhang immer häufiger der Wunsch nach einer Alternative zum konventionellen Zahnersatz geäußert. Und längst schon bieten die modernen dentalen Implantate für den Patienten einen hohen Trage- und Pflegekomfort bei gleichzeitig hochwertiger Wiederherstellung der Funktionstüchtigkeit und Ästhetik.

Die Idee, fehlende Zähne durch Implantate zu ersetzen, ist schon alt. Historische Untersuchungen zeigen, dass bereits die amerikanischen Ureinwohner vor Kolumbus erste Implantationen durchführten [6, 12]. Allerdings sorgte erst Dr. Per-Ingvar Brånemark durch die Entdeckung der Osteointegrationsfähigkeit von Titan in den 50 / 60er-Jahren des 20. Jahrhunderts dafür, dass die heutige weltweite Erfolgsgeschichte der Implantation möglich wurde [15, 79, 93]. Titan ist dabei bis heute das meist verwendete Implantatmaterial [75, 76, 93].

Statistiken der American Association of Oral and Maxillofacial Surgeons zeigen, dass pro Jahr in Amerika 100.000 – 300.000 dentale Implantate gesetzt werden [29]. Das entspricht annähernd der Anzahl der pro Jahr in Amerika implantierten künstlichen Hüft- und Knieimplantate [38]. Die dentalen Implantate sind also auf dem Vormarsch. Dieser Trend lässt sich auch in Europa beobachten [107]. Von 1997 bis 2005 stieg deutschlandweit der Anteil von Implantatträgern in der Gruppe der Erwachsenen von 0,0 % auf 1,4 % und in der Seniorengruppe von 0,7 % auf 2,6 % [73]. Seit Januar 2005 erhalten auch gesetzlich Krankenversicherte durch das befundbezogene Festzuschussystem einen Festzuschuss für eine Implantatversorgung. Das hat zu einer weiteren Zunahme von Implantatversorgungen geführt. Mittlerweile ist jede zwanzigste Zahnersatzneubehandlung eine Implantatkonstruktion [56]. In Ländern wie Norwegen und Schweden, wo die Versorgung mit Implantaten schon länger verbreitet ist, zeigt sich ein konstantes Niveau der Inanspruchnahme von ca. 10 % der

Bevölkerung [8, 80]. Es ist zu vermuten, dass auch Deutschland sich in absehbarer Zeit diesem Niveau annähern wird.

1.1 Technischer Aufbau des Implantatsystems

Dentale Implantate bestehen entweder aus einem einzigen Werkstück oder aus zusammengesetzten Einzelteilen, dem Implantatkörper, dem Abutment und der Suprakonstruktion [9, 54, 93]. Dabei müssen die Elemente nicht notwendigerweise aus dem gleichen Material bestehen. Eine Kombination von verschiedenen Materialien ist möglich. Das mehrteilige Implantatsystem ermöglicht gegenüber dem Einstückimplantat deutlich mehr Variationsmöglichkeiten und hat damit ein viel weit reichenderes klinisches Indikationsspektrum.

Die mechanische Verbindung der verschiedenen Implantatelemente birgt jedoch auch Risiken. So können sich etwa Spalten [52] zwischen den Bauteilen auftun, wenn sich die Verbindung durch die mechanische Belastung lockert. Als Folge daraus kommt es zu gefährlichen Pumpwirkungen, durch die Flüssigkeiten in die Gesamtkonstruktion hinein wirken [17, 25, 106]. Abb. 1 zeigt die typischen Prädilektionsstellen für Spaltbildung an einem mehrteiligen Implantatsystem.

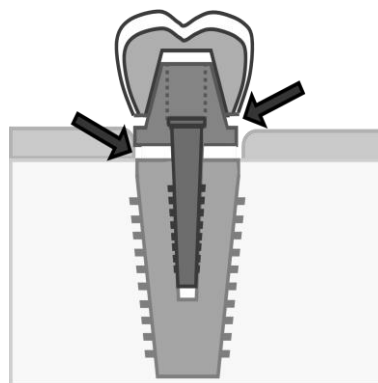


Abb. 1: Prädilektionsstellen für Spaltbildung an einem Implantat mit Suprakonstruktion: Pfeile (Abbildung vereinfacht nach Weber, T. [101])

Die verschiedenen Komponenten (Implantat / Abutment und Suprakonstruktion) stehen aber nicht nur mit der sie umgebenden Lösung in Kontakt, sondern auch untereinander. Aus diesem Grund bedarf die Verwendung unterschiedlicher

Materialien aus werkstoffkundlicher Sicht erhöhter Aufmerksamkeit. Dies gilt insbesondere für die Verwendung metallischer Bestandteile. Alle Voraussetzungen elektrochemischer Korrosion sind dann nämlich gegeben.

Somit ist für den Zahnarzt und den Patienten die Korrosionsbeständigkeit der verwendeten metallischen Komponenten von zentraler Bedeutung. Dabei geht es jedoch nicht nur um die Korrosionsfestigkeit der Metalle an sich. Von besonderem Interesse ist das elektrochemische Verhalten der Legierungen, wenn sie galvanisch gekoppelt werden. Genau das ist die Situation, der das Implantatsystem im Mund ausgesetzt ist. Die galvanische Kopplung unterliegt dort vielfältigen Einflüssen. So ist etwa zu prüfen, wie die regelmäßige Verwendung fluoridhaltiger Prophylaxemittel wie Zahnpasta und Mundspülösungen das System beeinflusst.

Zur Beurteilung der klinischen Relevanz des Einflusses von Fluoridverbindungen auf die galvanische Korrosion im System Titanimplantat / Abutment und Suprakonstruktion ist es daher notwendig, das elektrochemische Verhalten der verwendeten Metalle genauer zu betrachten. An dieser Stelle ist die Werkstoffkunde gefordert.

1.2 Korrosionsformen

Die DIN ISO 8044 [72] beschreibt Korrosion als eine physikalische Wechselwirkung zwischen einem Metall und seiner Umgebung, die zu einer Veränderung der Eigenschaften des Materials führt. Dadurch kann es zu einer erheblichen Beeinträchtigung der Funktion des Metalls, der Umgebung bzw. des gesamten technischen Systems kommen. Je nachdem, wo bzw. wie Korrosion auftritt, unterscheidet man verschiedene Korrosionsarten. Exemplarisch seien hier die gleichmäßige Flächenkorrosion (Oberfläche) und die Lochfraßkorrosion (Tiefe) genannt.

Bei der gleichmäßigen Flächenkorrosion kommt es zum nahezu gleichförmigen Abtrag der Oberfläche. Dieser Vorgang ist berechenbar und wirft im Allgemein-

en keine Probleme auf. Die so entstandene Oxidschicht kann als passivierende Deckschicht wirken, die weitere Korrosion einschränkt oder verhindert [35]. Eine Schädigung dieser Schicht kann bei vielen Metallen durch die Anwesenheit von Halogenen verursacht werden, z.B. bei Stahl durch Chlorid- oder Bromid-Ionen [35] oder bei Titan durch Fluorid-Ionen [83].

Kommt es zu einer solchen örtlichen Zerstörung der Passivierungsschicht, spricht man von Lochfraßkorrosion. Lochfraß beschreibt eine örtliche, nadelstichartige, in die Tiefe gehende Korrosionsform. Sie ist schlecht zu erkennen, da sie nur eine punktuelle Beschädigung der Oberfläche darstellt. Gleichzeitig kann sie sich jedoch tief in das Metall hinein fressen [35].

Alle Korrosionsvorgänge bewirken einen Massenverlust des korrodierenden Metalles. Dabei gelten für den Korrosionsvorgang in der Theorie stets die Faradayschen Gesetze: Die an einer Elektrode abgeschiedene Stoffmenge ist proportional zum geflossenen Strom [55] (siehe Kap. 3.10.1).

1.3 Korrosion in der Zahnmedizin

Im wässrigen Milieu des Mundes spielt besonders die elektrochemische Korrosion eine Rolle. Die Korrosion läuft dabei spontan ab. Durch den Kontakt von Metallen und Speichel bildet sich eine galvanische Zelle [51]. Normalerweise befindet sich dieses System in einem elektrochemischen Gleichgewicht [55]. Allerdings kommt es dabei ständig zu einer stellenweisen De- und Repassivierung der Metalloberfläche. Diese mikroelektrischen Vorgänge sorgen für ein elektrochemisches Rauschen (EN), welches für freie Korrosionsprozesse kennzeichnend ist [84].

Äußere Einflüsse können das gleichmäßige elektrochemische Rauschen beeinflussen und empfindlich stören. So reagiert es beispielsweise auf Veränderungen der Temperatur, der Belüftung (Gradienten der O₂-Konzentration) oder der Zusammensetzung des Elektrolyts [86]. Es kann zur aktiven Korrosion und zum Stromfluss kommen.

Der Stromfluss zwischen den oral verwendeten Metallen kann vielfältige unerwünschte Effekte haben. Einerseits kann es bei den Werkstoffen zu Ermüdungserscheinungen oder gar Materialbruch kommen [21]. Andererseits sind Auswirkungen auf den Trägerorganismus Mensch möglich. So kann etwa der Stromfluss zu spontanen Missempfindungen führen, zu einem kurzen stechenden Schmerzgefühl oder zu einem unangenehmen, metallischen Geschmack [53]. Schlimmstenfalls droht sogar Knochenverlust im direkten Umfeld der entstandenen galvanischen Zelle [34].

Die galvanische Kopplung und damit eine Korrosion der Werkstoffe können aber in der Implantologie nie ganz vermieden werden. Schadensbegrenzung hingegen ist unbedingt wünschenswert und darüber hinaus zunehmend möglich. Dabei setzt man einerseits auf Implantatkonstruktionen, bei denen nur ein Werkstoff, zumeist Titan, Verwendung findet.

Wo dies etwa aus ökonomischen Gründen nicht möglich ist, bevorzugt man andererseits die Verbindung besonders korrosionsbeständiger Legierungen oder gar nicht-metallischer Werkstoffe wie Keramik. Ein Beispiel für korrosionsbeständige Legierungen sind die modernen Nicht-Edelmetall-Legierungen (NEM-Legierungen) wie Kobalt-Chrom-Molybdän-Legierungen, die als Suprastruktur auf Titanimplantaten zum Einsatz kommen.

1.4 Kobalt-Chrom-Molybdän-Legierung

Kobalt, Chrom und Molybdän haben als Legierung seit den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts Einzug in die Medizin und Zahnmedizin gehalten [55]. Obwohl sie weit unter Gold und Platin in der elektrochemischen Spannungsreihe stehen, weisen sie eine sehr hohe Korrosionsbeständigkeit auf [55]. Das klassische Anwendungsgebiet der Kobalt-Chrom-Molybdän-Legierungen (CoCrMo) waren lange Zeit Modellgussarbeiten [55]. Heute haben sie als aufbrennfähige Basislegierungen ein noch breiteres Anwendungsspektrum [7, 19].

In der Regel bestehen die Legierungen zu ca. 65% aus Kobalt, ca. 30% aus Chrom und ca. 5% aus Molybdän [68, 69]. Ihre Korrosionsbeständigkeit verdanken die CoCrMo-Legierungen vor allem ihrem Anteil an Chrom, aber auch an Kobalt. Sie bilden an der Oberfläche eine stabile Oxidschicht und schützen so das darunterliegende Metall vor weiterer Korrosion [94]. Die Oxidschicht besteht aus Cr_2O_3 , $\text{Co-Cr}_2\text{O}_4$ und CoO [85].

Die Legierung weist aufgrund ihrer Zusammensetzung mehrere Phasen auf [55]:

- (1) einen Kobalt-Chrom-Mischkristall
- (2) eine intermetallische CoCrMo-Verbindung
- (3) ggf. noch eine ternäre Phase

Die genaue Zusammensetzung des Materialgefüges hängt dabei von den jeweiligen Herstellungsbedingungen der Legierungen ab. Dennoch bestehen zwischen den Phasen keine großen Potentialunterschiede [42, 41]. Damit reduziert sich die Gefahr eines elektrochemischen Lokalelements.

CoCrMo-Legierungen gelten unter anderem wegen ihrer geringen Korrosionsanfälligkeit als biotolerante Werkstoffe [74]. Ihre Passivierungsschicht ist nicht anfällig gegenüber Einflüssen wie Fluoriden [36, 91]. Die klassischen CoCrMo-Legierungen besitzen neben ihrer hervorragenden Korrosionsbeständigkeit eine hohe elastische Festigkeit, ein hohes Elastizitätsmodul von 200 GPa und eine hohe Zugfestigkeit um 800 MPa [55].

Mit einem Marktanteil von 70% haben diese edelmetallfreien Legierungen in den USA bereits eine sehr hohe Akzeptanz und sind auch in Deutschland in den letzten 20 Jahren in der Zahnmedizin als ökonomisch vorteilhafte Alternative auf dem Vormarsch [33].

1.5 Titan

Titan findet seit Brånemarks Entdeckung nicht mehr nur in der Industrie und der Raumfahrt, sondern auch in der Medizin zahlreiche Anwendungen [14, 64]. In

der Zahnmedizin wurde Titan seit 1968 im Bereich der Implantologie eingesetzt [16, 70]. Das Material kommt durch Verbesserungen des Gussverfahrens [59, 100] und aufgrund ökonomischer Aspekte im Vergleich zu Gold [5] inzwischen auch in Bereichen wie der Kieferorthopädie, der Endodontie und der prothetischen Restaurationen zum Einsatz [63].

Nach DIN ISO 17850 kann Titan je nach Reinigungsverfahren in 4 verschiedenen Reinheitsgraden vorliegen [88]:

Tab. 1: vier Reinheitsgrade von Titan (in %) [105]

Massenanteile	Fe	C	N	H	O	Ti
Grad 1	0,20	0,08	0,05	0,01	0,12	Rest
Grad 2	0,25	0,08	0,05	0,01	0,18	Rest
Grad 3	0,30	0,10	0,05	0,01	0,25	Rest
Grad 4	0,35	0,10	0,05	0,01	0,35	Rest

Die materialspezifischen Eigenschaften von Titan sind denen anderer gängiger Dentallegierungen ähnlich. Die Vickershärte und die Zugfestigkeit liegen im Bereich der CoCr-Legierungen, die Bruchdehnung im Bereich der Nickel-Chrom-Legierungen und das Elastizitätsmodul in der Nähe der Goldlegierungen [88]. Die Werte sind jedoch stark vom jeweiligen Reinheitsgrad abhängig (siehe Tab. 2).

Tab. 2: Materialeigenschaften der vier reinen Titangrade [88]

	Vickershärte (HV)	Bruchdehnung (%)	Zugfestigkeit (MPa)
Grad 1	120	45	350
Grad 2	150	35	470
Grad 3	170	25	560
Grad 4	200	25	640

Titan ist ein sehr reaktionsfreudiges Element. Durch die Reaktion von Luftsauerstoff mit elementarem Titan bildet sich eine außerordentlich widerstandsfähige Titandioxidschicht an der Oberfläche [55, 82]. Diese Schicht wird als

Passivierungsschicht bezeichnet und erreicht innerhalb weniger Millisekunden eine Stärke von einigen nm [63, 64]. So erklärt sich die große Korrosionsbeständigkeit von Titan, die weit über dem Durchschnitt der Metalle liegt [54].

Titan ist zudem biochemisch inert und zeichnet sich damit durch eine hervorragende Biokompatibilität aus. Auch das steht im Zusammenhang mit der Passivierungsschicht und der Tatsache, dass Titan mit den Körperflüssigkeiten statt Titan-Ionen das stabile Titanhydroxid (Ti(OH)_4) bildet. Titanhydroxid kann nicht in den Körper eindringen [54].

Allerdings können bestimmte Einflüsse wie mechanische Belastung unter Sauerstoffmangel, ein niedriger pH-Wert und hohe Fluoridkonzentrationen die Oxidschicht beeinflussen. Das kann zu einer vermehrten Abgabe von Titan-Ionen, also einer stärkeren Korrosion des Materials führen [3, 45, 77]. Besonders im sauren Milieu weist Titan im Zusammenhang mit Fluorid-Ionen ein erhöhtes Korrosionsverhalten auf. So stellten beispielsweise Wikidal und Geis-Gerstorfer bei der unverdünnten Applikation hochkonzentrierter Fluoridgele mit niedrigem pH-Wert stark erhöhte Oberflächenrauigkeiten durch Korrosion fest [102].

1.6 Fluoride in der Zahnmedizin

Seit etwa 100 Jahren beschäftigt sich die Forschung mit den positiven Effekten, die Fluoride auf die orale Gesundheit haben. In der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts traten individualisierte Maßnahmen in den Vordergrund, so etwa die Verwendung fluoridhaltiger Zahncremes oder Mundspüllösungen. Fluoride haben, sofern richtig dosiert, einen positiven, d.h. härtenden Effekt auf die Schmelzoberfläche und können sogar zur Remineralisierung von Initialläsionen beitragen [2, 43]. Überdosierungen können jedoch auch unerwünschte Wirkungen und sogar den Tod zur Folge haben [101]. Weitere Informationen dazu sind der medizinischen Fachliteratur zu entnehmen.

Im Rahmen der Kariesprophylaxe enthalten heute viele Zahnpflegeprodukte Fluoridverbindungen [81]. Der Fluoridgehalt variiert je nach Produkt von Fluoridlacken mit maximal 56.000 mg/l bis hin zu fluoridhaltigen Mundspüllösungen mit 100 mg/l [50]. Eine handelsübliche Zahnpasta enthält 1.450 mg/l Fluoride, Elmex Gelee dagegen 12.500 mg/l. Dabei werden unterschiedliche Fluoridverbindungen verwendet: Natriumfluorid, Natriummonofluoridphosphat, Olafur / Aminfluorid, Kaliumfluorid. Am weitesten verbreitet ist Natriumfluorid. Es ist ein farbloses Salz, das bei allen Temperaturen in Wasser nur mäßig löslich ist. Die zahnmedizinisch relevanten Konzentrationen von NaF liegen jedoch weit unter der Löslichkeitsgrenze (42,2 g/l in Wasser bei 20°C [103]).

Obwohl Prophylaxeprodukte noch viele weitere Inhaltsstoffe enthalten, belegen zahlreiche Studien, dass das elektrochemische Verhalten des Werkstoffes Titan besonders durch die Anwesenheit von Fluorid-Ionen beeinträchtigt wird. Beispiele für Studien sind Tab. 3 zu entnehmen.

Der Großteil dieser Studien beschäftigt sich dabei mit der Situation, dass das Titan sich von Anfang an in fluoridhaltiger Lösung befindet. Die Studien von Reclaru und Meyer [83] und Lindholm-Sethson und Ardlin [67] befassen sich zusätzlich mit der Thematik, wie sich das galvanische Korrosionsverhalten der Legierungen durch eine Fluoridzugabe während der Messung verändert. Damit nähern sie sich der Situation an, die in vivo besteht, denn das Material ist im Mund nicht von Anfang an gegenüber Fluorid-Ionen exponiert, sondern erst im Rahmen der täglichen Zahnpflege. Dabei fällt auf, dass die dynamische Betrachtung des Systems bei Fluoridzugabe ermöglicht, den Korrosionsprozess aktiv mitzuverfolgen und damit Einblicke in die Reaktionskinetik zu gewinnen.

Tab. 3: elektrochemische Studien zum galvanischen Korrosionsverhalten von Titan bei Fluoridexposition [3, 26, 58, 60, 67, 77, 83, 87, 90, 98]; k.A.: keine Angaben; KS: künstlicher Speichel, u.w.: und weitere Legierungen

Autor	Metall	pH-Bereich	Fluoridmengen (mg/l)	T (°C)	Lösung	Korrosion
Kong	Reintitan	k.A.	~50 – ~4.800	22 ± 1	HClO ₄	Ja
Kedici et al.	Reintitan CoCrMo u.w.	4,0 – 6,5	k.A.	37	KS	Ja
Nakagawa et al.	Reintitan	3,0 – 7,0	90,5 – 9.048	37 ± 0,1	KS	Ja
Al-Mayouf et al.	Reintitan Ti6Al4V u.w.	3,0 – 7,0	~500 – ~2.400	37	KS	Ja
de Mele und Cortizo	Reintitan Platin	7,0	800 – 8.000	k.A.	KS	Ja
Robin und Meirelis	Reintitan	2,0 – 7,0	1.000 – 10.000	37 ± 1	KS	Ja
Vitelaru et al.	Ti6Al4V	2,0 – 5,2	1.000	24 ± 1	KS	Ja
Schiff et al.	Ti-Legierung CoCrMo u.w.	4,0 – 5,3	250	37 ± 0,1	KS Elmex Meridol	Nein
Relaru und Meyer	Reintitan CoCrMo u.w.	3,0 – 6,15	1.000	k.A.	KS 0,9 % NaCl	Ja
Lindholm-Sethson und Ardlin	Reintitan	4,0 – 7,0	3.000 – 10.000	k.A.	0,9 % NaCl	Ja

2 Zielsetzung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit analysiert den Einfluss von Fluorid-Ionen auf die Dynamik der galvanischen Korrosion in dem praxisüblichen System aus Titan-Implantat / Abutment / Suprakonstruktion. Dazu soll die galvanische Kopplung von Reintitan mit Reintitan und von Reintitan mit einer CoCrMo-Legierung untersucht werden.

Da ein Echtzeit-Monitoring von Korrosionsprozessen *in vivo* nicht möglich ist, wird in einer galvanischen Zelle das galvanische Korrosionsverhalten der beiden oben genannten Kopplungen simuliert und betrachtet. Um möglichst mundähnliche Verhältnisse zu simulieren, erfolgt eine Fluoridzugabe erst, nachdem sich ein elektrochemisches Gleichgewicht frei einstellen konnte. Dabei liegt das besondere Interesse darauf, ob und wie die Fluorid-Ionen und deren Konzentration das bestehende System beeinflussen.

Folgende Vermutungen lassen sich in diesem Zusammenhang anstellen:

- (1) Durch die Fluoridexposition wird die Oxidschicht des Titans beeinträchtigt. Mit zunehmender Fluoridkonzentration nimmt die Korrosionsbeständigkeit des Titans ab.
- (2) Es kommt nur im sauren Milieu zu einer Reaktion der Passivierungsschicht des Titans auf die Fluoridzugabe. Im neutralen Milieu bleibt die schützende Schicht unangetastet.
- (3) Im Gegensatz zum Titan lässt sich die CoCrMo-Legierung nicht durch die Anwesenheit von Fluorid-Ionen in ihrem Korrosionsverhalten beeinflussen.

Zur Überprüfung dieser Hypothesen wird in der galvanischen Zelle ein Echtzeit-Monitoring des korrosionsbedingten elektrochemischen Rauschens mittels elektrochemischer Strom- und Potentialrauschmessungen (ECN- und EPN-Messungen) durchgeführt. Der Vorteil dieser Messungen liegt darin, dass keine Spannung von außen angelegt wird. So kann die freie Reaktion des Systems

auf die Fluorid-Ionen eingefangen und mittels Stromdichte- und Potentialmessungen sichtbar und nachvollziehbar gemacht werden.

Um weitere Aussagen über den Einfluss von Fluorid-Ionen auf die Korrosionsbeständigkeit der Werkstoffe zu treffen, werden die Proben nach Messungsende optisch bewertet. Zusätzlich wird eine Spektrometeranalyse des Elektrolyts vorgenommen. Aus den in Lösung gegangenen Metall-Ionen der Legierungsbestandteile kann auf den korrosionsbedingten Massenverlust der Proben geschlossen werden.

Ziel der Arbeit ist es, aus den Resultaten Empfehlungen für die Praxis abzuleiten. Zu erwarten sind sowohl Empfehlungen zur Verwendung von Werkstoffen für Implantat und Suprakonstruktion als auch solche für die individuelle Zahnpflege der Implantatpatienten. Während die Frage der Werkstoffe vor allem für den Patienten unter ökonomischen Gesichtspunkten zunehmend an Bedeutung gewinnt und damit auch zum Problem des Implantologen wird, besteht durch individuell angepasste Zahnpflege die Möglichkeit, eine Materialermüdung durch Korrosion zu minimieren. Beide Themenkreise sind für die Implantologie von dauerhafter Relevanz und bedürfen der fortwährenden Forschung.

3 Material und Methoden

3.1 Verwendete Legierungen

In der Studie wurden zwei Legierungen verwendet, eine Titan- und eine edelmetallfreie Legierung. Die beiden Legierungen waren so gewählt, dass sie den werkstoffkundlichen Aufbau eines Implantat-Systems mit Abutment und Suprakonstruktion simulieren. Auf dieser Basis wurde dann das galvanische Korrosionsverhalten untersucht.

Die Titan-Legierung, Titan Grade 2 [68], fungierte dabei sowohl als Implantat als auch als Abutment. Als Suprakonstruktion diente die NEM-Legierung Ankatit U [7], eine handelsübliche Kobalt-Chrom-Molybdän-Legierung.

Tab. 4 : verwendete Legierungen

	Titan	NEM-Legierung
Handelsname	Titan Grade 2	Ankatit U
Hersteller	Straumann GmbH, Freiburg	Ankatit-Anka Guss GmbH, Waldaschaff
Zusammensetzung (Angaben in Massen%)	Ti 99,43 % Fe 0,25 % C 0,08 % N 0,05 % H 0,01 % O 0,18 %	Co 62,3 % Cr 25,2 % Mo 6,0 % Si < 1,0 % Mn < 1,0 % C < 1,0 % W 5,0 % Ni < 1,0 %

3.2 Prüfkörperherstellung

Das Ankatit U wurde von der Zahntechnik des Zentrums für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde (ZZMK) Tübingen in Plättchenform mit einer Dicke von 2 mm und einem Durchmesser von ca. 20 mm gegossen und zur Verfügung gestellt. Das Titan Grade 2 lag in Plättchen mit einer Dicke von 1 mm und einem Durchmesser von ca. 17 mm vor.

Ziel der Prüfkörperherstellung war es, aus dem Probenkörper eine glatte, zweidimensionale Probenoberfläche zu erhalten, um die Korrosionsergebnisse auf die Fläche beziehen zu können.

An die Probenkörper wurde mittels Lasertechnik (Neolaser L126500, Girrbach Dental Systeme, Pforzheim) als Verbindung zur Arbeitselektrode ein Draht der jeweils gleichen Legierung (CoCrMo Laserschweißdraht, REF 538-200-50, Dentaurum, Ispringen; rematitan®-Draht für Laserschweißungen, REF 528-040-50, Dentaurum, Ispringen) geschweißt. Dieser Draht erhielt als Isolierung eine Ummantelung mit einem Schrumpfschlauch aus Kunststoff (Schrumpfschläuche PX-55-1.2, Schmitt und Neumann Kabelzubehör GmbH, Gerlingen). Um eine zweidimensionale Probenoberfläche zu erreichen und die Kontaktstelle Draht / Metall zu isolieren, wurden die Probenkörper dann in den Kunststoff Palavit G (Heraeus Kulzer GmbH, Hanau), einem Autopolymerisat eingefasst. Das anschließende maschinelle Beschleifen der Probenoberfläche mit immer feiner werdendem Schleifpapier (SiC Grinding Paper, Buehler UK LTD, Coventry) (SiC P 180, P 320 und P 600) sorgte für eine plane Probenoberfläche und erfolgte mit einer Schleifmaschine (Metaserv, Bühler-Wirtz, Düsseldorf). Abschließend wurden die Prüfkörper nummeriert und die jeweiligen Probenoberflächen vermessen.

Vor jeder Messung erfolgte ein maschineller Feinschliff der Oberflächen mit SiC-Papier (P 1200) zur Entfernung der bei der Lagerung entstandenen Oxidschicht. Danach kamen die Proben zur Reinigung mit einer 99 %igen Ethanollösung für fünf Minuten ins Ultraschallbad (Sonorex RK102, Bandelin Electronics, Berlin).

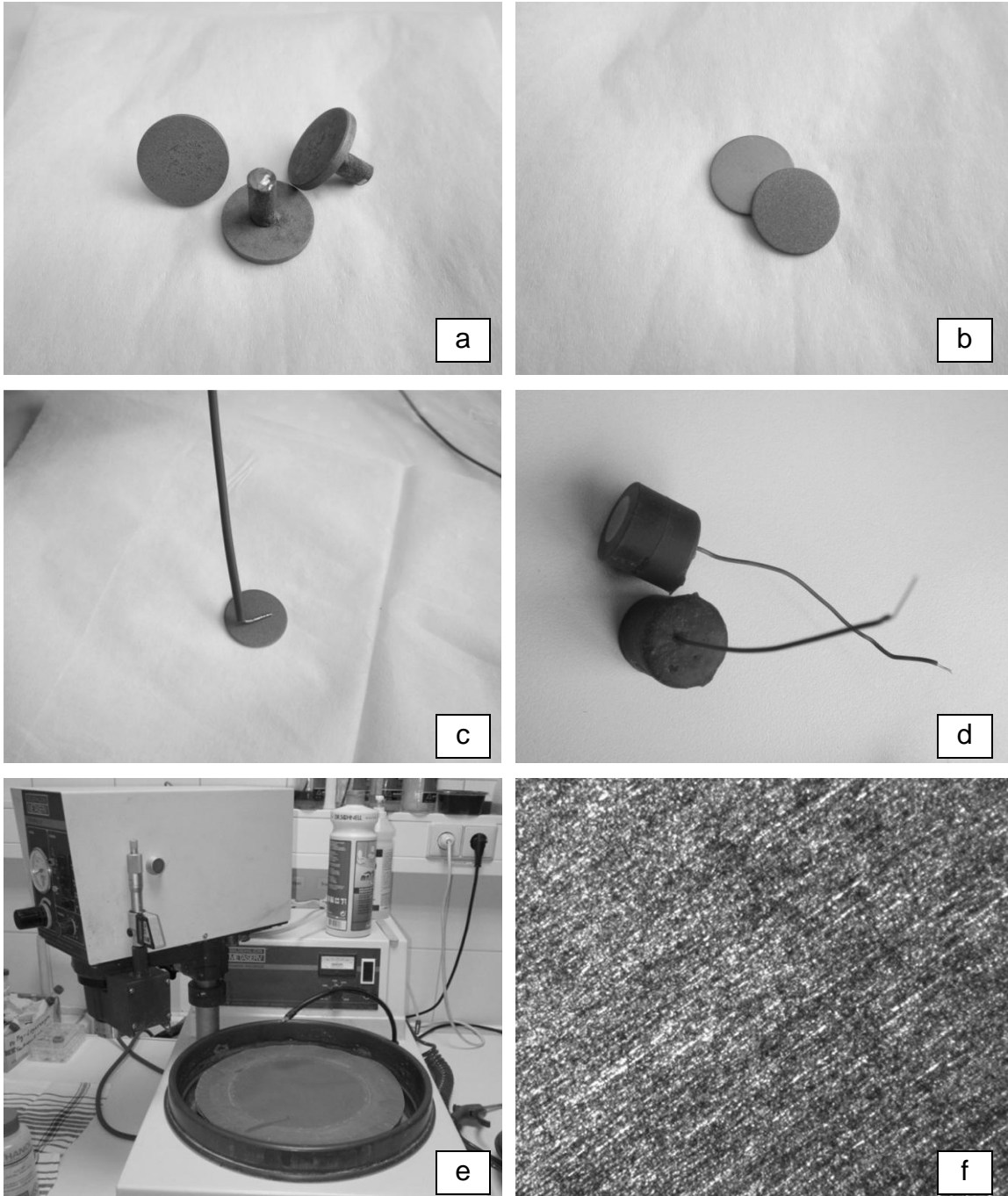


Abb. 2: a: Ankatit U - Gussplättchen mit Angusskanal in der Mitte
 b: Titanplättchen
 c: Titanplättchen mit angeschweißtem Draht und dessen Isolierung
 d: fertige Prüfkörper
 e: Schleifmaschine (Metaserv, Bühler-Wirtz, Düsseldorf)
 f: Probenoberfläche unter dem Mikroskop nach Beschleifen bei 32x-Vergrößerung

3.3 Lösungen

3.3.1 Elektrolytlösung

Als Standardelektrolytlösung wurde 0,9 % physiologische Kochsalzlösung (Fresenius Kabi Deutschland GmbH, Bad Homburg) mit einem pH-Wert von 4,7 – 7,0 verwendet. Sie diente als einfachst möglicher Speichelersatz. Zudem eignete sie sich zur Simulation des physiologischen Knochenmilieus.

Wie in Kap. 1.5 beschrieben, weist Titan in saurem Milieu ein verstärktes Korrosionsverhalten auf. Zur Simulation der Extremsituation wurde die NaCl-Lösung mit 0,02 molarer Salzsäure (32 % HCl, Merck KGaA, Darmstadt) auf pH 3 abgesäuert und mit einem pH-Meter kontrolliert (691 pH meter, Metrohm, Swiss made, Deutsche Metrohm GmbH & Co.KG, Filderstadt). Diese Extremsituation liegt am unteren Ende des klinisch relevanten Bereichs. Studien belegen, dass unter Plaques durchaus pH-Werte von 4,5 [61] und in Wurzelkanälen sogar von 1,5 [104] entstehen können. Zudem können äußere Einflüsse wie Getränke und Nahrungsmittel (siehe Tab. 5) durch ihren pH-Wert den pH-Wert im Mund, der normalerweise zwischen 5,2 – 7,8 liegt [21], deutlich reduzieren.

Tab. 5: Getränke und Nahrungsmittel mit pH-Wert [27]

Beispiel		pH-Wert
Getränke	Cola	2,8
	Wein	2,9 – 3,3
	Bier	3,9 – 4,1
Nahrungsmittel	Apfel	2,9 – 4,2
	Johannisbeere	2,9 – 3,0
	Erdbeere	3,0 – 3,5
	Sauerkraut	3,4 – 3,6
	Mayonnaise	3,7

3.3.2 Fluoridlösungen

Als Fluoridverbindung wurde Natriumfluorid (NaF) gewählt. Es ist das am häufigsten in oralen Prophylaxeprodukten verwendete Fluorid (siehe Kap. 1.6). Es wurden Konzentrationen von 1.000 mg/l, 5.000 mg/l und 10.000 mg/l NaF genutzt. Sie wurden zur Vergleichbarkeit mit der Literatur entsprechend der Arbeit von Robin et al. [87] gewählt. Die in der Studie verwendeten Fluoridkonzentrationen sind im Vergleich zu den haushaltsüblichen Produkten hoch, aber dennoch noch im klinisch relevanten Bereich. Es wurde also eine „worst case simulation“ vorgenommen.

Die gewünschte Fluoridkonzentration sollte im Versuch mittels einer Zugabe von 10 ml zu 90 ml Elektrolytlösung erreicht werden. Um diese 10-fache Verdünnung auszugleichen, wurden Stammlösungen mit jeweils der 10-fachen Konzentration hergestellt. Nach Zugabe stellte sich so die im Endeffekt gewünschte Fluoridkonzentration ein.

Die Herstellung der Stammlösungen erfolgte mit 10.000 mg/l, 50.000 mg/l und 100.000 mg/l NaF (Natriumfluorid reinst, Merck KGaA, Darmstadt) in demineralisiertem H₂O (Wasser, demin., nicht keimfrei, Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe). Eingewogen wurde mit einer Präzisionswaage (Typ 1404, Sartorius AG, Göttingen). Die pH-Werte der Stammlösungen betragen für 10.000 mg/l NaF 6,8, für 50.000 mg/l NaF 6,1 und für 100.000 mg/l NaF 5,7.

Alle Berechnungen zur Herstellung der Lösungen beruhten auf der vereinfachenden Annahme, dass die Dichte der gesättigten Lösung 1,0 kg/l beträgt.

Tab. 6: berechnete Natriumfluoridlösungen für die Stammlösungen

		10.000 mg/l NaF	50.000 mg/l NaF	100.000 mg/l NaF
in	10 ml	221,01 mg	1105,06 mg	2210,13 mg
in	100 ml	2210,13 mg	11050,64 mg	22101,27 mg
in	500 ml	11050,64 mg	55253,19 mg	110506,37 mg
in	1000 ml	22101,27 mg	110506,37 mg	221012,74 mg

Weil Natriumfluorid in Wasser nur mäßig löslich ist, handelt es sich sowohl bei der 50.000 mg/l als auch bei der 100.000 mg/l NaF um eine übersättigte Lösung. Daher war es wichtig, vor jeder Zugabe durch Schütteln eine vorübergehende Suspension herzustellen.

3.4 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau erfolgte modifiziert nach Geis-Gerstorfer und Lukas [34].



Abb. 3: Versuchsaufbau

Es wurde in zwei voneinander getrennten Gefäßen gemessen. Die A-Kammer (Bild links) diente zur Simulation der Situation des Implantats bzw. des Abutments. In ihr befanden sich immer eine Ti-Probe und 100 ml physiologische Kochsalzlösung. Die B-Kammer (Bild rechts) fungierte als Mundsimulation für das Abutment bzw. die Suprakonstruktion. In diese Kammer erfolgte während der Messung die Fluoridzugabe.

Es gab vier Varianten in der B-Kammer:

- (1) Ti-Probe in 90 ml neutraler NaCl-Lösung als Abutment in neutraler Situation (Ti (neutral))
- (2) Ti-Probe in 90 ml abgesäuerter NaCl-Lösung (pH 3) als Abutment bei einer Extremsituation (Ti (sauer))
- (3) CoCrMo-Probe in 90 ml neutraler NaCl-Lösung als Suprakonstruktion in neutraler Situation (CoCrMo (neutral))
- (4) CoCrMo-Probe in 90 ml abgesäuerter NaCl-Lösung (pH 3) als Suprakonstruktion bei einer Extremsituation (CoCrMo (sauer))

Die Fluoridzugabe von 10 ml glich den Volumenunterschied zwischen den beiden Kammern während der Messung aus. Damit nach der Fluoridzugabe eine gleichmäßige Durchmischung der Lösung gewährleistet werden konnte, war die B-Kammer mit einem Magnetrührer (IKA-Combimag Ret, Janke & Kunkel GmbH & CoKG, IKA-Werk, Staufen) ausgestattet.

Es wurde eine erweiterte 2+1-Elektroden-Messkonstellation für die ECN- und EPN-Messungen gewählt, für die eine neutrale Referenzelektrode erforderlich war. Dazu wurde die B-Kammer mit einer Silber-Silberchloridelektrode (Metrohm, Swiss made, Deutsche Metrohm GmbH & Co.KG, Filderstadt) mit einem Potential von +204 V versehen. Silber-Silberchloridelektroden gehören zu den Elektroden zweiter Art. Ihr Potential ist nur indirekt von der Konzentration der sie umgebenden Elektrolyte abhängig. Deshalb eignen sie sich als Referenzelektroden.

Die elektrische Verbindung der beiden Kammern der galvanischen Zelle fand über Grafitstäbe, die miteinander verbunden waren, statt. Hier wurde mittels einer Messelektrode die Stromdichte abgegriffen.

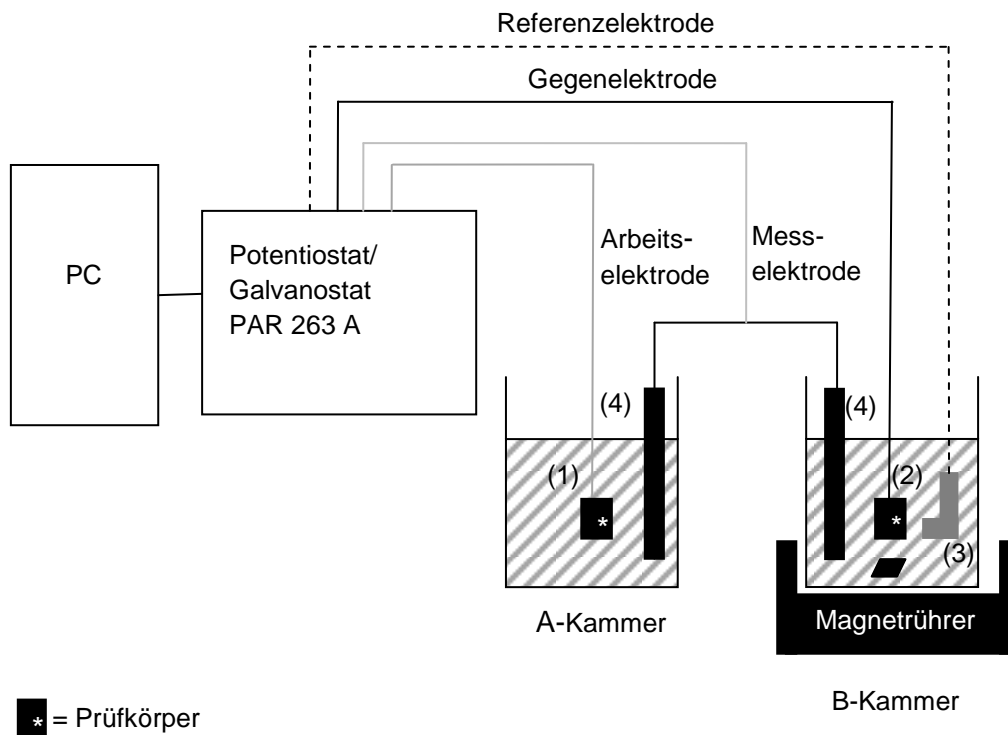
Die galvanische Messung wurde mit dem Potentiostaten / Galvanostaten PAR 263 A (EG & G Princeton Applied Research, Princeton, USA) vorgenommen. Potentiostaten werden klassisch als Gleichspannungsquelle

eingesetzt. Sie können aber auch, wie in dieser Studie im ZRA Modus (engl. zero resistance mode), als Null-Ohm-Widerstandsgerät fungieren. So können sowohl das korrosionsbedingte Potential als auch die korrosionsbedingte Stromdichte frei gemessen werden [97]. Zusätzlich ermöglichen Potentiostaten das Messen mit mehr als 2 Elektroden.

Das Programm M 352 (EG & G Princeton Applied Research, Princeton, USA) zeichnete bei den elektrochemischen Rauschmessungen sowohl Stromdichte als auch Potential auf.

Es wurde ein erweiterter 2+1-Elektroden-Aufbau verwendet:

- (1) die Ti-Probe in der A-Kammer als Arbeitselektrode
- (2) die Probe in der B-Kammer als Gegenelektrode
- (3) die Silber-Silberchloridelektrode als Referenzelektrode
- (4) und die verbundenen Grafitstäbe mit Messelektrode für die Stromdichte



* = Prüfkörper

Abb. 4: schematischer Versuchsaufbau

Der eigentliche Stromfluss erfolgte nur zwischen Arbeitselektrode (Ti-Probe in A-Kammer) und Gegenelektrode (Probe in der B-Kammer). Während der Strom zur Gegenelektrode floss, wurde das Potential der Arbeitselektrode gegenüber der Referenzelektrode (Silber-Silberchloridelektrode) gemessen und aufgezeichnet. Mit der Messelektrode, die an die miteinander verbundenen Grafitstäbe angeschlossen war, wurde zusätzlich die zwischen Arbeits- und Gegenelektrode fließende Stromdichte gemessen.

Vor jeder Messung wurden sowohl die Prüfoberflächen maschinell als auch die Grafitstäbe manuell unter fließend Wasser mit SiC-Papier (Grit P 1200) beschliffen. Jede Messung fand somit mit einer „frischen“ Probenoberfläche statt. Die Zeit zwischen Beschleifen und Messungsstart betrug jeweils ca. 5 min. Es erfolgte jedes Mal eine erneute Kalibrierung des Potentiostaten.

3.5 Messmethode: Elektrochemische Rauschmessungen

Um das korrosionsbedingte elektrochemische Rauschen (siehe Kap. 1.3) zu untersuchen, wurden mittels des Potentiostaten / Galvanostaten im ZRA Modus sowohl ECN- als auch EPN-Messungen aufgezeichnet. Dabei wurden das Stromdichte-Rauschen (flächenbezogene Stromdichte) sowie das Potential-Rauschen (Potential bezogen auf die Silber-Silberchloridelektrode) über einen Zeitraum von 3 h mit einer Aufzeichnungsrate von 9 s erfasst.

3.6 Auswertung der Messkurven

Bei jedem Versuch wurden eine ECN- und eine EPN-Messung kombiniert. Es wurden dabei sowohl ein flächenbezogener Stromdichte/Zeit-Plot (i/t) als auch ein Potential/Zeit-Plot (E/t) erstellt.

Aus den Messkurven wurden die fluoridbedingten Stromdichte- und Potentialänderungen bestimmt. Zudem wurde versucht, aus den ECN-Messungen die umgesetzte Ladungsmenge zu ermitteln.

Alle Darstellungen und Verrechnungen der Daten erfolgten mit OriginPro 9.1 (OriginLab Corporation, Northampton).

3.7 Vorversuche: Rahmenbedingungen der Messungen

Zunächst wurden einige Vorversuche durchgeführt, um die Rahmenbedingungen für die Messungen festzulegen.

3.7.1 Anzahl der Fluoridzugaben

In einem ersten Versuch erfolgten in einem zeitlichen Abstand von 10 min drei Fluoridzugaben von je 10 ml. Damit sollte abgeklärt werden, ob zeitlich versetzte Fluoridzugaben bei den Versuchen Einfluss auf das Versuchsergebnis haben.

Es zeigte sich, dass nur die erste Zugabe einen deutlichen Effekt hatte, während alle weiteren Zugaben nahezu keine Reaktion des Systems hervorriefen. In den weiteren Messungen gab es deshalb nur eine Fluoridzugabe.

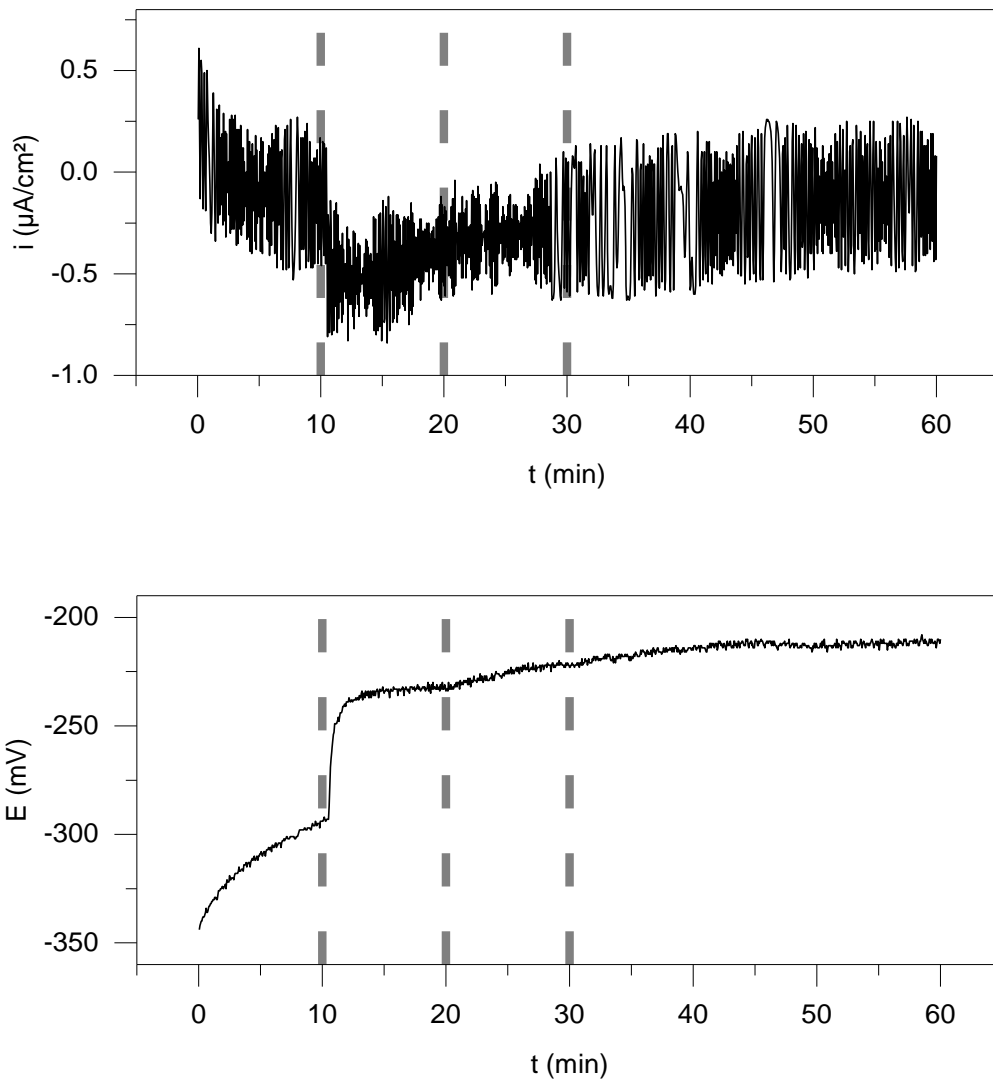


Abb. 5: beispielhafte ECN- und EPN-Messungen (Ti(sauer); Messdauer 60 min); graue Linien: Fluoridzugaben

3.7.2 Zeitpunkt der Fluoridzugabe

Um die dynamische Änderung des Systems messen und beurteilen zu können, sollte schon ein eingependeltes Gleichgewicht des Systems bestehen. Als Zeichen für die Gleichgewichtseinstellung diene das Einpendeln der flächenbezogenen Stromdichte (i) auf ein gleichbleibendes Niveau. Bei den Vormessungen geschah dies nach einer Stunde. Die Fluoridzugabe erfolgte deshalb 60 min nach Versuchsbeginn.

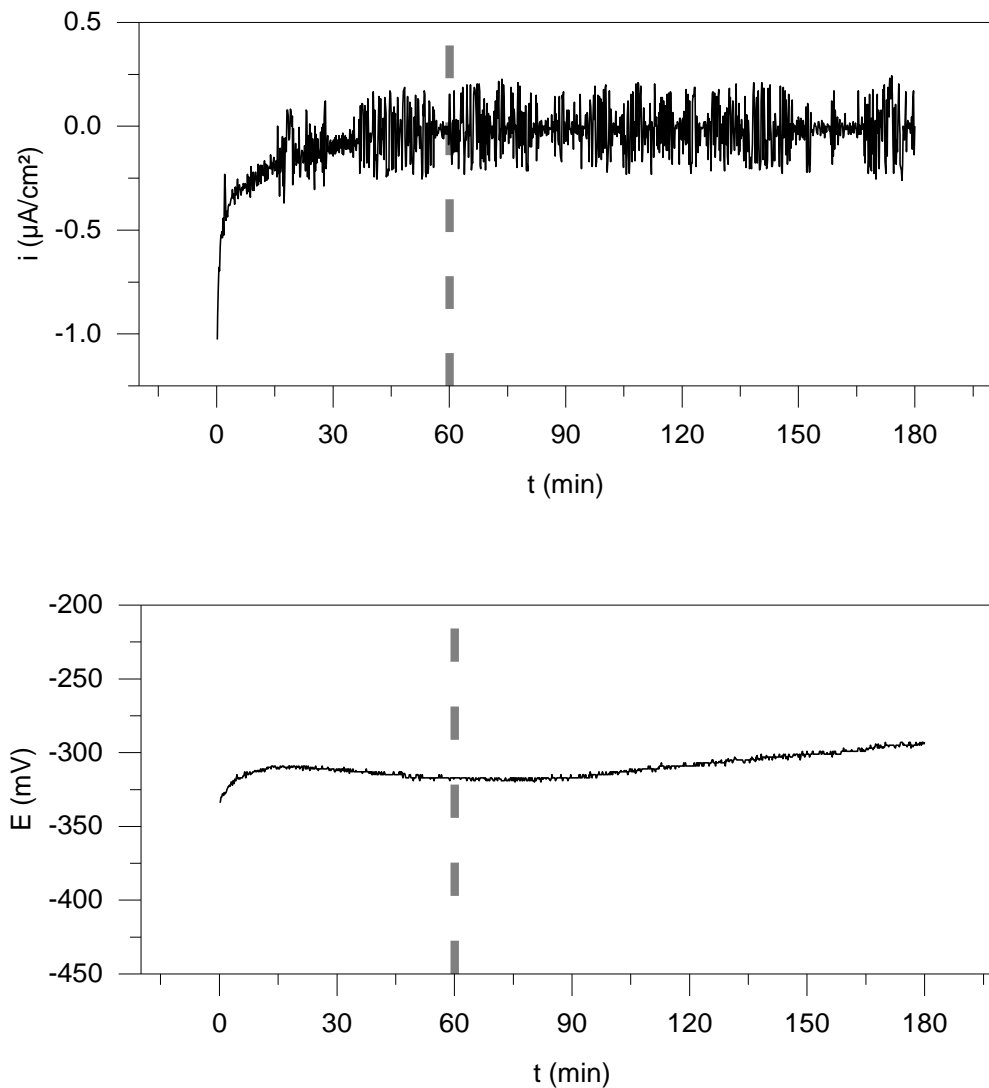


Abb. 6: beispielhafte ECN- und EPN-Messungen (Ti(sauer); Messdauer 180 min); graue Linie: geschätzter Eintritt des Gleichgewichts

3.7.3 Dauer der Messung

Danach erfolgten weitere Messungen, um eine sinnvolle Versuchsdauer zu ermitteln. Die Versuchsdauer wurde zunächst auf 240 min festgelegt. Nach 60 min erfolgte wie oben beschrieben die Fluoridzugabe. Nach weiteren 100 min erreichten sowohl die flächenbezogene Stromdichte (i) als auch das Potential (E) ein neues gleichbleibendes Niveau. Für die folgenden Messungen wurde deshalb die Zeit um 60 min gekürzt. Die Versuchsdauer betrug somit 180 min.

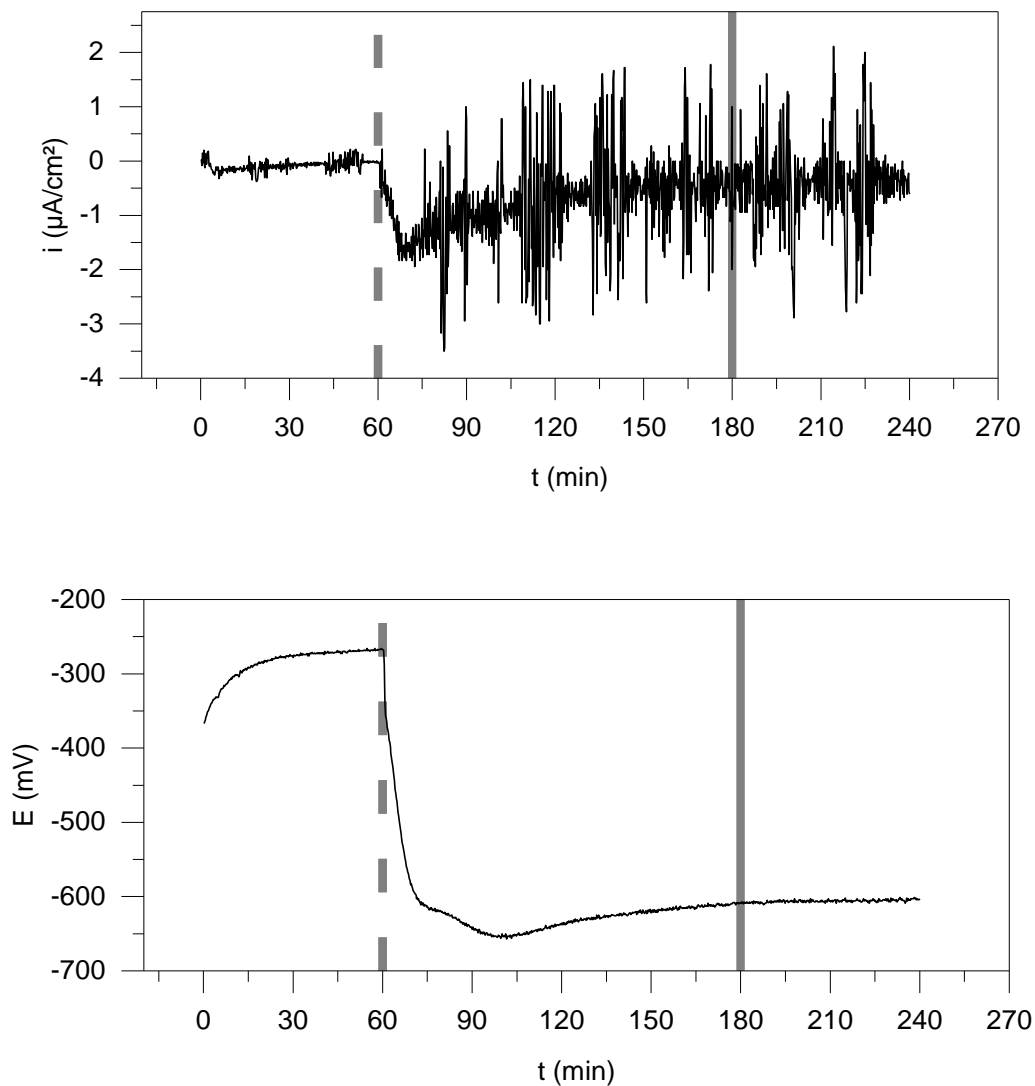


Abb. 7: beispielhafte ECN- und EPN-Messungen (Ti(sauer); Messdauer 240 min); graue unterbrochene Linie: Fluoridzugabe (10.000 mg/l NaF), graue durchgehende Linie: 180 min (gewähltes Messende)

3.7.4 Temperatur

Um den Versuchsaufbau zu vereinfachen, wurden die Messungen bei Zimmertemperatur (ca. 20°C) durchgeführt. Damit fanden die Versuche unterhalb der normalen Mundtemperatur von 37°C statt.

Die Studie von Burstein et al. weist nach, dass diese Temperaturdifferenz zu einer Beeinflussung der Korrosionsgeschwindigkeit des Titan führen kann [18]. Gleiches legt auch die Reaktionsgeschwindigkeits-Temperatur-Regel nahe, die

besagt, dass eine Reduktion der Temperatur um 10 K die Reaktion um das 2- bis 4-fache verlangsamt [37]. So müsste auf die Studie umgerechnet, eine Wirkzeit der Fluoridverbindung von 120 min im Versuch bei ca. 20°C, ungefähr 11 – 36 min im Mund bei 37°C entsprechen. Allerdings zeigt die Untersuchung von Sakairi et al., dass die fluoridabhängige Korrosion von Titan keiner signifikanten Temperaturabhängigkeit unterliegt [89]. Es ist also davon auszugehen, dass die Reduktion der Temperatur zu einer minimalen, jedoch nicht signifikanten Verlangsamung der Reaktion führt, die vernachlässigt werden kann.

3.7.5 Statistik

Zur statistischen Absicherung der Ergebnisse wurde jeder Versuch 5 Mal wiederholt.

Bei extremen Auffälligkeiten bei den Messkurven und den Probenoberflächen innerhalb einer Versuchsreihe wurden die Versuche noch weitere 5 Male durchgeführt.

3.8 Hauptuntersuchungen: Messkonstellationen

Untersucht wurden die Fluoridkonzentrationen 1.000 mg/l NaF, 5.000 mg/l NaF und 10.000 mg/l NaF. Die in Kap. 3.3.2 beschriebenen Fluoridstammlösungen wurden während der Messung als 10 ml Zugabe in die B-Kammer gegeben und so auf die gewünschten Konzentrationen verdünnt. Die CoCrMo-Proben wurden nur mit 1.000 mg/l NaF und 10.000 mg/l NaF geprüft, da bei ihnen ein deutlich geringerer Effekt zu erwarten war (siehe Kap. 1.4). Zudem erfolgte zu allen Varianten der B-Kammer jeweils eine Messung ohne Fluoridzugabe (Baseline).

Tab. 7: Fluoridkonzentrationen mit den Konstellationen der B-Kammer

A-Kammer	B-Kammer		Versuch	
	Probe	Elektrolyt	Fluorid-zugabe (in mg/l)	Kürzel
Ti-Probe in neutraler NaCl- Lösung	Ti-Probe (Abutment)	Neutrale NaCl- Lösung	0	Baseline/ Ti (neutral): 0
			1.000	Ti (neutral): 1.000
			5.000	Ti (neutral): 5.000
			10.000	Ti (neutral): 10.000
		Saure NaCl- Lösung	0	Baseline/ Ti (sauer):0
			1.000	Ti (sauer): 1.000
			5.000	Ti (sauer): 5.000
			10.000	Ti (sauer): 10.000
	CoCrMo- Probe (Suprakon- struktion)	Neutrale NaCl- Lösung	0	Baseline/ CoCrMo (neutral): 0
			1.000	CoCrMo (neutral): 1.000
			10.000	CoCrMo (neutral): 10.000
		Saure NaCl- Lösung	0	Baseline/ CoCrMo (sauer): 0
			1.000	CoCrMo (sauer): 1.000
			10.000	CoCrMo (sauer): 10.000

3.9 Optische Bewertung

3.9.1 Makroskopische Bewertung

Nach den Messungen wurden die Proben getrocknet und fotografiert (Fotoapparat PowerShot A3300IS, Canon, Krefeld), um die mit bloßem Auge erkennbaren, korrosionsbedingten Veränderungen festzuhalten.

3.9.2 Lichtmikroskop

Anschließend wurden Proben von je 3 Messungen einer Messreihe mit einem Stereomikroskop (Photomakroskop M 400 & Photoautomat MPS 55, Wild, Heerbrugg) mit 6,3-, 10-, 20- und 32-facher Vergrößerung betrachtet. Alle Bilder

wurden mit dem Programm *Image pro Plus 4.5* (Weiss, Imaging and Solutions GmbH, Bergkirchen) übertragen.

Während sich bei den Proben aus der B-Kammer eine deutliche Varianz zeigte, blieben die Ti-Proben aus der A-Kammer immer mit den frisch beschliffenen Proben vor Versuchsbeginn vergleichbar. Deshalb sind nur B-Kammer-Proben auf den makroskopischen und mikroskopischen Bildern in der weiteren Arbeit abgebildet.

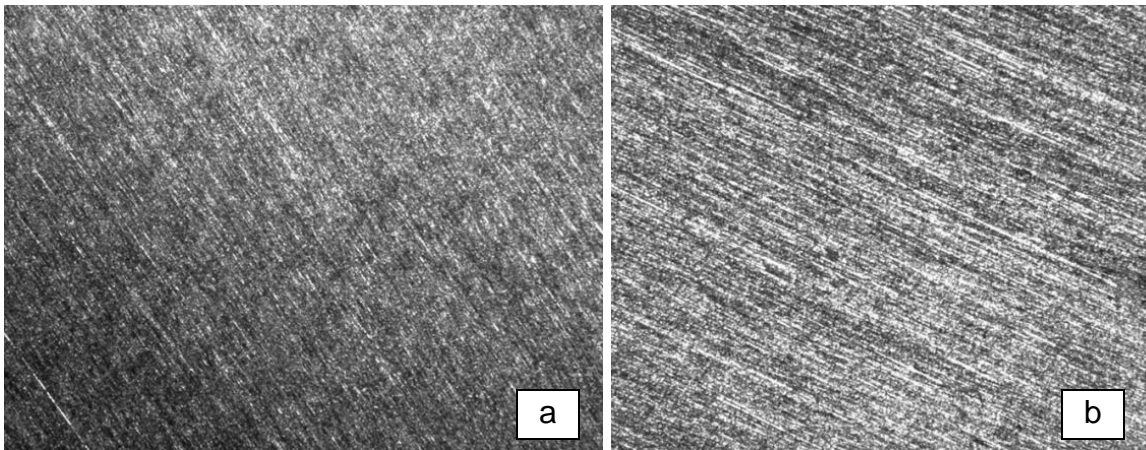


Abb. 8a: frisch beschliffene Probe bei 20x-Vergrößerung

Abb. 8b: Probe aus A-Kammer nach Versuch bei 20x-Vergrößerung

3.10 Analyse des Massenverlustes

Zur Analyse des korrosionsbedingten Massenverlustes der Metalle wurden zwei unterschiedliche Methoden verwendet. Anschließend wurden ihre Ergebnisse miteinander verglichen.

3.10.1 Faradaysche Gesetze [62]

Zunächst wurde anhand der Flächenladungsdichte (σ) der ECN-Messungen mittels der Faradayschen Gesetze der zu erwartende Massenverlust an den Probenoberflächen errechnet (siehe Kap. 1.2).

Die Faradayschen Gesetze besagen, dass

$$m = \frac{M \cdot i \cdot t}{z \cdot F} = \frac{M \cdot \frac{Q}{A}}{z \cdot F}$$

wobei m die Masse des abgeschiedenen Stoffes, M die molare Masse, i die flächenbezogene Stromdichte ($i = \frac{I}{A}$), t die Dauer des Stromflusses, z die Ladungszahl, F die Faradaysche Konstante, A die Probenoberfläche und Q die geflossene elektrische Ladung ist.

3.10.2 Analytik des Elektrolyts

Anschließend wurden nach jeder Messung 10 ml des Elektrolyts von der B-Kammer in ein PP-Röhrchen (188 171, Greiner Bio-One GmbH, Frickenhausen) abgefüllt und mithilfe des ICP-OES (Optima 4300 DV, Perkin Elmer, Inc., USA, Waltham, MA) analysiert.

Das ICP-OES, vom englischen inductively coupled plasma optical emission spectrometry, verwendet induktiv gekoppeltes Plasma zur Emissionsspektrometrie. Die Methode des induktiv gekoppelten Plasmas beruht auf der Verwendung eines sehr heißen Argon Plasmas zur Anregung der optischen Emission der zu analysierenden Elemente [22].

Es wurden folgende Metall-Ionen bestimmt: Co, Cr, Mo, Mn, Ni, Si, Ti, W (alle Metallbestandteile der verwendeten Legierungen). Tab. 8 zeigt die jeweiligen Nachweisgrenzen des verwendeten Gerätes auf.

Tab. 8: Elemente mit ihren charakteristischen Wellenlängen und den Nachweisgrenzen des Optima 4300 DV [1]; k.A.: keine Angaben

Element	Wellenlänge (in nm)	Nachweisgrenze (in µg/l)
Co	228,616	0,4
Cr	267,716	1,2
Mo	202,031	1,0
	204,597	1,4
Mn	257,610	0,3
Ni	231,604	0,6
Si	k.A.	k.A.
Ti	334,940	1,3
	336,121	1,4
W	k.A.	k.A.

Die Lösungen in der A-Kammer wiesen keine Varianz auf. Daher werden in der weiteren Arbeit nur die Ergebnisse aus der B-Kammer vorgestellt.

3.11 Statistische Auswertung

3.11.1 Grundlagen [62]

Die Messkurven einer Versuchsreihe wurden jeweils zu einer Mittelwertkurve und deren Standardabweichung (SD) zusammengefasst. Sowohl Mittelwert als auch Standardabweichung sind in der Statistik zwei wichtige Parameter zur Beschreibung einer Versuchsreihe. Das arithmetische Mittel, der Standardmittelwert, wird am häufigsten genutzt. Liegen bei einer Versuchsreihe n Messungen vor, so errechnet sich das Mittel als:

$$\bar{x}_{arithm} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$$

Da es sich bei den Messwerten einer Versuchsreihe, aus denen der Mittelwert gebildet wird, aber immer nur um eine Stichprobe aus der Gesamtheit handeln kann, ist die Standardabweichung in der Statistik von großer Bedeutung. Die

Standardabweichung ist ein Maß für die Streuung der Werte um den Mittelwert. Für eine Zufallsvariable x ist sie als positive Quadratwurzel aus deren Varianz als SD definiert:

$$SD = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

Die Standardabweichung wurde in allen Grafiken als Fehlerbalken im Verhältnis 1:1 zur Grafik dargestellt.

3.11.2 T-Test [88]

Als signifikant wird in der Statistik das beschrieben, von dem es unwahrscheinlich ist, dass es per Zufall entstanden ist. Statistische Signifikanztests ermöglichen die Einschätzung der Irrtumswahrscheinlichkeit. Sie müssen den Daten angepasst sein. Von Beginn an wird eine Schranke der maximal geschätzten Irrtumswahrscheinlichkeit (p) festgelegt. Je niedriger diese Schranke, desto besser die Informationsqualität.

Der t-Test, der in dieser Arbeit genutzt wird, findet Verwendung, wenn man zwei Mittelwerte einer normal verteilten Grundgesamtheit (Gaußsche Glockenkurve) miteinander vergleicht. Streuungen sind nicht bekannt, können aber als begründet angenommen werden. Für die statistische Auswertung der Untersuchungen wurde die Signifikanzschranke p mit 0,05 festgelegt. Es besteht also mit einer Unsicherheit von 5 % ein signifikanter Unterschied zwischen den Einzelwerten zweier Messreihen.

4 Ergebnisse

Es wurden sowohl ECN- als auch EPN-Messungen (siehe Kap. 3.7.1) durchgeführt. Zusätzlich fand eine optische Untersuchung der Probenoberfläche auf korrosionsbedingte Veränderungen oder Schäden statt.

Im Folgenden beinhalten die gezeigten Messkurven stets Rohdaten. Daraus ermittelte Größen sind immer in Relation zu Baseline-Messungen (keine Fluoridzugabe) zu betrachten. Diese effektiven Werte, die durch die Fluoridzugabe bedingt sind, werden mit einem * gekennzeichnet. Alle Potentialangaben in dieser Arbeit sind auf die Referenzelektrode (Ag/AgCl) bezogen.

Bei den elektrochemischen Messungen fielen besonders die Versuche zur Titanlegierung im sauren Milieu bei hohen Fluoridkonzentrationen (5.000 mg/l und 10.000 mg/l NaF) auf. Sie wiesen extreme Auffälligkeiten in den Messkurven und bei den Probenoberflächen innerhalb einer Versuchsreihe auf. Aus diesem Grund wurden sie jeweils 10 Mal statt 5 Mal durchgeführt (siehe Tab.9).

Bei identischer Versuchskonstellation kam es bei Ti (sauer): 5.000 und Ti (sauer): 10.000 zu je zwei klar zu unterscheidenden Kurvenverläufen. Aus diesem Grund wurde eine Zweiteilung dieser Messungen vorgenommen. Die b-Messungen bezeichnen die Kurven, die sich durch einen zusätzlichen, extremen Abfall in Stromdichte und Potential deutlich von allen anderen Messungen unterscheiden. Dagegen tritt bei den a-Messungen nur ein Abfall auf, wie es auch bei den übrigen Versuchskonstellationen der Fall ist. Kennzeichnend wird diese Unterteilung durch ein „a“ bzw. „b“.

Tab. 9: Anzahl der pro Messkonstellation durchgeführten Versuche (n) und Anzahl der a- und b-Messungen bei Ti (sauer): 5.000 und Ti (sauer): 10.000

Versuchskonstellation	n
Ti (neutral): 0	5
Ti (neutral): 1.000	5
Ti (neutral): 5.000	5
Ti (neutral): 10.000	5
Ti (sauer): 0	5
Ti (sauer): 1.000	5
Ti (sauer): 5.000	10
davon Ti (sauer): 5.000a	7
Ti (sauer): 5.000b	3
Ti (sauer): 10.000	10
davon Ti (sauer): 10.000a	5
Ti (sauer): 10.000b	5
CoCrMo (neutral): 0	5
CoCrMo (neutral): 1.000	5
CoCrMo (neutral): 10.000	5
CoCrMo (sauer): 0	5
CoCrMo (sauer): 1.000	5
CoCrMo (sauer): 10.000	5

4.1 ECN-Messungen

Aus den elektrochemischen Strom-Rauschmessungen wurden jeweils die Mittelwertkurven mit Standardabweichung (SD) errechnet. Die Kurven werden in Teil A des Anhangs aufgeführt.

Um das elektrochemische Rauschen zu glätten, wurde ein einfach gleitender Durchschnitt 10. Ordnung durch die einzelnen ECN-Messungen gelegt. Aus dem so ermittelten Trend wurden dann charakteristische Werte für die Kurven

abgelesen und jeweils, wie oben, die Mittelwerte mit Standardabweichung ermittelt. Die Werte werden in Teil B des Anhangs aufgeführt.

Um die effektiven, flächenbezogenen Stromdichtewerte, bedingt durch die Fluoridzugabe, zu untersuchen, wurde, wie zu Beginn des Kapitels erwähnt, die Differenz zwischen der Messung mit Fluoridzugabe und der Baseline-Messung – also ohne Fluoridzugabe – gebildet. Dazu wurden die prägnanten Punkte einer Messung auf die jeweils zugehörige Baseline-Messung projiziert.

Anhand der charakteristischen Punkte wurden die Messungen in Zeitintervalle eingeteilt, um sie auf die Einstellung eines elektrochemischen Gleichgewichts zu untersuchen. Dazu wurde in den Intervallen die Amplitudenverteilung des Rauschens betrachtet und mit einer Gaußschen Normalverteilungskurve verglichen.

Zur Ermittlung der während der Messung geflossenen Flächenladungsdichte wurden die Integrale unter den Messkurven bestimmt. Der Einfluss der Fluoridzugabe ergab sich dann aus der Differenz zwischen Messung mit Zugabe und Baseline-Messung. Abschließend erfolgte auf Basis der geflossenen Flächenladungsdichte die Berechnung des Massenverlustes der Probe in der B-Kammer mittels der Faradayschen Gesetze (siehe Kap. 3.9.1). Der errechnete, erwartete Massenverlust wurde dann mit den spektrometrischen Ergebnissen verglichen.

4.1.1 Stromdichte/Zeit-Kurven der ECN-Messungen

4.1.1.1 CoCrMo-Legierung: i/t -Kurven

Die ECN-Messungen zur CoCrMo-Legierung weisen stets den gleichen Kurvenverlauf wie die Baseline-Messungen auf (siehe Abb. 9). Nach einem anfänglichen Abfall pendelt sich die Stromdichte ca. 20 min nach Messungsbeginn auf ein Niveau um $0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ein. Weder pH-Wert noch Fluoridkonzentrationen machen einen Unterschied. Es gibt keine statistisch signifikanten Unterschiede zu den Baseline-Messungen oder untereinander.

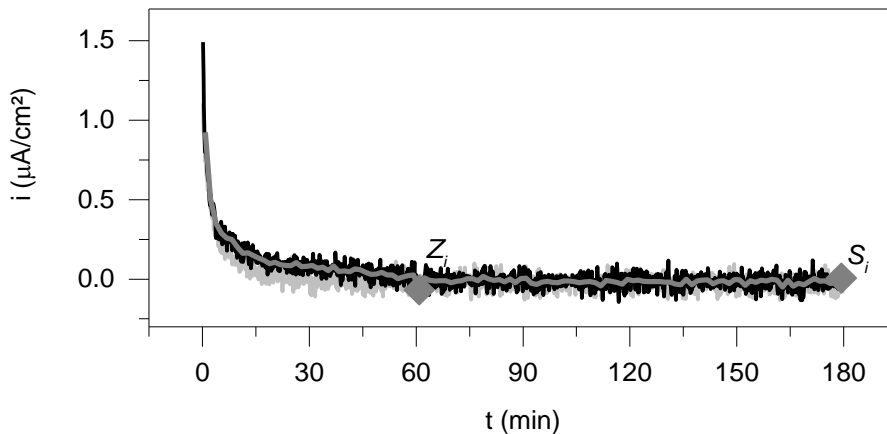


Abb. 9: ECN-Messung: i/t , Mittelwertkurve von CoCrMo (sauer): 1.000 (schwarz), gleitender Durchschnitt 10. Ordnung (dunkelgrau), Baseline (hellgrau); Z_i : Wert zum Zeitpunkt der Fluoridzugabe ($t = 60$ min), S_i : Wert am Schluss der Messung

4.1.1.2 Titan-Legierung: i/t -Kurven

Die ECN-Messungen zur Titan-Legierung zeigen zum größten Teil einen von den entsprechenden Baseline-Messungen signifikant verschiedenen Stromdichteverlauf.

Nur in **neutraler Kochsalzlösung** ist bei den beiden niedrigen Fluoridkonzentrationen (Ti (neutral): 1.000, Ti (neutral): 5.000) kein statistisch signifikanter Unterschied zur Baseline vorhanden. Bei der höchsten Fluoridkonzentration in neutraler Lösung (Ti (neutral): 10.000 (siehe Abb. 10)) weisen die Titanproben in 3 von 5 Fällen einen deutlichen Abfall der Stromdichte auf. Die anderen zwei Messungen zeigen nach der Fluoridzugabe nur eine nicht signifikant absinkende Stromdichte. Der Stromdichteabfall der Messungen gemittelt ist jedoch signifikant.

Das lokale Minimum, gekennzeichnet durch $1.P_i$, tritt ca. 40 min nach der Fluoridzugabe, bezeichnet durch Z_i auf. Der Index i zeigt an, dass es sich bei den Punkten um Stromdichtewerte handelt. Nach einem leichten Wiederanstieg pendelt sich die Stromdichte auf ein neues Niveau ein (ca. 90 min nach der Zugabe). Sowohl $1.P_i^*$ als auch der Stromdichtewert am Ende der Messung

(S_i^*) sind statistisch signifikant von null verschieden. $1.P_i^*$ und S_i^* sind dabei statistisch signifikant unterschiedlich ($1.P_i^* \neq S_i^*$) (siehe Abb. 11).

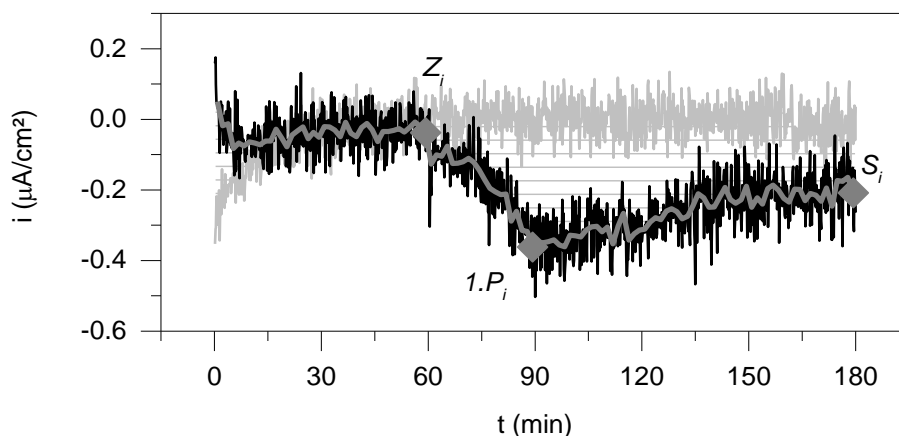


Abb. 10: ECN-Messung: i/t , Mittelwertkurve von Ti (neutral): 10.000 (schwarz), gleitender Durchschnitt 10. Ordnung (dunkelgrau), Baseline (hellgrau), effektive Flächenladungsdichte (grau schraffiert); Z_i : Wert zum Zeitpunkt der Fluoridzugabe ($t = 60$ min), $1.P_i$: Wert am lokalen Minimum nach Fluoridzugabe, S_i : Wert am Schluss der Messung

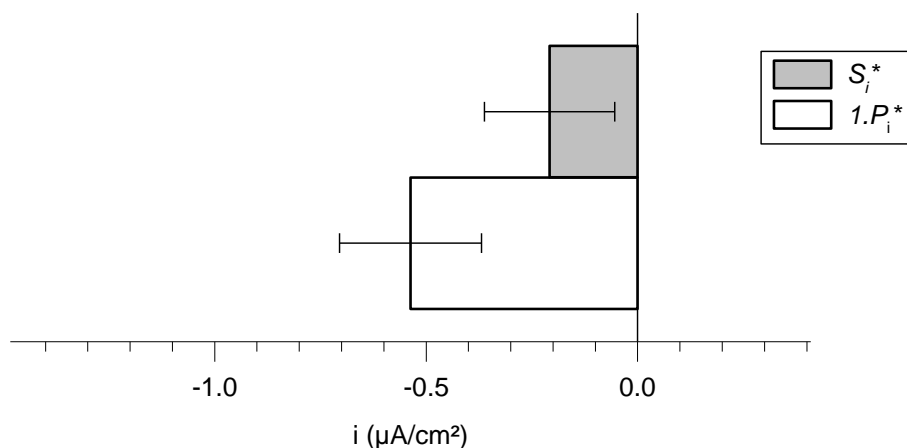


Abb. 11: effektive Stromdichte für Ti (neutral): 10.000: am Punkt des Minimums (weiß) und am Messungsende (grau)

In **saurer Lösung** weisen alle ECN-Messungen zur Titanlegierung einen deutlichen Abfall der Stromdichte auf. Wie am Anfang des Kapitels 4 erwähnt, treten bei den beiden hohen Fluoridkonzentrationen (5.000 mg/l und 10.000 mg/l NaF) je zwei unterschiedliche Kurvenverläufe auf, die im Folgenden mit „a“ und „b“ kenntlich gemacht werden. Die b-Messungen werden am Ende dieses Unterkapitels separat ausgewertet. Die Versuchs-

konstellationen, die a- und b-Messungen ergaben, wurden wegen ihrer auffälligen Messkurven im Gegensatz zu den anderen Messungen 10 Mal statt 5 Mal wiederholt.

Bei allen Versuchskonfigurationen der Titan-Legierung in saurer Lösung steigt die Stromdichte nach einem schnellen, durch die Fluoridzugabe ausgelösten Abfall wieder an und pendelt sich dann auf einem gleichbleibenden Niveau ein (siehe Abb. 12).

Laut statistischer Auswertung ist $1.P_i^*$ bei all diesen Messungen statistisch signifikant von null verschieden. Das lokale Minimum tritt abhängig von der zugegebenen Fluoridmenge innerhalb der ersten 10 min nach der Zugabe auf. Bei einer Fluoridkonzentration von 10.000 mg/l geschieht dies schon nach ca. 4 min (Ti (sauer): 10.000a). Das unterscheidet sich statistisch signifikant von den 6 min bei Ti (sauer): 5.000a bis 9 min bei Ti (sauer): 1.000.

Nach dem lokalen Minimum steigt die Stromdichte wieder an und pendelt sich dann langsam auf ein gleichbleibendes Niveau ein. Dies geschieht abhängig von der Fluoridkonzentration in einem Zeitraum von 40 bis 90 min nach der Zugabe:

- (1) 40 min nach Zugabe bei Ti (sauer): 1.000
- (2) 60 min nach Zugabe bei Ti (sauer): 5.000a
- (3) 90 min nach Zugabe bei Ti (sauer):10.000a

S_i^* ist für alle Messungen signifikant von null verschieden. $1.P_i^*$ und S_i^* unterscheiden sich bei den beiden hohen Fluoridkonzentrationen (Ti (sauer): 5.000a, Ti (sauer): 10.000a) statistisch signifikant. Lediglich bei Ti (sauer): 1.000 ist der Unterschied zwischen $1.P_i^*$ und S_i^* nicht statistisch gesichert (siehe Abb. 13). Die in Abb. 13 sichtbaren Unterschiede zwischen den verschiedenen Fluoridkonzentrationen sind statistisch nicht signifikant.

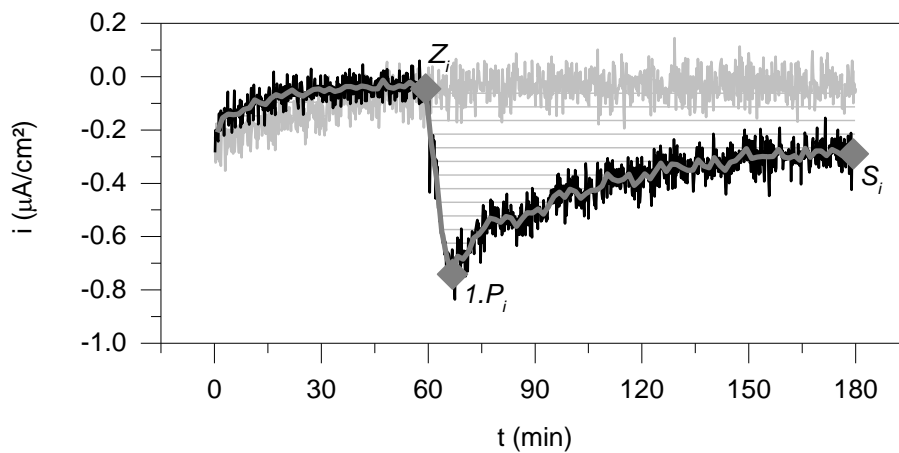


Abb. 12: ECN-Messung: i/t , Mittelwertkurve von Ti (sauer): 10.000a (schwarz), gleitender Durchschnitt 10. Ordnung (dunkelgrau), Baseline (hellgrau), effektive Flächenladungsdichte (grau schraffiert); Z_i : Wert zum Zeitpunkt der Fluoridzugabe ($t = 60$ min), $1.P_i$: Wert am lokalen Minimum nach Fluoridzugabe, S_i : Wert am Schluss der Messung

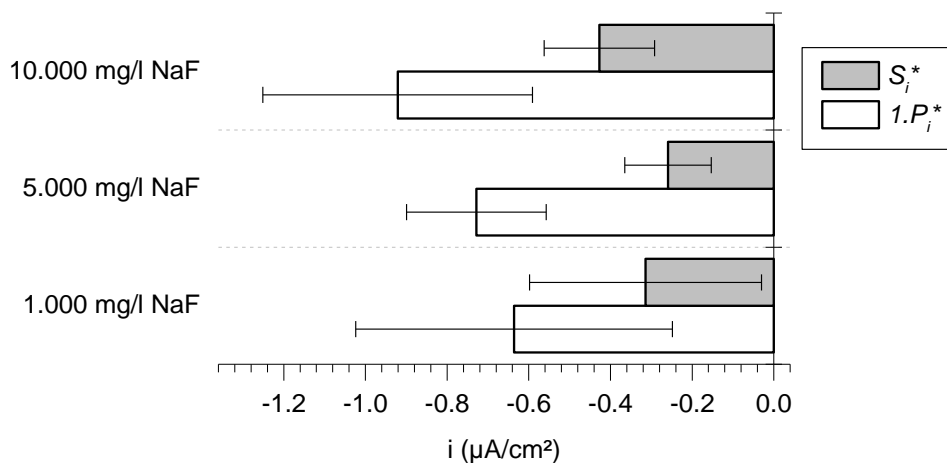


Abb. 13: effektive Stromdichte für Ti (sauer): 1.000, Ti (sauer): 5.000a und Ti (sauer): 10.000a: am Punkt des Minimums (weiß) und am Messungsende (grau)

Bei den beiden hohen Fluoridkonzentration tritt jeweils, wie oben erwähnt, ein weiterer möglicher Kurvenverlauf, als b-Messung bezeichnet, auf.

Nach dem ersten direkt durch die Fluoridzugabe verursachten lokalen Minimum $1.P_i$ kommt es zeitlich versetzt zu einem zusätzlichen extremen Abfall der Stromdichte (siehe Abb. 14). Der Punkt, an dem es zum Abfall kommt, wird mit

$2.P_i$, das globale Minimum als $3.P_i$ bezeichnet. Bei der Fluoridkonzentration von 5.000 mg/l tritt dieses zweite Minimum bei 3 von 10 Proben auf, bei 10.000 mg/l NaF sogar bei 5 von 10 Proben.

Die statistische Auswertung zeigt, dass $1.P_i^*$ und $2.P_i^*$ bei Ti (sauer): 10.000b signifikant von null verschieden sind. Das ist bei Ti (sauer): 5.000b nicht der Fall. $3.P_i^*$ ist bei beiden Messungen signifikant von null verschieden. Zeitlich besteht kein signifikanter Unterschied zwischen dem Auftreten von $1.P_i$ bei den beiden Messungen. Es tritt 4 min (Ti (sauer): 10.000b) bzw. 9 min (Ti (sauer): 5.000b) nach der Fluoridzugabe auf. Dies entspricht dem Verhalten bei den a-Messungen.

Der Zeitpunkt von $2.P_i$ ist dagegen mit 34 min bei Ti (sauer): 5.000b zu 18 min bei Ti (sauer): 10.000b nach der Zugabe statistisch signifikant unterschiedlich. Auch zwischen dem Eintreten des globalen Minimums $3.P_i$ nach 38 min bei Ti (sauer): 5.000b bzw. 21 min bei Ti (sauer): 10.000b besteht ein statistisch gesicherter Unterschied. Die Zeit zwischen $2.P_i$ und $3.P_i$ beträgt bei beiden Messungen jedoch 2 – 3 min. Das zeitliche Intervall des zweiten Abfalls ist also bei Ti (sauer): 5.000b und Ti (sauer): 10.000b statistisch gleich.

Nach ca. 90 min kommt es zum Einstellen eines gleichbleibenden Niveaus der Stromdichte. S_i^* ist statistisch signifikant von null verschieden. Abb. 15 ist ein klarer Trend zu entnehmen, dass es sich auch bei $3.P_i^*$ um einen statistisch signifikanten Extremwert handelt. Da bei Ti (sauer): 5.000 nur 3 der 10 Messungen den Verlauf einer b-Messung zeigten, kann aufgrund der geringen Anzahl eine statistische Signifikanz nicht mit Sicherheit bewiesen werden. Sowohl hinsichtlich $1.P_i^*$ als auch $3.P_i^*$ und S_i^* gibt es keine statistisch signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen Fluoridkonzentrationen (siehe Abb. 15).

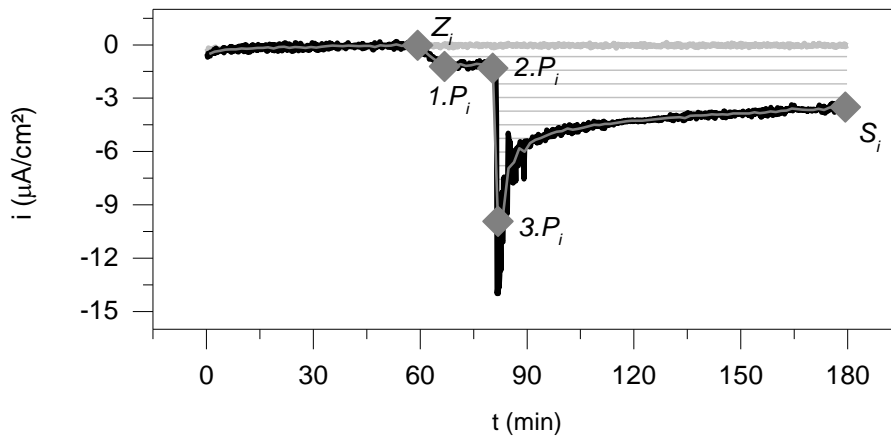


Abb. 14: ECN-Messung: i/t , Beispielkurve zu Ti (sauer): 10.000b (schwarz), gleitender Durchschnitt 10. Ordnung (dunkelgrau), effektive Flächenladungsdichte (grau schraffiert); Z_i : Wert zum Zeitpunkt der Fluoridzugabe ($t = 60$ min), $1.P_i$: Wert am lokalen Minimum der Stromdichte, $2.P_i$: Wert zum Zeitpunkt, ab dem es zum Abfall der Stromdichte kommt, $3.P_i$: Wert am globalen Minimum der Stromdichte, S_i : Wert zum Schluss der Messung

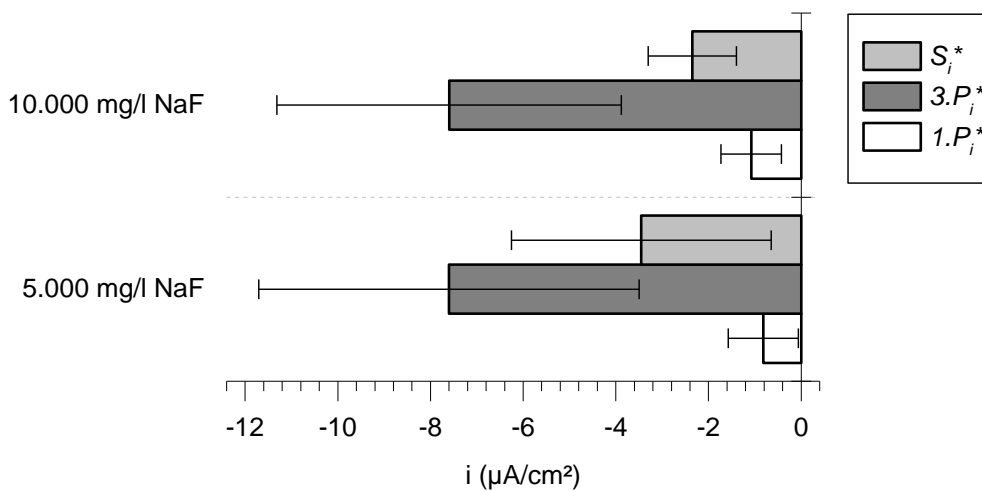


Abb. 15: effektive Stromdichte für Ti (sauer): 5.000b und Ti (sauer): 10.000b: am Punkt des Minimums (weiß), am Punkt des Extremums (dunkelgrau) und am Messungsende (hellgrau)

4.1.2 Amplitudenverteilung der ECN-Messungen

Wie zu Beginn des Kapitels 4.1 erwähnt, wurden die ECN-Messungen anhand der charakteristischen Punkte in Zeitintervalle eingeteilt, um sie auf die Ein-

stellung eines elektrochemischen Gleichgewichts zu untersuchen. Dazu wurde in den Intervallen die Amplitudenverteilung des Rauschens betrachtet und mit einer Gaußschen Normalverteilungskurve verglichen. Dabei gibt das Maximum der Normalverteilungskurve den Trend der Stromdichte im betreffenden Intervall an. Die ersten 20 min der Messungen wurden jeweils ausgeklammert, da diese Zeit zum Einpendeln in ein erstes Gleichgewicht benötigt wurde.

4.1.2.1 CoCrMo-Legierung: Amplitudenverteilung

Die ECN-Messungen zur CoCrMo-Legierung wurden jeweils komplett zusammengefasst, da sie keine charakteristischen Punkte enthielten. Die Messungen weisen eine Gaußsche Amplitudenverteilung auf. Das Maximum der Normalverteilungskurve schwankt dabei um den Wert $0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (siehe Abb. 16).

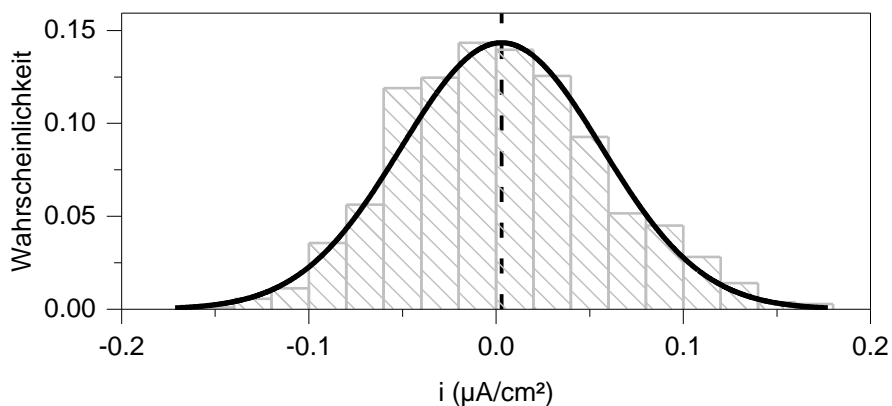


Abb. 16: Amplitudenverteilung der ECN-Messung: CoCrMo (sauer): 1.000 (grau), Gaußsche Normalverteilungskurve (durchgehende schwarze Linie), Maximum der Gaußschen Kurve bei $0,003 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (gestrichelte Linie)

4.1.2.2 Titan-Legierung: Amplitudenverteilung

Die ECN-Messungen zur Titan-Legierung wurden anhand der charakteristischen Punkte in Zeitintervalle unterteilt. Lediglich die beiden niedrigen Konzentrationen in **neutraler Lösung** wurden wie die CoCrMo-Messungen komplett zusammengefasst, da es keine prägnanten Punkte gab.

Für die ECN-Messung zur Titanlegierung mit einer Fluoridkonzentration von 10.000 mg/l (neutral) wurden drei Intervalle gewählt:

- (1) von der 20. Minute nach Messbeginn bis zur Zugabe (Intervall 1)
- (2) vom lokalen Minimum $1.P_i$ bis zum Einstellen eines gleichbleibenden Niveaus (siehe Kap. 4.1.1.2) (Intervall 2)
- (3) vom Einstellen des gleichbleibenden Niveaus bis zum Ende der Messung (Intervall 3)

Das Intervall 1 zeigt eine Gaußsche Normalverteilungskurve mit Maximum um $0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Es hat sich ein konstantes Niveau eingestellt, das statistisch dem der Baseline-Messung entspricht.

Im Intervall 2 ist eine Übereinstimmung der Amplitudenverteilung mit einer Gaußkurve erkennbar. Sie fällt aber weniger deutlich aus als im Intervall 1. Zudem hat sich das Maximum der Gaußschen Kurve um $-0.295 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ verschoben (siehe Abb. 17).

Im Intervall 3 dagegen besteht eine hohe Kongruenz zwischen Gaußscher Kurve und Amplitudenverteilung. Die Stromdichte pendelt um ein gleichbleibendes Niveau. Das Maximum der Gaußkurve hat sich relativ zur Baseline-Messung statistisch signifikant ins Negative verschoben (siehe Abb. 18).

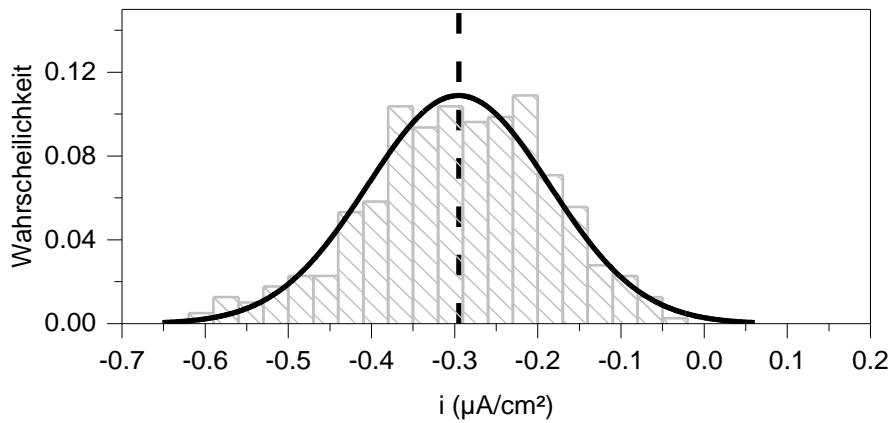


Abb. 17: Amplitudenverteilung der ECN-Messung im Intervall 2: Ti (neutral): 10.000 (grau), Gaußsche Normalverteilungskurve (durchgehende schwarze Linie), Maximum der Gaußschen Kurve bei $-0.295 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (gestrichelte Linie)

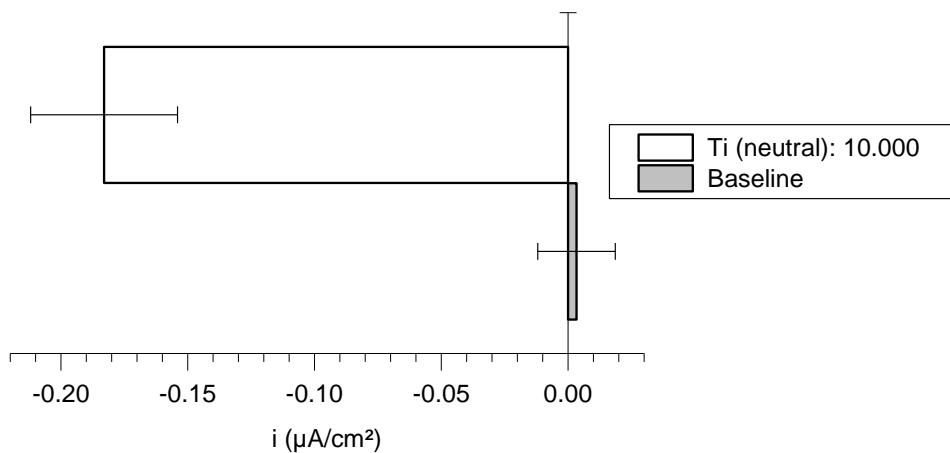


Abb. 18: eingependeltes Gleichgewicht im Intervall 3: Ti (neutral): 10.000 (weiß) und der Baseline-Messung (grau)

Die Intervalleinteilung der ECN-Messungen zur Titan-Legierung in **saurer Lösung** mit einem charakteristischen Punkt (a-Messungen) wurde nach der zu Ti (neutral): 10.000 beschriebenen Methode vorgenommen (siehe oben).

Die Amplitudenverteilung in den Intervallen gleicht bei allen Messungen der von Ti (neutral): 10.000. Intervall 1 und 3 weisen eine hohe Deckung zwischen Amplitudenverteilung und Gaußscher Normalverteilung auf. Im Intervall 2 ist diese Übereinstimmung erkennbar, aber geringer. Am Ende der Messung in Intervall 3 hat sich das Maximum der Normalverteilungskurve statistisch signifikant zu dem der Baseline verschoben (siehe Abb. 19).

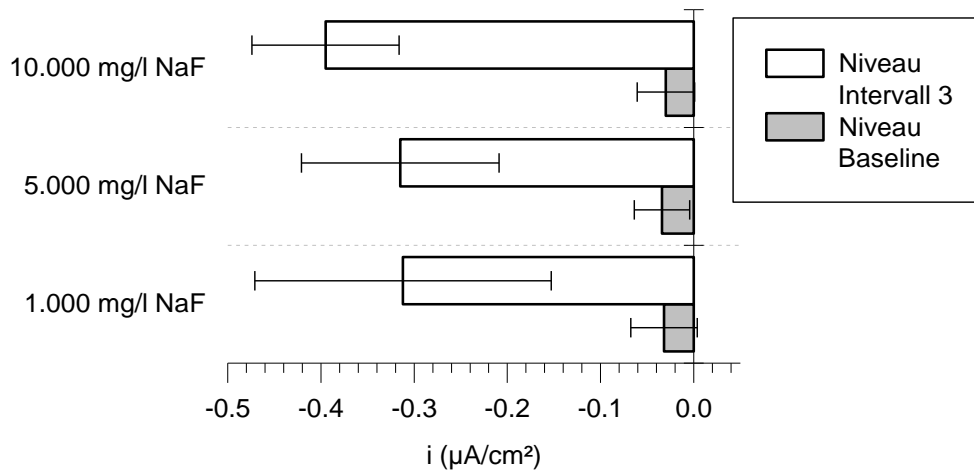


Abb. 19: eingependeltes Gleichgewicht im Intervall 3: Ti (sauer): 1.000, Ti (sauer): 5.000a und Ti (sauer): 10.000a (weiß) und der Baseline-Messung (grau)

Die b-Messungen der hohen Fluoridkonzentrationen wurden in vier Intervalle eingeteilt:

- (1) von der 20. Minute nach Messbeginn bis zur Zugabe (Intervall 1)
- (2) vom lokalen Minimum $1.P_i$ bis zum zweiten Abfall der Stromdichte $2.P_i$ (Intervall 2)
- (3) vom globalen Minimum $3.P_i$ bis zum Einstellen eines gleichbleibenden Niveaus (Intervall 3) (siehe Kap. 4.1.1.2)
- (4) vom Einstellen des gleichbleibenden Niveaus bis zum Ende der Messung (Intervall 4).

Intervall 1 verhält sich so wie bei allen Messungen von Titan in saurer Lösung.

Im Intervall 2 liegt, wie bei den a-Messungen, eine gewisse Kongruenz zwischen Normalverteilung und Amplitudenverteilung vor, die jedoch schwächer

als in Intervall 1 ausfällt. Die Maxima der Gaußschen Kurve haben sich statistisch signifikant zur Baseline verschoben (siehe Abb. 20).

Im Intervall 3 liegt keine Übereinstimmung zur Gaußschen Normalverteilung vor (siehe Abb. 21).

Die Amplitudenverteilung im vierten Intervall stimmt wieder mit der Normalverteilungskurve überein. Sie ist wie Intervall 2 statistisch signifikant zu den Baseline-Messungen versetzt (siehe Abb. 22).

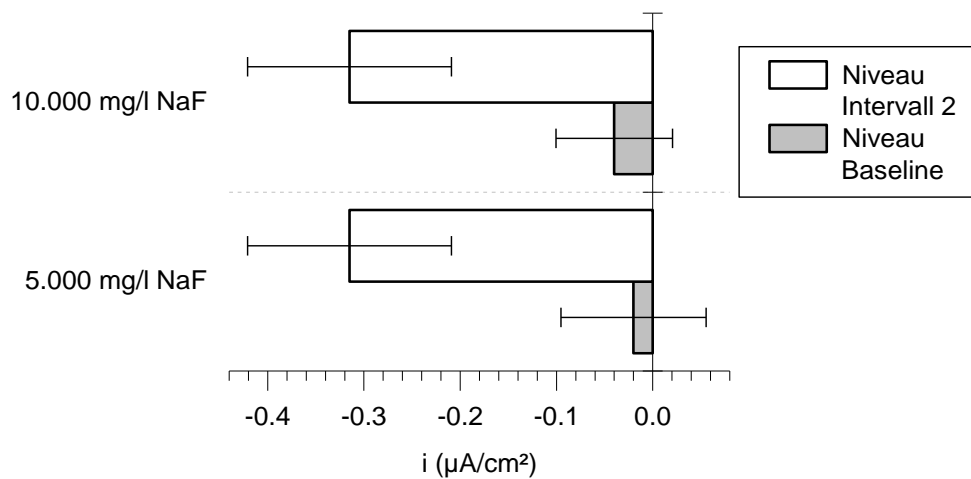


Abb. 20: eingependeltes Gleichgewicht im Intervall 2: Ti (sauer): 5.000b und Ti (sauer): 10.000b (weiß) und Baseline-Messung (grau)

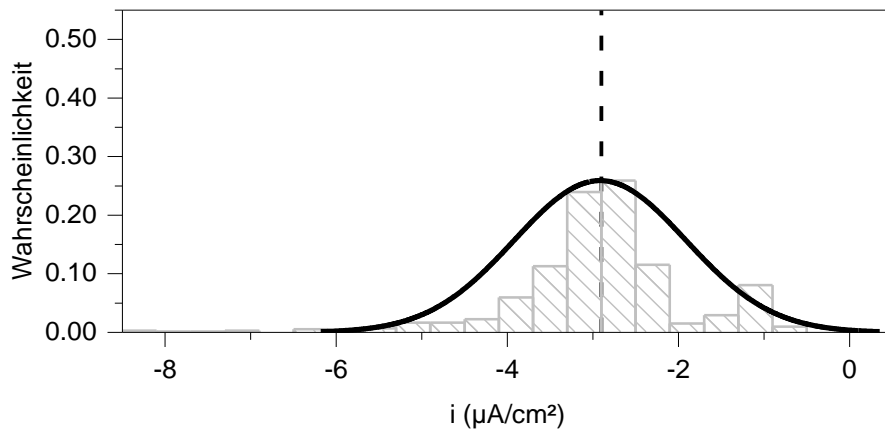


Abb. 21: Amplitudenverteilung der ECN-Messung im Intervall 3: Ti (sauer): 10.000b (grau), Gaußsche Normalverteilungskurve (durchgehende schwarze Linie), Maximum der Gaußschen Kurve bei $-2,9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (gestrichelte Linie)

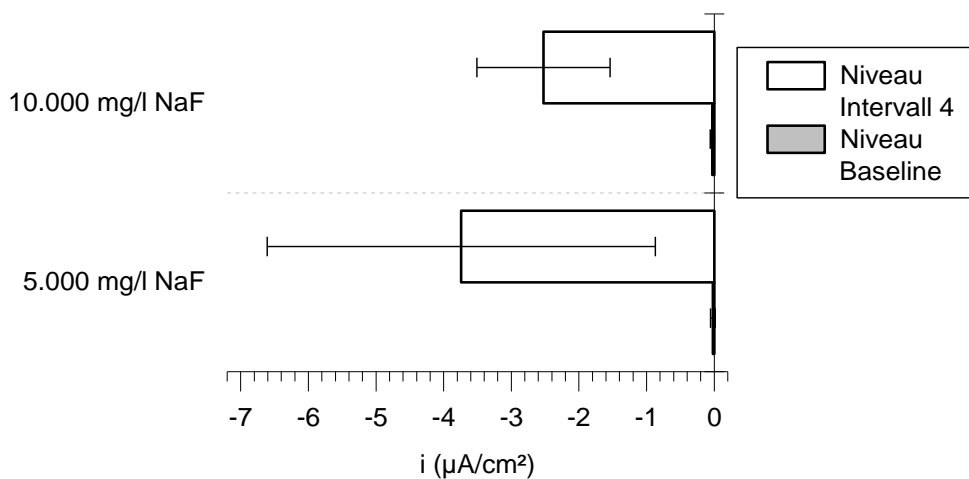


Abb. 22: eingependeltes Gleichgewicht im Intervall 4: Ti (sauer): 5.000b und Ti (sauer): 10.000b (weiß) und Baseline-Messung (grau)

4.1.3 Flächenladungsdichte der ECN-Messungen

Um die während der Messung geflossene elektrische Flächenladungsdichte σ zu betrachten, wurden die Integrale unter den Messkurven bestimmt.

$$\sigma = i * t$$

Der Einfluss der Fluoridzugabe ergab sich wiederum aus der Differenz zwischen Messung mit Zugabe und Baseline-Messung.

4.1.3.1 CoCrMo-Legierung: Flächenladungsdichte

Die Flächenladungsdichten der Messungen der CoCrMo-Legierung schwanken um 0 mC/cm². Sie werden hauptsächlich durch das anfängliche Abfallen oder Ansteigen der Stromdichte auf die Nulllinie bestimmt. Da dies allerdings vor der Einstellung des Gleichgewichts und vor Fluoridzugabe stattfindet, ist für die CoCrMo-Legierung von einer effektiven, d.h. fluoridbedingten Flächenladungsdichte von 0 mC/cm² auszugehen. Es besteht laut statistischer Auswertung kein signifikanter Unterschied zu den Baseline-Messungen.

4.1.3.2 Titan-Legierung: Flächenladungsdichte

Die Titan-Legierung weist in **neutraler Lösung** mit zunehmender Fluoridkonzentration eine zunehmende elektrische Flächenladungsdichte auf. Ein statistisch signifikanter Unterschied besteht allerdings nur zwischen Ti (neutral): 10.000 und der Baseline-Messung.

In **saurer NaCl-Lösung** hat schon die Baseline-Messung eine statistisch signifikant höhere Flächenladungsdichte als die Baseline-Messung im neutralen Milieu. Alle Messungen mit Fluoridzugabe unterscheiden sich statistisch gesichert von der Baseline. Sowohl bei den a- als auch den b-Messungen besteht zwischen den verschiedenen Fluoridkonzentrationen bezüglich der effektiven Flächenladungsdichte kein statistisch signifikanter Unterschied. Die Flächenladungsdichten der b-Messungen sind jedoch signifikant größer als die der a-Messungen.

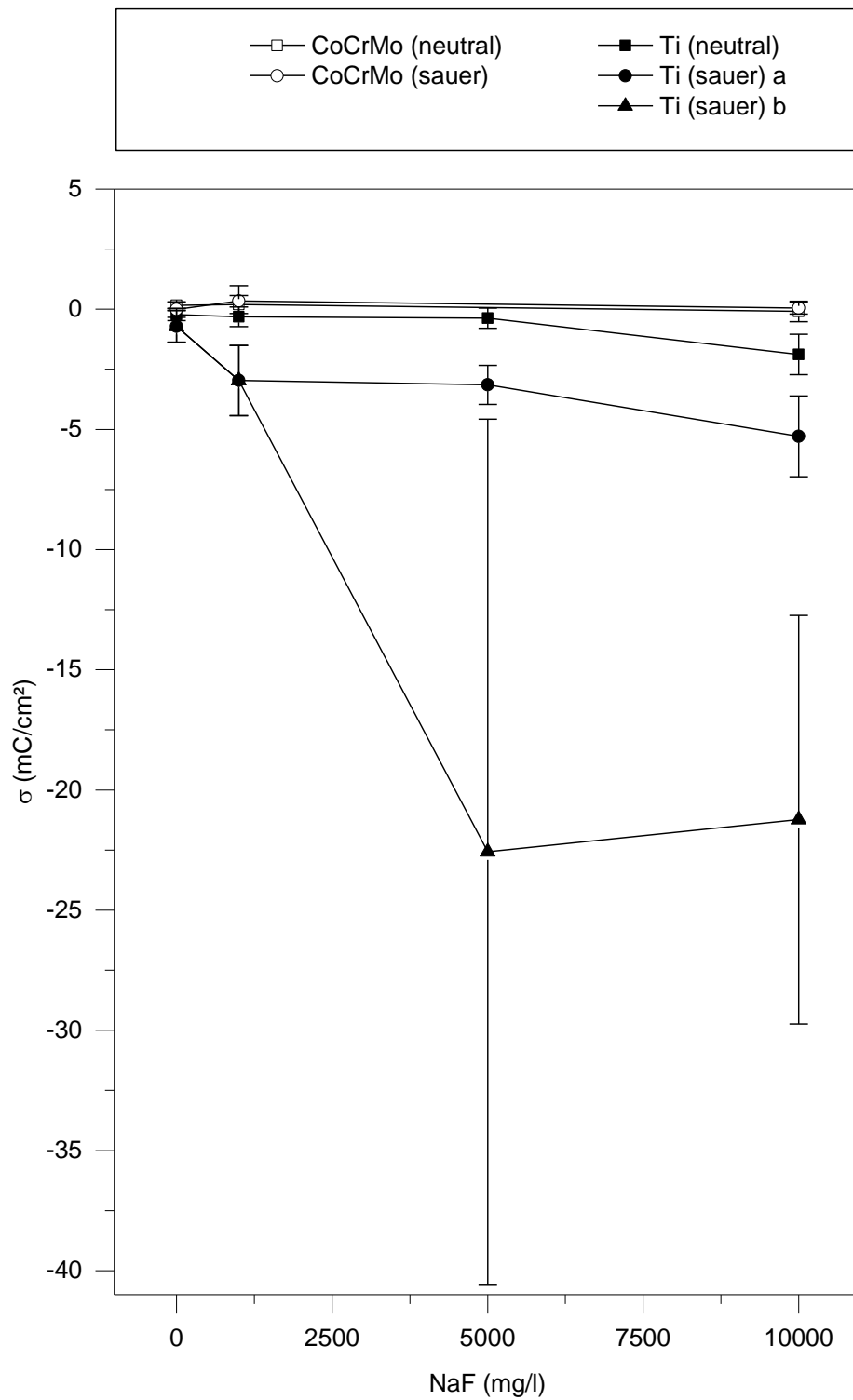


Abb. 23: elektrische Flächenladungsdichte (σ) der ECN-Messungen: CoCrMo (ungefüllte Symbole), Titan (gefüllte Symbole)

4.1.4 Bestimmung des Massenverlustes

Um den Massenverlust, der während der Messungen an der Probenoberfläche in der B-Kammer stattfand, zu ermitteln, wurden zwei Methoden verfolgt. Einerseits erfolgte nach Messungsende eine spektrometrische Analyse des Elektrolyten. Andererseits wurde der Massenverlust mittels der Faradayschen Gesetze anhand der Flächenladungsdichte errechnet. Abschließend wurden beide Werte miteinander verglichen, um zu prüfen, ob die Faradayschen Gesetze sich in der Praxis auf die durch Fluorid-Ionen beeinflusste Korrosion von Titan anwenden lassen.

4.1.4.1 Spektrometrische Analyse des Elektrolyten

Bei den spektrometrischen Untersuchungen wurden die Elektrolyte nach der Messung auf den Gehalt an Co, Cr, Mo, Mn, Ni, Si, Ti und W in der Lösung untersucht. Die untersuchten Lösungen der CoCrMo-Legierung wiesen unabhängig vom pH-Wert und der Fluoridkonzentration kein Co, Cr, Mo, Mn, Ni und W auf. Die Siliziumwerte betragen dagegen bei beiden Legierungen, also sowohl bei CoCrMo als auch bei Titan in der B-Kammer, unabhängig von pH-Wert und Fluoridkonzentration zwischen 0,3 – 3,28 µg/ml. Bei den Titan-Messungen in saurer Lösung mit Fluoridzugabe ist außer Silizium auch Titan in detektierbaren Mengen vorhanden (siehe Abb. 24).

4.1.4.2 Faradaysche Gesetze

Bei den Berechnungen ergibt sich für die CoCrMo-Messungen kein statistisch signifikanter Massenverlust. Das bestätigen auch die Ergebnisse der spektrometrischen Bestimmung.

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 [10, 24]. Die errechneten Ergebnisse sind statistisch signifikant geringer als die durch das Spektrometer ermittelten (siehe Abb. 24).

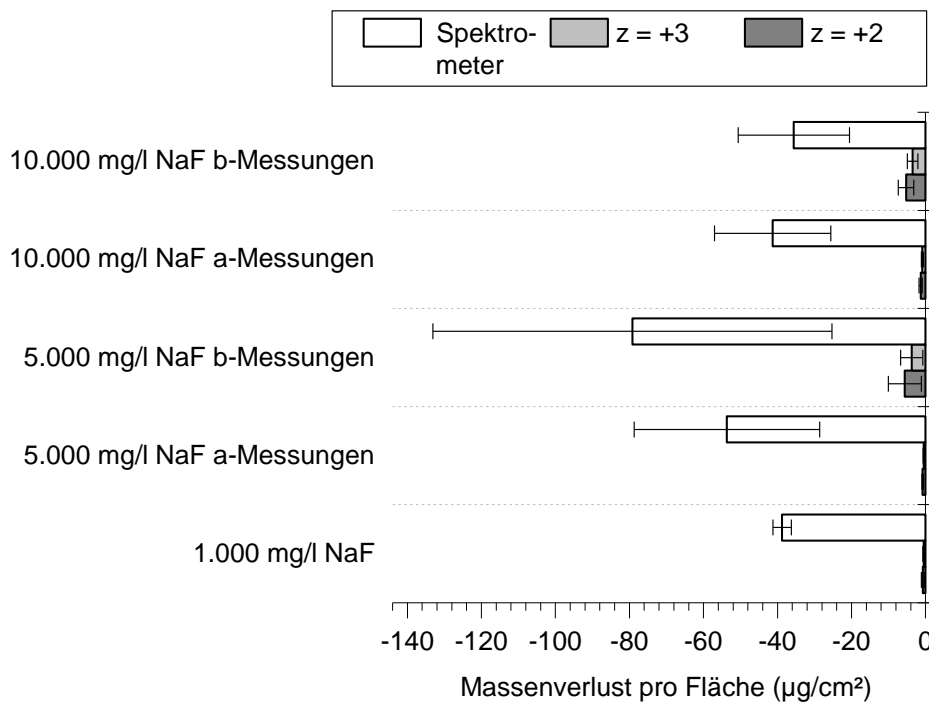


Abb. 24: Massenverlust pro Fläche an Titan während der Messungen von Titan-Legierung in saurem Milieu: mit Spektrometer ermittelte Werte (weiß), errechnete Werte mit Titanladungszahl +3 (hellgrau), errechnete Werte mit Titanladungszahl +2 (dunkelgrau)

4.2 EPN-Messungen

Von den elektrochemischen Potential-Rauschmessungen wurden jeweils die Mittelwertkurven mit Standardabweichung errechnet. Die Kurven werden in Teil C des Anhangs aufgeführt.

Aus den Kurven wurden charakteristische Werte abgelesen (gekennzeichnet durch den Index E für das Potential) und jeweils die Mittelwerte mit Standardabweichung ermittelt. Die Werte werden in Teil D des Anhangs aufgeführt.

Um den Einfluss der Fluoridzugabe auf das Potential zu untersuchen, wurde die Differenz aus Messung mit Fluoridzugabe und Baseline-Messung gebildet. Dazu wurden die prägnanten Punkte einer Messung auf die zugehörige Baseline-Messung projiziert. Die so ermittelten Werte sind wieder mit * gekennzeichnet.

4.2.1 CoCrMo-Legierung: E/t-Kurven

Die EPN-Messungen zur CoCrMo-Legierung weisen in **neutraler Lösung** einen leichten Abfall des Potentials mit anschließendem erneuten Anstieg und Einstellung eines neuen Niveaus auf.

Der Abfall, gekennzeichnet durch $1.P_E$, findet direkt in der ersten Minute nach der Zugabe, bezeichnet durch Z_E , statt. Im Laufe der folgenden ein bis drei Minuten kommt es dann zu einem erneuten Ansteigen auf $2.P_E$. Der Abfall ist bei beiden Fluoridkonzentrationen so gering, dass er nicht als statistisch signifikant angesehen werden kann.

CoCrMo (neutral): 1.000 und CoCrMo (neutral): 10.000 unterscheiden sich darin, dass es bei der niedrigeren Konzentration unmittelbar nach $2.P_E$ zum Einstellen eines neuen Gleichgewichtes kommt, wohingegen bei CoCrMo (neutral): 10.000 ein langsames Absinken des Potentials auf das neue Gleichgewicht führt (siehe Abb. 25a und 25b). S_E^* ist bei 10.000 mg/l NaF statistisch signifikant von null verschieden. Bei 1.000 mg/l NaF ist dies nicht der Fall.

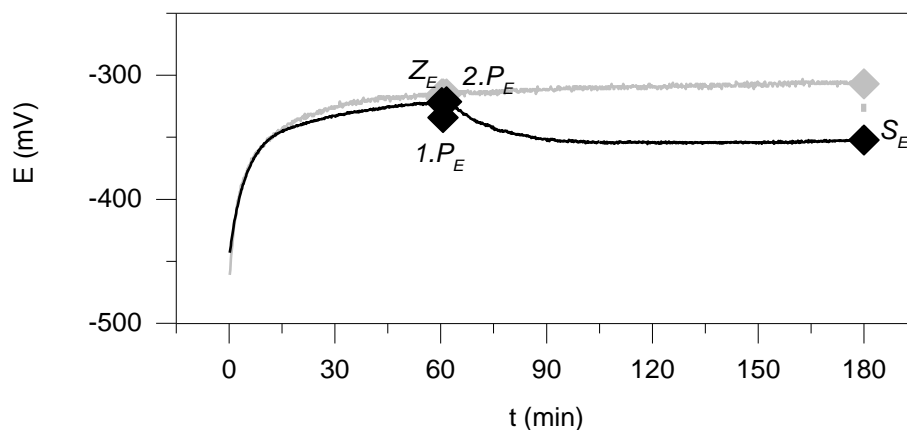


Abb. 25a: EPN-Messung: E/t, Mittelwertkurve von CoCrMo (neutral): 10.000 (schwarz), Baseline-Messung (grau), gebildete Differenzen (gestrichelte Linien), Z_E : Wert zum Zeitpunkt der Fluoridzugabe ($t = 60$ min), $1.P_E$: Wert am lokalen Minimum, $2.P_E$: Punkt, auf den das Potential nach Fluoridzugabe wieder ansteigt, S_E : Wert am Schluss der Messung

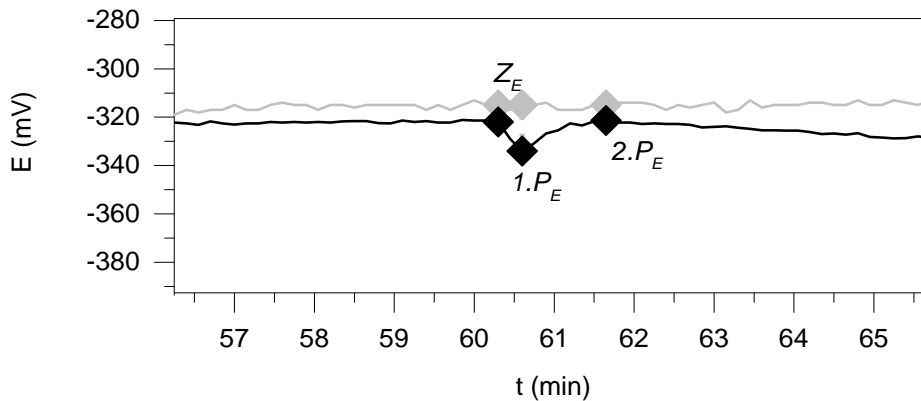


Abb. 25b: Ausschnitt: EPN-Messung: E/t, Mittelwertkurve von CoCrMo (neutral): 10.000 (schwarz), Baseline-Messung (grau), gebildete Differenzen (gestrichelte Linien), Z_E : Wert zum Zeitpunkt der Fluoridzugabe ($t = 60$ min), $1.P_E$: Wert am lokalen Minimum, $2.P_E$: Punkt, auf den das Potential nach Fluoridzugabe wieder ansteigt

In **saurer Lösung** fällt das Potential in den EPN-Messungen zur CoCrMo-Legierung nach Fluoridzugabe stärker ab als im neutralen Milieu. Nach einem lokalen Maximum, bezeichnet mit $2.P_E$, fällt das Potential auf ein weiteres Minimum, gekennzeichnet durch $3.P_E$, ab. Anschließend steigt es wieder leicht an (siehe Abb. 26).

Sowohl bei niedriger als auch bei hoher Konzentration ist $1.P_E^*$ signifikant von null verschieden. Nach dem ersten Abfall in der ersten Minute kommt es ca. 7 – 11 min nach der Zugabe zu einem erneuten Anstieg des Potentials. Sowohl $1.P_E^*$ als auch $2.P_E^*$ sind statistisch signifikant von null verschieden. Das erneute Absinken des Potentials erreicht sein lokales Minimum nach 22 min (CoCrMo (sauer): 1.000), bzw. 45 min (CoCrMo (sauer): 10.000). $3.P_E^*$ und S_E^* unterscheiden sich statistisch signifikant von null. Wie in Abb. 27 ersichtlich besteht zwischen $1.P_E^*$, $3.P_E^*$ und S_E^* für die jeweilige Messkonstellation keine statistisch signifikanten Unterschiede. Die Unterschiede zwischen den Fluoridkonzentrationen sind dagegen statistisch gesichert.

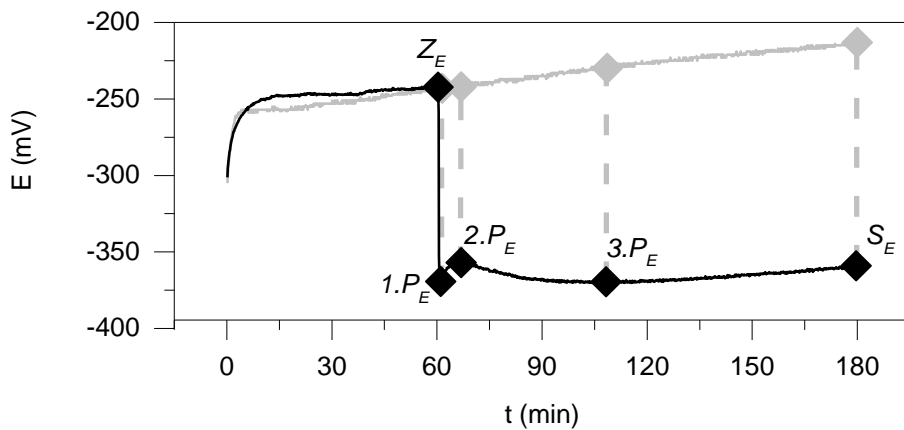


Abb. 26: EPN-Messung: E/t , Mittelwertkurve von CoCrMo (sauer): 1.000 (schwarz), Baseline-Messung (grau), gebildete Differenzen (gestrichelte Linien), Z_E : Wert zum Zeitpunkt der Fluoridzugabe ($t = 60$ min), $1.P_E$: Wert am lokalen Minimum nach Fluoridzugabe, $2.P_E$: Wert am lokalen Maximum, $3.P_E$: Wert am zweiten lokalen Minimum, S_E : Wert am Schluss der Messung

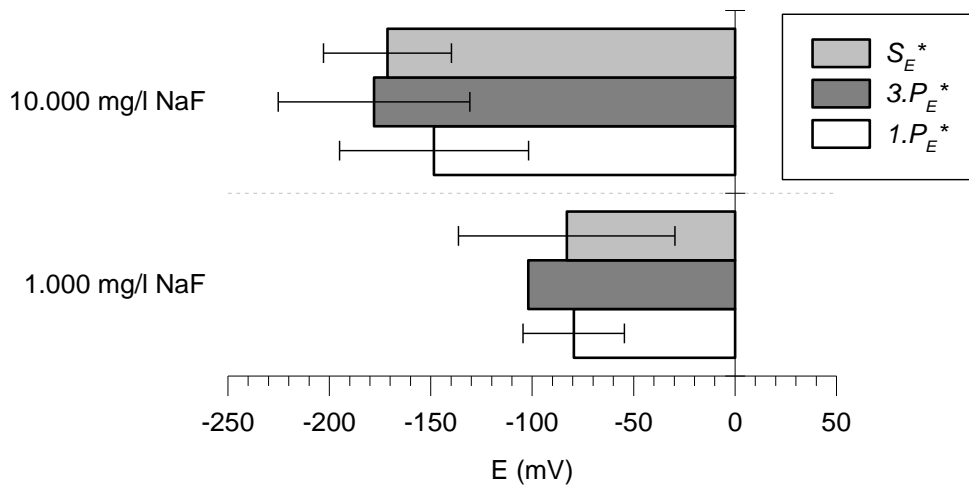


Abb. 27: effektives Potential der CoCrMo-Legierung in saurer Lösung: am Punkt des auf die Fluoridzugabe folgenden Minimums (weiß), am zweiten Minimum (dunkelgrau) und am Messungsende (hellgrau) (Der Fehlerbalken bei 1.000 mg/l NaF $3.P_E^*$ ist zwar vorhanden, aber gleich null, da nur 2 von 5 Messungen diesen Punkt aufwiesen und die beiden Messungen in dieser Differenz identisch waren.)

4.2.2 Titan-Legierung: E/t-Kurven

Die EPN-Messungen zur Titan-Legierung weisen bei der niedrigsten Fluoridkonzentration im **neutralen Milieu** ein ähnliches Verhalten auf wie CoCrMo (neutral): 1.000. Ungefähr eine Minute nach Zugabe kommt es zu einem lokalen Minimum, das sich statistisch signifikant von der Baseline-Messung unterscheidet. Danach steigt das Potential innerhalb der nächsten Minute wieder etwas an und stellt sich dann auf ein gleichbleibendes Niveau ein. Sowohl $1.P_E^*$ als auch S_E^* unterscheiden sich statistisch signifikant von null.

Bei den höheren Fluoridkonzentrationen kommt es nach einem ersten schnellen Abfall mit anschließend kleinem Anstieg zu einem darauf folgenden langsamen Absinken des Potentials auf ein lokales Minimum $3.P_E$. Der nachfolgende Anstieg verläuft parallel zur Baseline (siehe Abb. 28a und 28b). $1.P_E^*$ und $2.P_E^*$ unterscheiden sich bei einer Fluoridkonzentration von 5.000 mg/l statistisch signifikant von null. Bei den Messungen mit 10.000 mg/l NaF gilt dies nicht.

Zeitlich tritt der erste Abfall innerhalb der ersten bis zweiten Minute nach Zugabe auf. Das anschließende Maximum tritt dann ein bis zwei Minuten danach auf. Das im Folgenden auftretende zweite Minimum $3.P_E^*$ ist statistisch signifikant kleiner als das erste direkt nach der Zugabe. Es unterscheidet sich auch statistisch gesichert von null.

Bei Ti (neutral): 5.000 tritt das zweite Minimum $3.P_E$ ca. 63 min nach der Zugabe auf, bei 10.000 mg/l NaF schon nach 40 min. S_E^* ist bei beiden hohen Fluoridkonzentrationen signifikant von null verschieden. Untereinander unterscheiden sich die Schlusswerte der Messungen in neutraler Lösung mit Fluoridzugabe jedoch nicht. $1.P_E^*$ unterscheidet sich bei allen EPN-Messungen zur Titan-Legierung in neutralem Milieu signifikant von S_E^* und bei Ti (neutral): 5.000 und Ti (neutral): 10.000 auch von $3.P_E^*$. Bei diesen beiden Messkonstellationen unterscheiden sich $3.P_E^*$ und S_E^* statistisch nicht gesichert voneinander. Die Unterschiede der jeweiligen Werte zwischen den Fluoridkonzentrationen sind nicht signifikant (siehe Abb. 29).

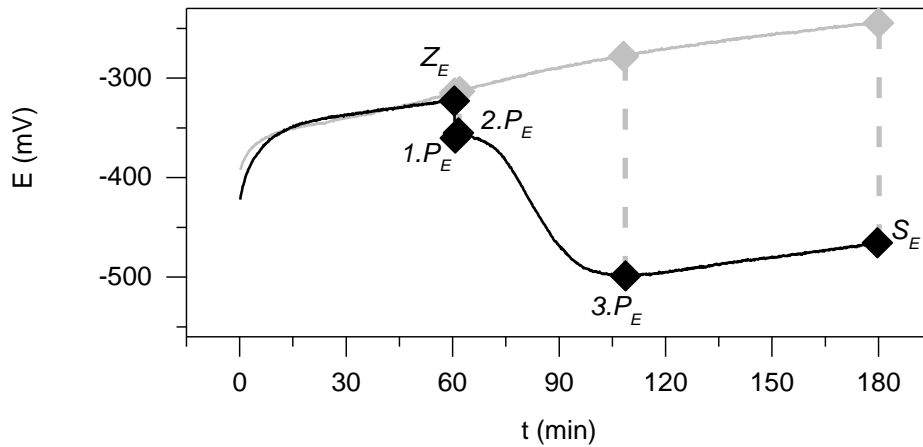


Abb. 28a: EPN-Messung: E/t , Mittelwertkurve von Ti (neutral): 10.000 (schwarz), Baseline-Messung (grau), gebildete Differenzen (gestrichelte Linien), Z_E : Wert zum Zeitpunkt der Fluoridzugabe ($t = 60$ min), $1.P_E$: Wert am lokalen Minimum nach der Fluoridzugabe, $2.P_E$: Wert am lokalen Maximum, $3.P_E$: Wert am zweiten lokalen Minimum, S_E : Wert am Schluss der Messung

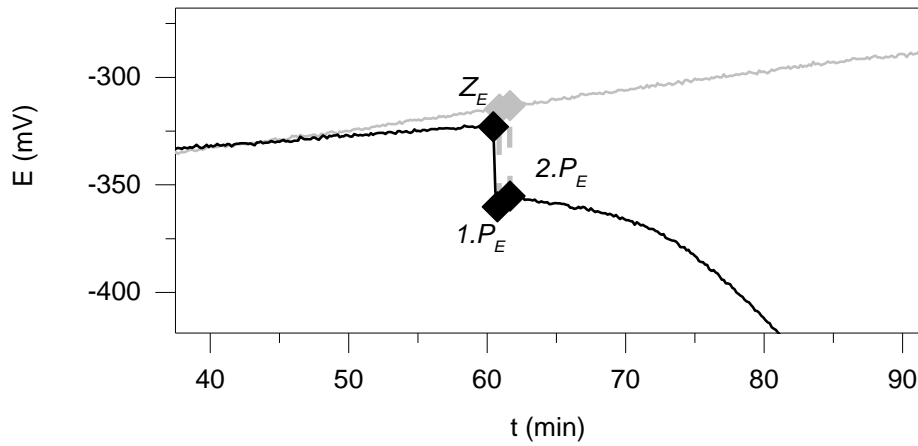


Abb. 28b: Ausschnitt: EPN-Messung: E/t , Mittelwertkurve von Ti (neutral): 10.000 (schwarz), Baseline-Messung (grau), gebildete Differenzen (gestrichelte Linien), Z_E : Wert zum Zeitpunkt der Fluoridzugabe ($t = 60$ min), $1.P_E$: Wert am lokalen Minimum nach der Fluoridzugabe, $2.P_E$: Wert am lokalen Maximum

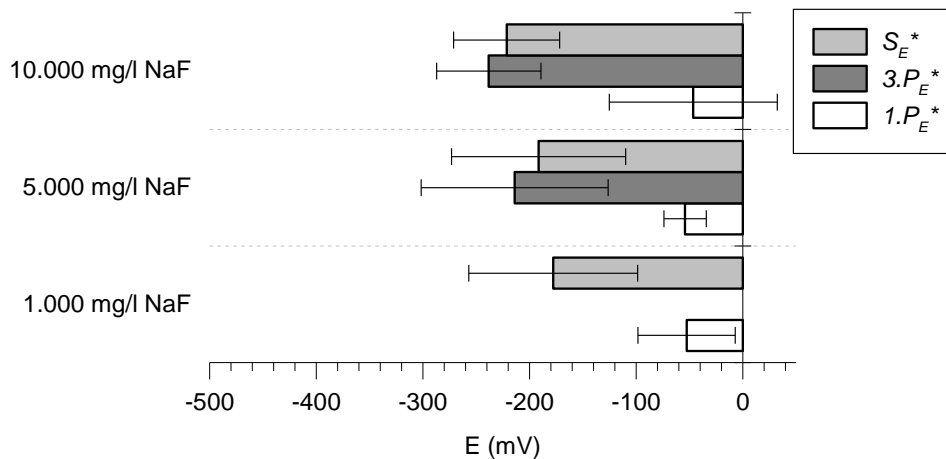


Abb. 29: effektives Potential der Titan-Legierung in neutraler Lösung: am Punkt des auf die Fluoridzugabe folgenden Minimums (weiß), am zweiten Minimum (dunkelgrau) und am Messungsende (hellgrau)

Wie am Anfang des Kapitels 4 erwähnt, treten in **saurer Lösung** bei den hohen Fluoridkonzentrationen (5.000 mg/l und 10.000 mg/l NaF) je zwei unterschiedliche Kurvenverläufe auf. Diese sind wieder mit „a“ und „b“ bezeichnet und die b-Messungen werden am Ende des Unterkapitels gesondert behandelt.

In saurer Lösung zeigen die EPN-Messungen zur Titan-Legierung bei der niedrigsten Fluoridkonzentration ein ähnliches Verhalten wie die CoCrMo-Legierung im sauren Milieu. Nach einem Abfall steigt das Potential wieder leicht an, sinkt dann auf ein zweites lokales Minimum und steigt anschließend wieder leicht an (siehe Abb. 30). $1.P_E^*$ ist statistisch signifikant von null verschieden. Dieser erste Abfall findet ca. 11 min nach der Zugabe statt. Weitere 10 min später kommt es zum lokalen Maximum $2.P_E$. Ungefähr 60 min nach der Zugabe kommt es dann zum lokalen Minimum $3.P_E$. Sowohl $3.P_E^*$ als auch S_E^* sind statistisch signifikant von null verschieden.

Bei den beiden höheren Fluoridkonzentrationen 5.000 mg/l und 10.000 mg/l NaF (a-Messungen) fehlt das lokale Maximum $2.P_E$ nach dem ersten Abfall. Stattdessen folgt ein langsames Absinken des Potentials (siehe Abb. 31). Laut

statistischer Auswertung sind $1.P_E^*$ und $3.P_E^*$ statistisch signifikant verschieden von null. Bei Ti (sauer): 5.000a kommt es 11 min nach der Zugabe zum ersten Abfall, bei Ti (sauer): 10.000a schon nach 7 min. Das lokale Minimum wird nach 35 min (Ti (sauer): 5.000a), bzw. 37 min (Ti (sauer): 10.000a) erreicht.

$1.P_E^*$ unterscheidet sich bei allen EPN-Messungen zur Titan-Legierung im sauren Milieu signifikant von S_E^* und $3.P_E^*$. $3.P_E^*$ und S_E^* unterscheiden sich statistisch nicht gesichert voneinander. Die Unterschiede der jeweiligen Werte zwischen den Fluoridkonzentrationen sind nicht signifikant (siehe Abb. 32).

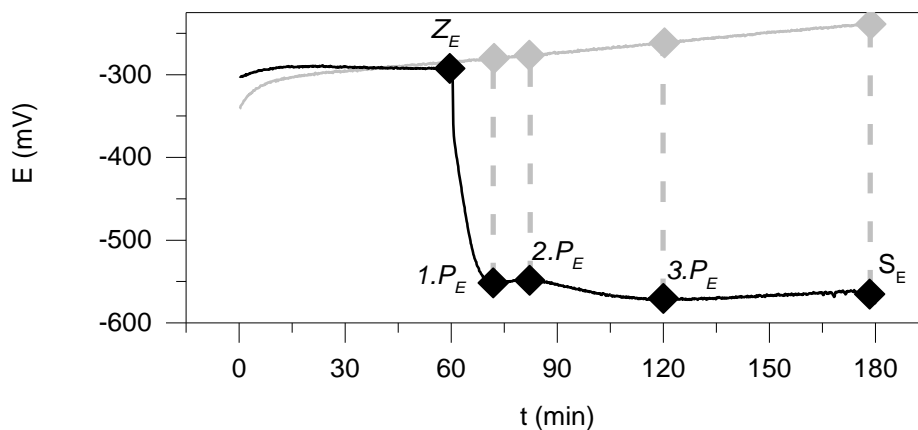


Abb. 30: EPN-Messung: E/t, Mittelwertkurve von Ti (sauer): 1.000 (schwarz), Baseline-Messung (grau), gebildete Differenzen (gestrichelte Linien), Z_E : Wert zum Zeitpunkt der Fluoridzugabe ($t = 60$ min), $1.P_E$: Wert am lokalen Minimum nach der Fluoridzugabe, $2.P_E$: Wert am lokalen Maximum, $3.P_E$: Wert am zweiten lokalen Minimum, S_E : Wert am Schluss der Messung

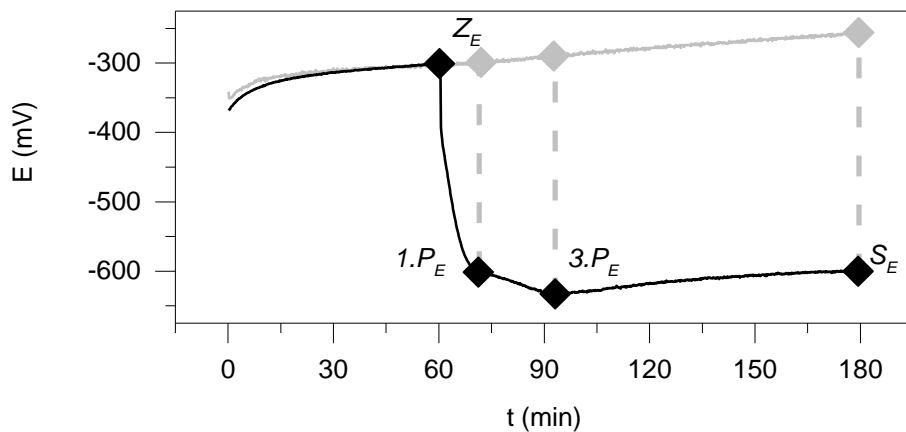


Abb. 31: EPN-Messung: E/t , Mittelwertkurve von Ti (sauer): 5.000a (schwarz), Baseline-Messung (grau), gebildete Differenzen (gestrichelte Linien), Z_E : Wert zum Zeitpunkt der Fluoridzugabe ($t = 60$ min), $1.P_E$: Wert des ersten Abfalls nach der Fluoridzugabe, $3.P_E$: Wert am zweiten lokalen Minimum, S_E : Wert am Schluss der Messung

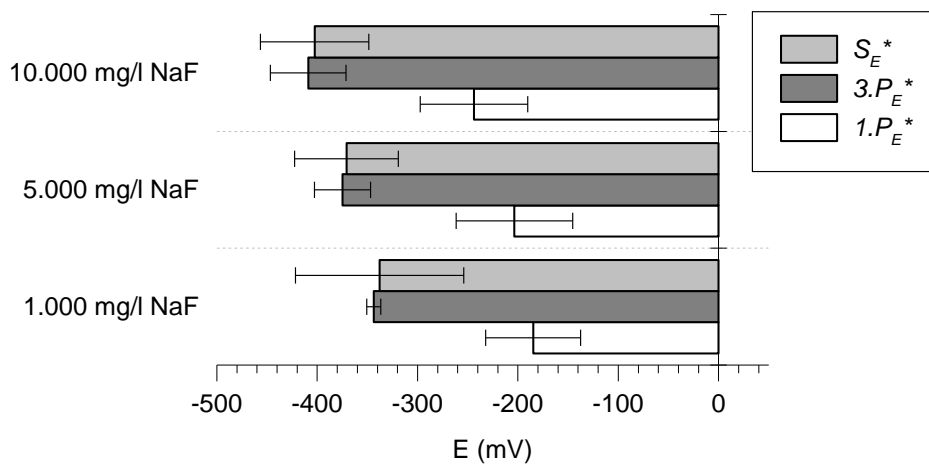


Abb. 32: effektives Potential der Titan-Legierung in saurer Lösung (Ti (sauer): 1.000, Ti (sauer): 5.000a und Ti (sauer): 10.000a) am Punkt des auf die Fluoridzugabe folgenden Abfalls (weiß), am Minimum (dunkelgrau) und am Messungsende (hellgrau)

Bei den beiden hohen Fluoridkonzentrationen tritt jeweils, wie oben erwähnt, ein weiterer, deutlich zu unterscheidender Kurvenverlauf auf, in der Arbeit als

b-Messung bezeichnet. Nach einem ersten Abfall kommt es nach einem langsamen Absinken des Potentials zu einem erneuten starken Abfall. Dabei wird der Zeitpunkt, an dem das Potential einen Wert von -720 mV – das Korrosionspotential von Titan [108] – erreicht, mit $4.P_E$ gekennzeichnet. Das danach erreichte globale Minimum wird mit $5.P_E$ bezeichnet. Anschließend bleibt das Potential auf einem konstanten Niveau (siehe Abb. 33).

$1.P_E^*$ ist statistisch signifikant von null verschieden. Dieser erste Abfall findet nach 11 min (Ti (sauer): 5.000b), bzw. nach 7 min (Ti (sauer): 10.000b) statt. Der Unterschied in $1.P_E^*$ zwischen den a- und den b-Messungen ist statistisch nicht signifikant. 30 min (Ti (sauer): 5.000b) bzw. 14 min (Ti (sauer): 10.000b) nach der Zugabe erreichen die Messungen allerdings einen Potentialwert von -720 mV , was dem Korrosionspotential von Titan entspricht. Danach kommt es bei beiden Messung innerhalb von 8 – 9 min zu einem starken Abfall des Potentials auf -1.150 mV (Ti (sauer): 5.000b) bzw. -1.200 mV (Ti (sauer): 10.000b). Anschließend stellt sich das das Potential auf ein gleichbleibendes Niveau unterhalb von -1.000 mV ein.

$1.P_E^*$, $5.P_E^*$ und S_E^* unterscheiden sich signifikant voneinander. Die Unterschiede der jeweiligen Werte zwischen den Fluoridkonzentrationen sind nicht signifikant (siehe Abb. 34).

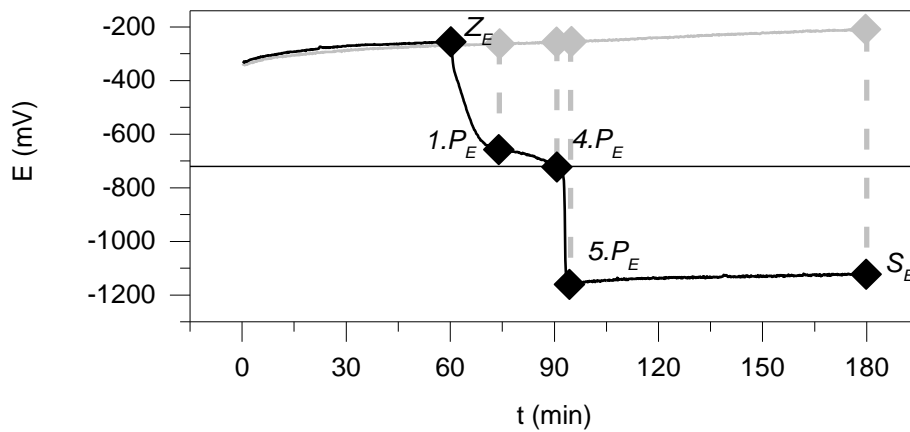


Abb. 33: EPN-Messung: E/t, Beispielmessung von Ti (sauer): 10.000b (schwarz), Baseline-Messung (grau), gebildete Differenzen (gestrichelte Linien), Z_E : Wert zum Zeitpunkt der Fluoridzugabe ($t = 60$ min), $1.P_E$: Wert des ersten Abfalls nach der Fluoridzugabe, $4.P_E$: Zeitpunkt, zu dem das Potential einen Wert von -720 mV unterschreitet, $5.P_E$: Wert am globalen Minimum, S_E : Wert am Schluss der Messung

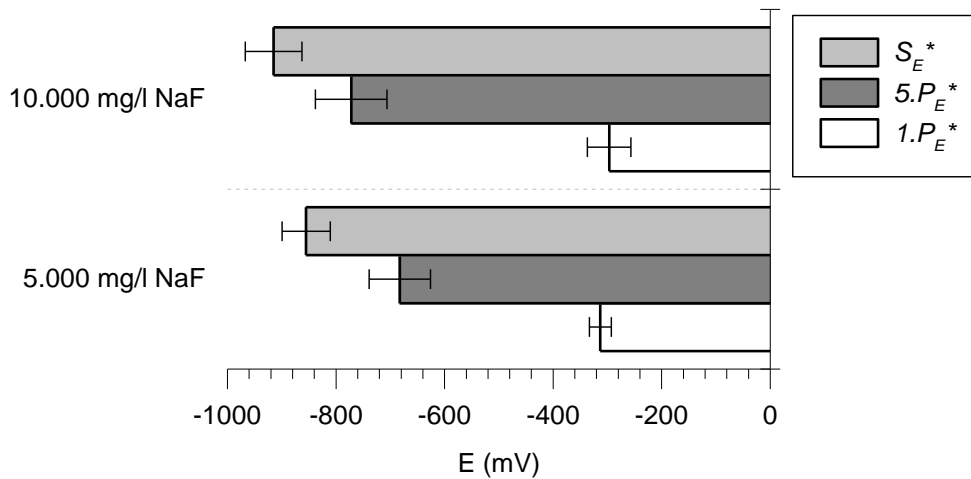


Abb. 34: effektives Potential der Titan-Legierung in saurer Lösung (Ti (sauer): 5.000b und Ti (sauer): 10.000b) am Punkt des auf die Fluoridzugabe folgenden Abfalls (weiß), am globalen Minimum (dunkelgrau) und am Messungsende (hellgrau)

4.3 Optische Betrachtung

Um die feinen, korrosionsbedingten Veränderungen an den Probenoberflächen darzustellen, werden die Bilder der Proben im Folgenden farbig dargestellt.

4.3.1 Makroskopische Betrachtung

4.3.1.1 CoCrMo-Legierung: Makroskopische Betrachtung

Die CoCrMo-Legierung zeigt sowohl in neutraler als auch in saurer Lösung keine mit dem Auge sichtbaren Veränderungen der Probenoberflächen.

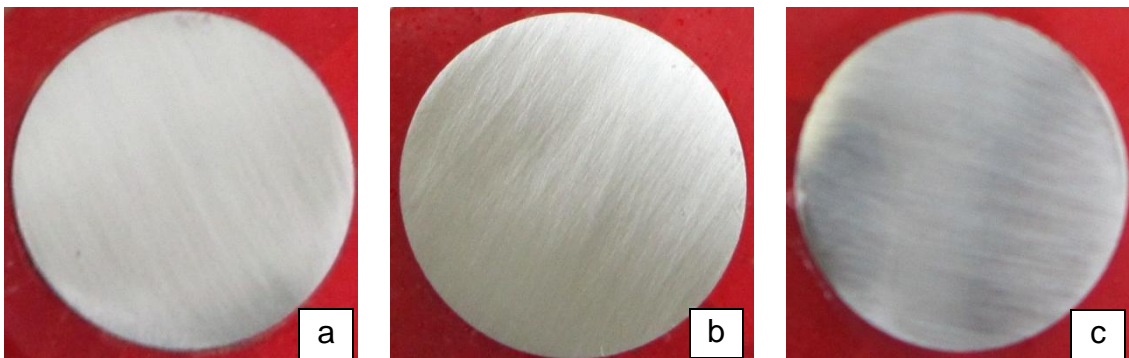


Abb. 35: CoCrMo-Probe in saurer NaCl-Lösung:

a: CoCrMo (sauer): 0

b: CoCrMo (sauer): 1.000

c: CoCrMo (sauer): 10.000

4.3.1.2 Titan-Legierung: Makroskopische Betrachtung

Bei einer Fluoridkonzentration von 10.000 mg/l weist die Titan-Legierung in **neutraler Lösung** punktuelle Verfärbungen (weißlich oder bräunlich) auf. Alle anderen Proben sind unauffällig.

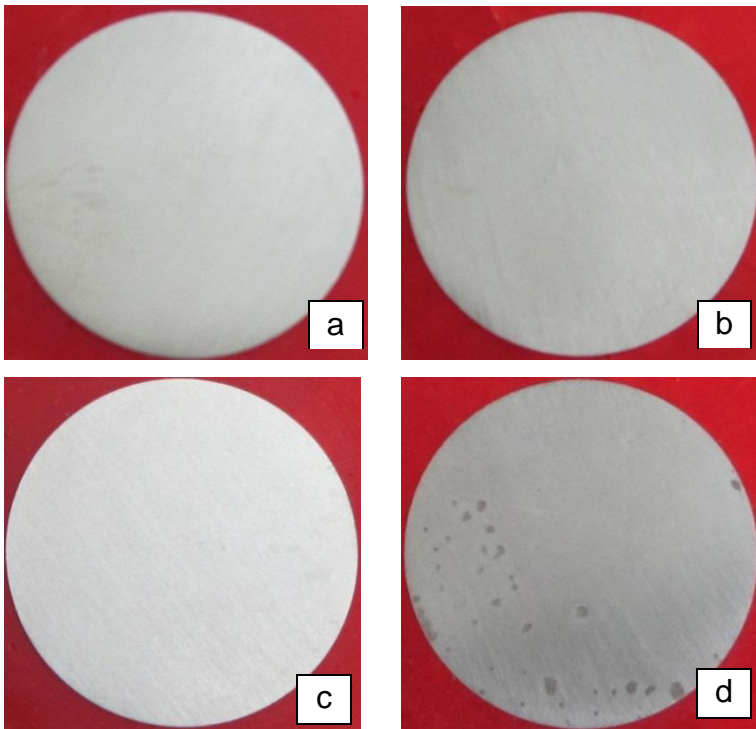


Abb. 36: Ti-Probe in neutraler NaCl-Lösung:

a: Ti (neutral): 0

b: Ti (neutral): 1.000

c: Ti (neutral): 5.000

d: Ti (neutral): 10.000 (bräunliche Verfärbung)

Bei den Baseline-Messungen mit Ti-Proben im **sauren Milieu** sind keine Veränderungen an den Proben zu sehen.

Nach den Messungen mit einer Fluoridzugabe von 1.000 mg/l haben die Ti-Proben einen leicht rötlichen Schimmer.

Bei einer Konzentration von 5.000 mg/l sind die Proben leicht verfärbt und weisen einen rot-bräunlichen Schimmer auf (a-Messungen). Einige Proben weisen weißliche, abwischbare Flecken auf. Bei den gesondert betrachteten b-Messungen dieser Konzentration lässt sich eine starke bräunliche Verfärbung erkennen. Einzelne Stellen haben den metallischen Glanz ganz verloren und erscheinen matt.

Die Titanproben der a-Messungen bei einer Fluoridzugabe von 10.000 mg/l ähneln denen der Konzentration von 5.000 mg/l NaF. Ein braun-rötlicher

Schimmer liegt auf der Oberfläche und es gibt weißliche Auflagerungen. Die Proben der b-Messungen weisen einen großflächigen Verlust des metallischen Glanzes auf. Sie erscheinen matt und grünlich. Punktuell schimmert das Metall bläulich durch.

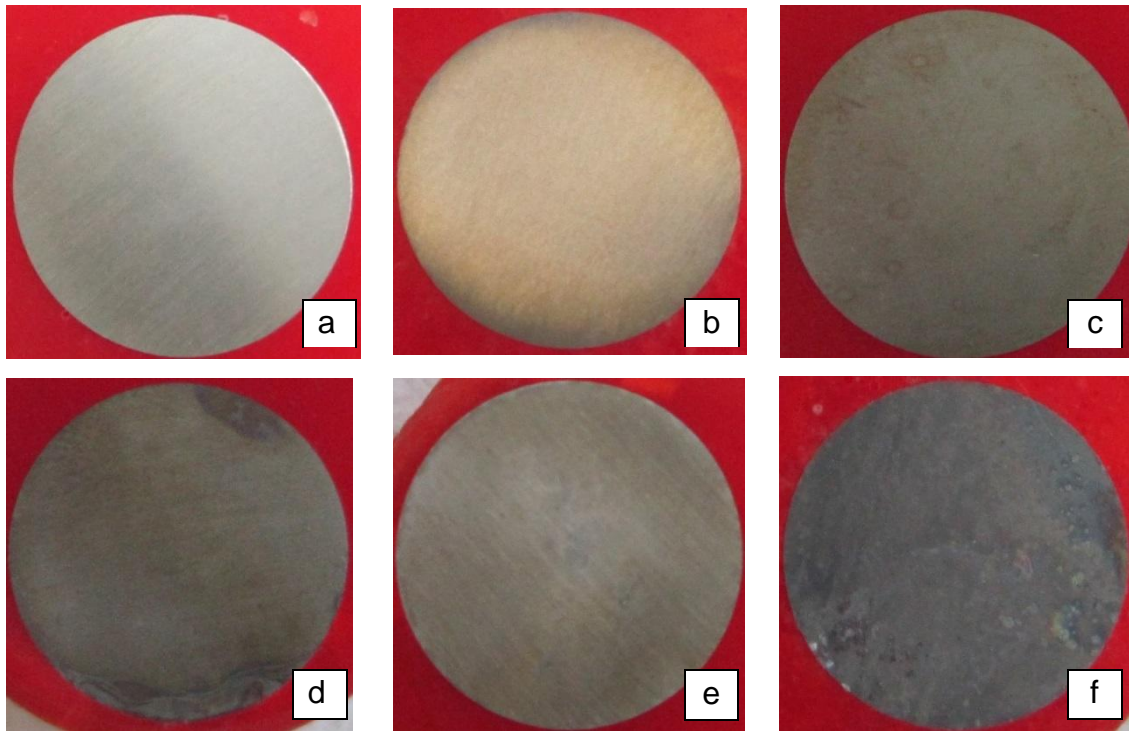


Abb. 37: Ti-Probe in saurer NaCl-Lösung:

a: Ti (sauer): 0

b: Ti (sauer): 1.000

c: Ti (sauer): 5.000a

d: Ti (sauer): 5.000b

e: Ti (sauer): 10.000a

f: Ti (sauer): 10.000b

4.3.2 Mikroskopische Betrachtung

Zur Darstellung in dieser Arbeit wurde exemplarisch die 20x-Vergrößerung gewählt.

4.3.2.1 CoCrMo-Legierung: Mikroskopische Betrachtung

Die CoCrMo-Proben weisen auch bei der mikroskopischen Betrachtung keinerlei Veränderungen auf.

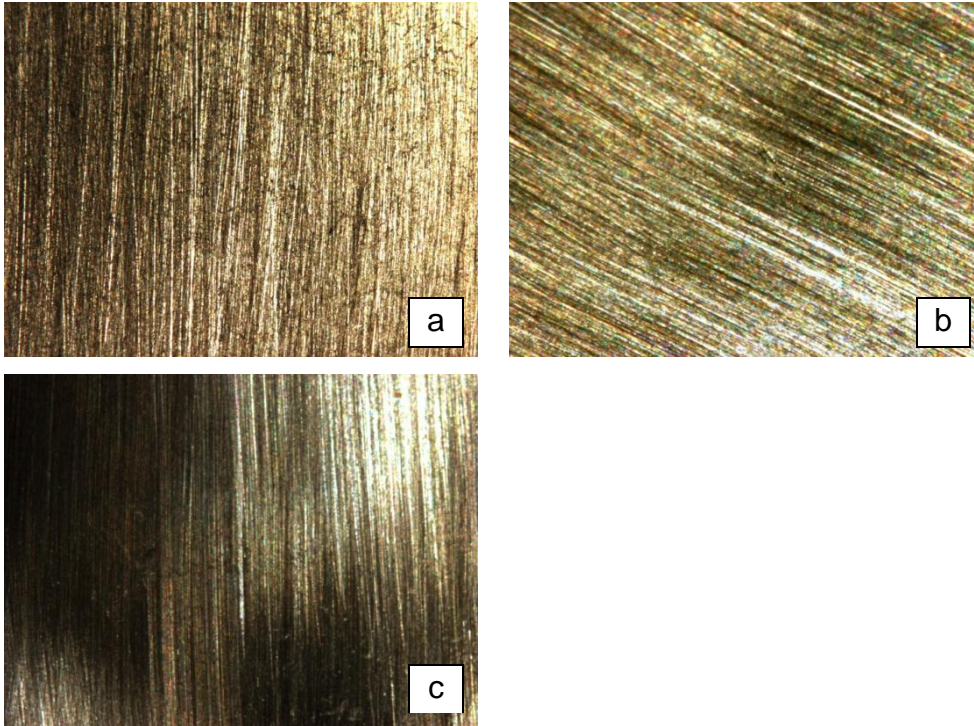


Abb. 38: CoCrMo-Probe in saurer NaCl-Lösung (20x-Vergrößerung):
 a: CoCrMo (sauer): 0 b: CoCrMo (sauer): 1.000
 c: CoCrMo (sauer): 10.000

4.3.2.2 Titan-Legierung: Mikroskopische Betrachtung

Die Titan-Legierung zeigt im **neutralen Milieu** auch unter dem Mikroskop nur bei einer Fluoridkonzentration von 10.000 mg/l NaF eine Veränderung. Es sind punktuelle, bräunliche Verfärbungen zu erkennen, die das Schleifmuster durchbrechen.

Die farblichen Unterschiede (bläulich/ bräunlich) in Abb. 39 sind auf den Einfall des Lichts auf die Probenoberfläche zurückzuführen.

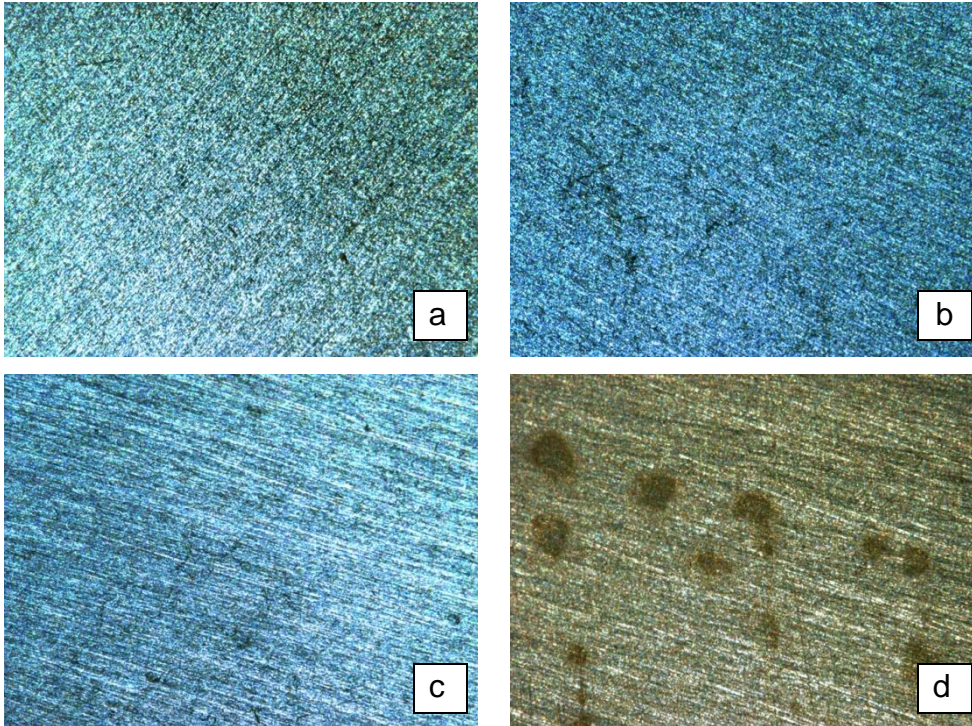


Abb. 39: Ti-Probe in neutraler NaCl-Lösung (20x-Vergrößerung):

a: Ti (neutral): 0

b: Ti (neutral): 1.000

c: Ti (neutral): 5.000

d: Ti (neutral): 10.000

Im **sauren Milieu** sind bei den Baseline-Messungen und bei den Messungen mit einer Fluoridzugabe von 1.000 mg/l keine mikroskopischen Veränderungen zu erkennen.

Bei einer Fluoridkonzentration von 5.000 mg/l sind punktuell weißliche Flecken zu erkennen (a-Messungen). Bei den b-Messungen gibt es am Rand der Probe Bereiche, bei denen die Schleifstruktur nicht mehr zu erkennen ist. Ansonsten ist die Probenoberfläche gleichmäßig von den Schleifspuren überzogen.

Bei 10.000 mg/l NaF sind weißliche, bäumchenartig auslaufende Strukturen zu erkennen (a-Messungen). Die Proben der b-Messungen weisen keine Schleifstruktur mehr auf. Über die ganze Probenoberfläche sind dunkle Punkte verteilt. Zentral in diesen dunklen Höfen befindet sich ein kleiner Punkt, der metallisch blau glänzt.

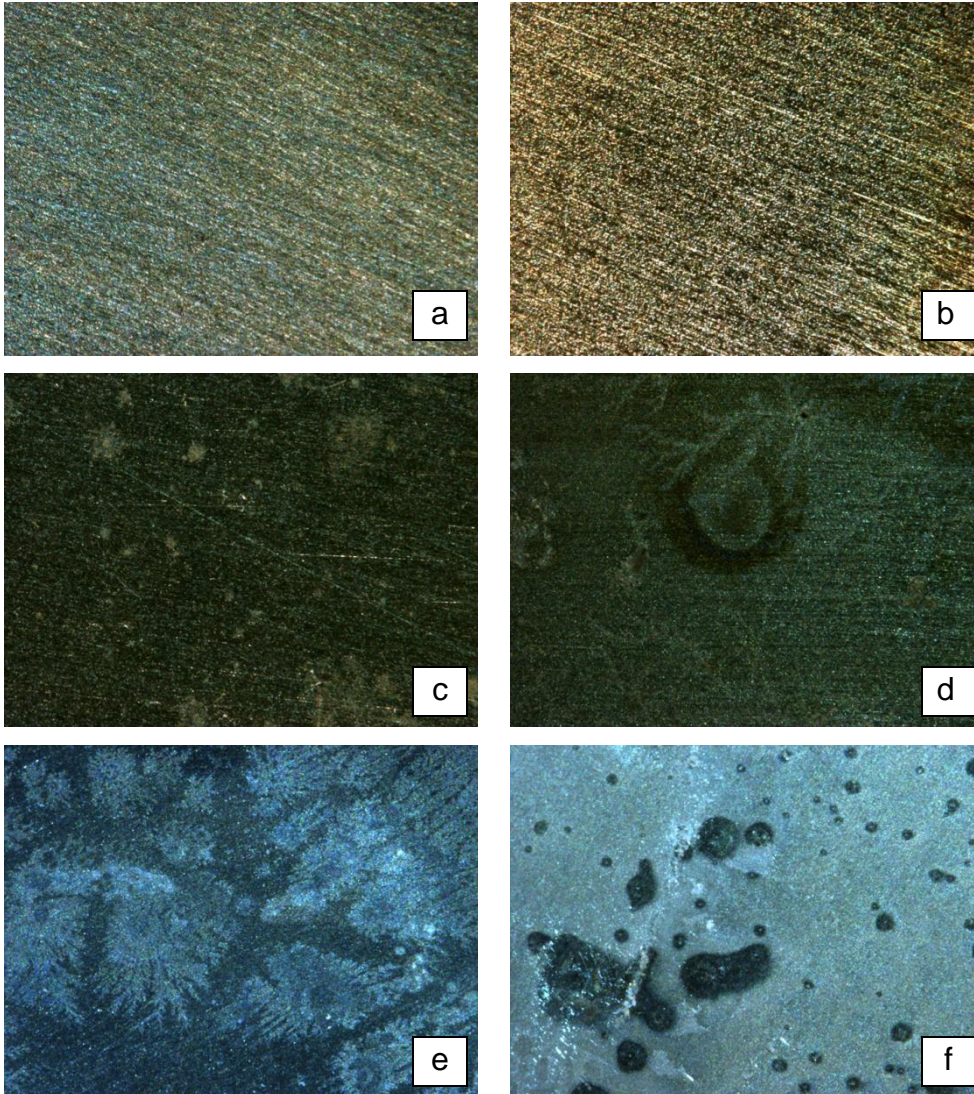


Abb. 40: Ti-Probe in saurer NaCl-Lösung (20x-Vergrößerung):

a: Ti (sauer): 0

b: Ti (sauer): 1.000

c: Ti (sauer): 5.000a

d: Ti (sauer): 5.000b

e: Ti (sauer): 10.000a

f: Ti (sauer): 10.000b

5 Diskussion der Untersuchungsmethoden

5.1 EN-Messungen

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Einfluss von Fluoridkonzentrationen auf die galvanische Korrosion im System Implantat / Abutment / Suprakonstruktion experimentell zu untersuchen. Dabei lag das besondere Interesse auf der dynamischen Veränderung des bestehenden Korrosionssystems durch die Fluoridzugabe. Es war daher eine Untersuchungsmethode auszuwählen, die ein zeitlich aufgeschlüsseltes Monitoring der Messgrößen ermöglicht.

Da viele semi-makroskopische Phänomene, die mit lokalisierter oder gleichmäßiger Korrosion in Verbindung stehen, von Natur aus stochastische Prozesse sind, liegt die Methode der elektrochemischen Rauschmessung (engl. electrochemical noise measurement (EN)) nahe. So ist die Analyse der spontanen Schwankungen der elektrischen Größen im galvanischen System, also des elektrochemischen Rauschens, möglich [47].

Ende der 80er Jahre etablierte sich durch die Arbeit von Eden et al. [30] die Idee einer Korrosionszelle mit zwei Elektroden, in der sowohl Strom als auch Potential gemessen werden können [47]. Elektrochemische Rauschmessungen sind seitdem jedoch ein kontrovers diskutiertes Thema. Es gibt keine etablierten Testmethoden und es herrschte lange kein Konsens über die theoretischen Rahmenbedingungen für eine Interpretation der Daten [57]. Dennoch entwickelte beispielsweise die American Society of Testing and Materials (ASTM) für die Industrie schon Mitte der 90er Jahre Standards für diese Messmethode [4].

Die Funktion einer solchen Korrosionszelle kann dadurch beschrieben werden, dass das Rauschen, das von einer Elektrode erzeugt wird, als eine Signalquelle für die Messung der elektrischen Impedanz der anderen Elektrode agiert. Diese Technik ist lange bekannt und erprobt, aber im Fall der EN-Messungen ist die Quelle intern. Das reduziert die Notwendigkeit von Messgeräten, welche die Messungen beispielsweise durch ihren inneren Widerstand verändern würden, deutlich und macht eine Korrosionsüberwachung in Echtzeit möglich [47].

Aus der geringen Menge an Messgeräten entsteht gleichzeitig ein großer Nachteil der Messungen. Es können somit nur ausgewählte physikalische Größen im Versuch gemessen werden. Alle anderen Parameter der Messungen wie z.B. die Temperatur oder der pH-Wert unterliegen keiner permanenten Kontrolle.

Da elektrochemisches Rauschen sehr anfällig für Störfaktoren ist, könnte das ganze System also von einem der nicht kontrollierten Faktoren beeinflusst worden sein und einen systematischen Fehler der Messergebnisse bedingen.

So beeinflusst beispielsweise die Temperatur die Bewegung der Ladungsträger/Ionen und führt zum thermischen Rauschen, welches insbesondere beim Potential das Korrosionsrauschen überlagern kann [23]. Da die Versuche dieser Studie nicht bei einer durchgängig kontrollierten Temperatur, sondern bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, liegt hier eine mögliche Quelle für Ungenauigkeiten in den Messungen. Allerdings wiesen gerade die Potentialmessungen bei den Versuchen kaum Rauschen auf. Die Beeinflussung der Messungen durch die Temperatur erscheint also gering.

Die Studie von Legat [65] zeigt, dass ein Zusammenhang zwischen der Bewegung in einer Lösung und dem gemessenen elektrochemischen Rauschen besteht. Das Rauschen nimmt mit zunehmender Bewegung der Lösung zu. Der Effekt ist jedoch mit der Tatsache zu erklären, dass die vermehrte Bewegung direkt zu einer Erhöhung der Korrosionsrate des Werkstückes führt. Es ist also davon auszugehen, dass die in der Studie ermittelten Werte für das elektrochemische Rauschen gegenüber den im Mund in vivo vorkommenden Werten leicht erhöht sind, da während der Messung ein Magnetrührer die Lösung in der B-Kammer bewegte.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Schwerpunkt, wie oben erwähnt, besonders auf die Dynamik und damit den zeitlichen Aspekt der Veränderung der elektrischen Größen Stromdichte und Potential gelegt. Weitere elektrische Größen wie Impedanz und Frequenz wurden nicht ermittelt.

EN-Messungen mit einer Elektrode erlauben keine Rückschlüsse auf die Korrosionsrate des Werkstoffes [47] und wären damit der Fragestellung dieser Arbeit nicht dienlich gewesen. In der Regel finden EN-Messungen unter Verwendung zweier identischer Elektroden (das gleiche Material, die gleiche Größe, die gleiche Oberflächenvorbereitung) statt. Die Elektroden sind dabei durch ein Nullwiderstand-Amperemeter (ZRA) miteinander verbunden. So kann sich das Potential frei einstellen [47]. Diese Zwei-Elektroden-Messungen können dabei einerseits durch die direkte Auswertung der Stromeinschaltstöße interpretiert werden. So soll lokalisierte Korrosion detektiert werden. Obwohl diese Messkonstellation die Möglichkeit bietet, die verschiedenen Formen der lokalen Korrosion elektrisch in Echtzeit nachvollziehbar und damit differenzierbar zu machen, sind die Ergebnisse umstritten, da kein wissenschaftlicher Konsens über die Interpretation besteht [47]. Andererseits kann die Zwei-Elektroden-Messung um eine dritte Elektrode, eine so genannte Referenzelektrode erweitert werden. Diese 2+1-Elektroden-Messkonstellation wurde auch in der vorliegenden Studie verwendet. Durch die dritte Elektrode kann die Korrosionsrate des Werkstoffes aus den Messungen von Strom- und Potentialschwankungen ermittelt werden. Die theoretische Basis dieser 2+1-Elektroden-Messkonstellation der EN-Messungen ist inzwischen etabliert und die so ermittelten Werte lassen objektive Aussagen über die lokalen Korrosionsvorgänge während der Messungen zu [47].

Anders als bei anderen Studien, die sich mit galvanischer Korrosion von Titan im Zusammenhang mit Fluoriden beschäftigen, exemplarisch seien hier die Studien von Al-Mayouf et al. [3] und Robin und Meirelis [87] genannt, wurden in der vorliegenden Studie freie Stromdichtemessungen ohne von außen angelegte Spannung vorgenommen. Das erschwert Vergleiche mit diesen Studien.

Eine deutlich bessere Vergleichbarkeit der Forschungsergebnisse besteht dagegen hinsichtlich der freien Potentialmessungen, der optischen Auswertung der Probenoberflächen und der Massenverlustanalyse mittels Spektrometer. Dazu gibt es vergleichbare Studien. Exemplarisch seien hier die Studien von

Lindholm-Sethson und Ardlin [67], Reclaru und Meyer [83] und Nakagawa et al. [77] genannt.

5.2 Optische Betrachtung

Die Probenoberfläche wurde im Interesse der Vergleichbarkeit mit anderen Studien nach den Messungen sowohl makroskopisch als auch mikroskopisch betrachtet. Der visuellen Betrachtung ist dabei durch das Auflösungsvermögen des menschlichen Auges eine natürliche Grenze gesetzt, die durch Hilfsmittel erweitert werden muss. So wird durch die Auflichtmikroskopie beispielsweise eine bis zu 2000-fache Vergrößerung erreicht. Noch stärkere Vergrößerungen können durch Rasterelektronenmikroskope erreicht werden [66]. Laut Blumenauer ist die Auflichtmikroskopie jedoch für die Betrachtung metallographischer Querschliffe (plane Flächen) ausreichend [11].

Nachteil der optischen Betrachtung mit bloßem Auge oder mit Lichtmikroskop ist allerdings, dass diese Untersuchungsmethode keine objektiven Messparameter besitzt. Die makroskopische Einordnung der Proben nach korrosionsbedingten Veränderungen erfolgte deshalb in der vorliegenden Studie nach subjektiven Farb- und Glanzkriterien. Gleiches gilt für die mikroskopische Klassifizierung.

Damit bezog sich die gesamte Oberflächenuntersuchung dieser Arbeit nur auf zweidimensionale Darstellungen der Prüfkörperoberfläche. Aussagen über die Veränderungen in dreidimensionaler Struktur können so nicht gemacht werden. Erkenntnisse über diese Strukturen könnten z.B. durch taktile (profilographische) Untersuchungsmethoden gewonnen werden. So würden Ergebnisse der Oberflächenbewertung mittels Rauheitsparametern objektiv vergleichbar.

5.3 Massenverlustbestimmung

5.3.1 Massenverlustbestimmung aus der Flächenladungsdichte

Der Versuch, aus der Flächenladungsdichte mittels der Faradayschen Gesetze den Massenverlust an den metallischen Proben zu bewerten, wie z.B. in der

Studie von Geis-Gerstorfer und Lukas [34] geschehen, erwies sich in der vorliegenden Arbeit als wenig geeignet. Die Ergebnisse der spektrometrischen Elektrolytanalyse übertrafen die nach Faraday rechnerisch zu erwartenden Ergebnisse bei Weitem.

Eine erste Schwierigkeit ergab sich daraus, dass Titan nicht immer gleichwertig in Lösungen vorliegt bzw. in Lösung geht. Bei elektrochemischen Prozessen geht zuerst Ti^{2+} und im weiteren Verlauf dann Ti^{3+} in Lösung [10, 24]. Eine konstante Ladungszahl, die für die Berechnung mit den Faradayschen Gesetzen wichtig wäre, ist also nicht vorhanden. Es wäre davon auszugehen, dass sich der reale Massenverlust zwischen den für beide Ladungszahlen errechneten Werten bewegt. Das war aber nicht der Fall. In der Literatur finden sich entsprechende Studien, so etwa die von Stafford und Moffat [95], die ebenfalls diese Diskrepanz zwischen der Faradayschen Berechnung und dem real gemessenen Massenverlust zeigen.

Der Grund für die Diskrepanz liegt darin, dass Ti-Ionen in fluoridhaltiger Kochsalzlösung weitere Verbindungen und Komplexe eingehen wie z.B. $[TiF_6]^{2-}$, $[TiF_6]^{3-}$, $[TiF_4]$, $[TiCl_5(H_2O)]$, $[TiCl_6]^{2-}$, $[TiCl_5(H_2O)]^{2-}$ und Na_2TiF_6 [13, 40, 46]. Diese Verbindungen und Komplexe beeinflussen den Stromfluss. Durch ihre Größe reduzieren diese elektroaktiven Verbindungen den effektiven Diffusionskoeffizienten des Titans. Dabei sinkt der Diffusionskoeffizient mit steigender Ti^{2+} -Konzentration [95]. Das bedeutet, dass es bei einer relativ geringen Flächenladungsdichte dennoch zu einem unerwartet hohen Massenverlust an der Probenoberfläche kommt. Das trifft auf die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zu. Der aus der Flächenladungsdichte mittels Faradayscher Gesetze errechnete Wert des Titanmassenverlustes ist um mehr als einen Faktor 10 kleiner als die mit Hilfe des Spektrometers ermittelten Werte. Der Grund dafür liegt darin, dass das Spektrometer den reinen Anteil an Ti-Ionen in Lösung bestimmt, egal ob sie als Ionen, in einer Verbindung oder einem Komplex vorliegen.

5.3.2 Massenverlustbestimmung mittels Spektrometeranalyse

Allerdings sind auch der Spektrometeranalyse Grenzen gesetzt. Unterschreitet die Konzentration der Metallionen die Nachweisgrenze des Gerätes (siehe Kap. 3.10.2), lässt sich allenfalls die Aussage treffen, dass der Massenverlust gering sein muss. Ganz auszuschließen ist er nicht.

5.4 Geräte und verwendete Materialien

Der Potentiostat / Galvanostat PAR 263 A wurde vor jeder Messung neu kalibriert um mögliche Gerätefehler zu minimieren. Um gerätebedingte Fehlerquellen auszuschließen, wurden vor jedem Versuch auch sämtliche Anschlüsse und Steckverbindungen überprüft.

Bei den verwendeten Werkstoffen und Substanzen handelte es sich um direkt vom Hersteller bezogenes, reines Material, aus dem dann die Prüfkörper und die Lösungen hergestellt wurden. So sollten Verunreinigungen vermieden werden.

Die Analyse der Elektrolyte am Ende der Messungen sowohl mit CoCrMo-Proben als auch mit Ti-Proben ergab dennoch eine Verunreinigung mit Silizium. Diese stammt mutmaßlich vom destillierten Wasser, das zur Herstellung der Fluoridlösungen verwendet wurde, da zum Zeitpunkt der Messungen ein Defekt in der Aufbereitungsanlage für destilliertes Wasser vorlag.

Die Probenkörper wurden vor jeder Messung mit SiC-Papier (Grit 1200) beschliffen, um die bei der Lagerung entstandene Oxidschicht zu entfernen und anschließend mit Ethanol im Ultraschallbad gereinigt. Auch die Grafitstäbe wurden vor jeder Messung mit SiC-Papier unter fließendem Wasser beschliffen und gereinigt. Hier könnte eine weitere mögliche Quelle für die Verunreinigung der Elektrolyte mit Silizium liegen.

6 Diskussion der Ergebnisse

Um den Einfluss von Fluorid-Ionen auf das galvanische Korrosionsverhalten des Systems Implantat / Abutment / Suprakonstruktion zu beurteilen, sind sowohl die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen, die optische Auswertung der Probenoberfläche nach den Versuchen als auch die Menge der in Lösung gegangenen Metall-Ionen zu betrachten.

Dabei soll die Diskussion der Ergebnisse differenziert nach den Legierungen geführt und darüber hinaus gemäß den drei Untersuchungsmethoden untergliedert werden.

- (1) Diskussion der elektrochemischen Rauschmessungen
- (2) Diskussion der optischen Betrachtung
- (3) Diskussion des Massenverlustes

Abschließend wird dann die Auswirkung der Fluoridexposition auf die Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffes betrachtet.

Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit untergliedert sich die Diskussion der elektrochemischen Rauschmessungen zur Titanlegierung noch in weitere Untereinheiten.

6.1 CoCrMo-Legierung

Bei der vorliegenden Untersuchung wurde die CoCrMo-Legierung als Referenzwerkstoff gewählt, ein Material, das häufig für Suprakonstruktionen empfohlen wird [48]. CoCrMo-Legierungen zeichnen sich durch eine hohe Korrosionsbeständigkeit aus und werden allenfalls geringfügig durch Fluorid-Ionen beeinflusst [36, 91]. In der Tat zeigten sich bei der vorliegenden Untersuchung nur geringe bis keine Effekte durch Fluoridexposition.

6.1.1 Diskussion der elektrochemischen Rauschmessungen

Während der elektrochemischen Rauschmessungen kam es zu einer Reaktion im Potential auf die Fluoridzugabe, nicht aber in der Stromdichte. Die Strom-

dichte pendelte sich nach einem Abfall zu Beginn der Messung auf ca. $0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ein. Dies geschah sowohl in neutraler als auch in saurer Lösung, wobei der Anfangspeak im neutralen Milieu negativ und im sauren Milieu positiv war. Danach veränderte sich die Stromdichte trotz Fluoridzugabe nicht mehr. Das anfängliche Ansteigen der Messung auf $0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ legt ein anodisches Verhalten der CoCrMo-Legierung nahe. Danach bildet sich eine Oxidschicht, die zur Passivierung und damit zu einer guten Korrosionsbeständigkeit der Proben im weiteren Verlauf der Messungen führt [96]. Die Flächenladungsdichte der Messungen lag bei ungefähr $0,1 \text{ mC}/\text{cm}^2$ in neutraler und saurer Lösung. Das entspricht den von Grosogeat et al. [39] ermittelten Werten für die galvanische Kopplung von Titan und CoCrMo ohne Fluoridzugabe. Aus den Stromdichtemessungen lässt sich somit keine Beeinflussung der CoCrMo-Legierung und damit der Oxidschicht durch die Fluoridexposition erkennen.

Die Fluoridzugabe wirkte sich jedoch geringfügig auf das Potential aus. In neutraler Lösung pendelte sich das Potential auf einen Wert um -250 mV ein. Dieser Wert stimmt mit den Ergebnissen von Galo et al. [32], Luthy et al. [71] und Holland [44] überein. Er ist aber im Gegensatz zu den Studien von Reclaru und Meyer [83] und Grosogeat et al. [39], welche Werte von ungefähr -130 mV aufweisen, eher niedrig. Die vorhandene Diskrepanz ist durch die Verwendung unterschiedlicher Lösungen zu erklären. So verwendeten die meisten Studien künstlichen Speichel, wohingegen beispielsweise Luthy et al. [71] ebenso wie die vorliegende Studie mit NaCl-Lösung arbeiteten.

In saurer Lösung lag der Potentialwert der Paarung CoCrMo-Legierung / Titan bei ca. -190 mV . Nach den Ergebnissen der Studie von Luthy et al. mit einem Unterschied von über 200 mV zwischen den Potentialen in neutraler und saurer Lösung [71] wäre eine größere Differenz zu erwarten gewesen. Die Diskrepanz lässt sich durch kleine Unterschiede in der Legierungszusammensetzung der verwendeten CoCrMo-Legierungen und einen leicht veränderten Versuchsaufbau erklären.

Nach Fluoridzugabe kam es sowohl in neutraler als auch in saurer Lösung bei der CoCrMo-Legierung zum Abfall des Potentials. In neutralem Milieu bewegte sich dieser Abfall unabhängig von der Fluoridkonzentration um -40 mV und entspricht damit genau dem von Reclaru und Meyer [83] ermittelten Wert. Im sauren Milieu war der Abfall sogar noch stärker und betrug abhängig von der Fluoridkonzentration -80 mV bei 1.000 mg/l NaF und -150 mV bei 10.000 mg/l NaF. Für diese Werte liegt leider keine vergleichbare Literatur vor. Allerdings ist bekannt, dass Kobalt im Korrosionsprozess mit Fluoriden eine Verbindung zu CoF_2 eingehen kann [58]. Das legt die Vermutung nahe, dass auch im Versuch durch die Fluoridzugabe diese Verbindung in einer geringen Menge entstanden sein könnte, einer Menge, die unterhalb der Nachweisgrenze des Spektrometers für Co-Ionen lag. Damit hätte eine geringfügige Änderung in der Zusammensetzung der Elektrolytlösung stattgefunden und das elektrochemische Gleichgewicht des Systems wäre leicht verschoben worden, was die gemessene Änderung im Potential erklären würde. Offensichtlich ist die vermutete Veränderung im Elektrolyt aber nicht ausreichend, um das Korrosionsverhalten von CoCrMo signifikant zu verändern. Das zeigt auch die Studie von Giacomelli et al. [36].

6.1.2 Diskussion der optischen Betrachtung

In der optischen Betrachtung waren bei den CoCrMo-Proben weder makroskopisch noch mikroskopisch Veränderungen der Oberfläche zu erkennen. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen auch Schiff et al. Sie konnten sogar zeigen, dass auch unter einem Rasterelektronenmikroskop nur geringfügige bis keine lokale Korrosion an CoCrMo-Legierungen unter Fluorideinfluss zu erkennen ist [39].

6.1.3 Diskussion des Massenverlustes

Die mittels Spektrometer ermittelte Menge an Metall-Ionen in den Elektrolyten nach Messungsende kann mit dem korrosionsbedingten Massenverlust der Probe gleichgesetzt werden. In den Elektrolyten befanden sich keine detektierbaren Mengen von Bestandteilen, die in der CoCrMo-Legierung enthalten sind.

Das passt zu den Ergebnissen von Galo et al. [32] für die galvanische Verbindung von CoCrMo und Titan. Allerdings wurden bei dieser Studie keine Fluoride eingesetzt. Dass die Ergebnisse dennoch übereinstimmen, gibt einen deutlichen Hinweis darauf, dass die Anwesenheit von Fluoriden keine Auswirkung auf die Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffes hat.

6.1.4 Fluoridauswirkungen auf die Korrosionsbeständigkeit

Zusammenfassend zeigt die CoCrMo-Legierung nur in den EPN-Messungen eine leichte Beeinträchtigung der Korrosionsbeständigkeit durch Fluorid-Ionen, dies insbesondere in saurer Lösung. In Anbetracht der weiteren Ergebnisse der Untersuchung erscheint diese Beeinflussung so gering, dass es zu keinem wirklich erhöhten Korrosionsrisiko für die Legierung durch Fluorid-Ionen kommt. Die entstandene Passivierungsschicht wird nicht durch die Fluorid-Ionen beeinträchtigt.

6.2 Titan-Legierung

Der Werkstoff Titan ist einerseits ein sehr reaktives Metall. Andererseits hat es eine durch Oxidation entstehende Schutzschicht aus Titandioxid, die es extrem korrosionsresistent macht [76]. Diese Titandioxidschicht reagiert empfindlich auf Fluorid-Ionen, insbesondere im Zusammenspiel mit Säure. Es kommt zu einer Beeinflussung des Korrosionsverhaltens [13, 76, 77, 83]. Passend dazu zeigten die Untersuchungen dieser Studie zur Titan-Legierung eine Beeinflussung der galvanischen Korrosion durch Fluorid-Ionen. Abhängig von pH-Wert und Fluoridkonzentration kam es zu leichten bis sehr ausgeprägten Reaktionen auf die Fluorid-Ionen.

6.2.1 Diskussion der elektrochemischen Rauschmessungen

Die elektrochemischen Rauschmessungen zeigten sowohl im Potential als auch bei einem Großteil der Messungen in der Stromdichte eine Veränderung des Gleichgewichts durch die Fluoridzugabe.

6.2.1.1 Elektrochemische Rauschmessungen im neutralen Milieu

Wie bei den CoCrMo-Messungen pendelte sich die Stromdichte nach einem Beginn im negativen Bereich auf ca. $0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ein. Das entspricht den Ergebnissen von de Mele et al. [26] und Iijima et al. [49] für die galvanische Kopplung von Titan und Titan. Auch hier lag ein anfänglich anodisches Verhalten vor. Erst dann bildete sich die schützende Titandioxidschicht, die zur Passivierung von Titan führt [96].

In **neutraler Lösung** zeigten die niedrigeren Fluoridkonzentrationen (1.000 mg/l und 5.000 mg/l NaF) keine Veränderung der Stromdichte. Bei einer Konzentration von 10.000 mg/l NaF kam es dagegen bei den Stromdichtemessungen bei 3 der 5 Messungen zu einem signifikanten Absinken auf $-0,54 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Das passt in Anbetracht der Tatsache, dass physiologische Kochsalzlösung von Fresenius mit einem pH-Wert von 4,7 – 7,0 in dieser Studie als neutrales Medium eingesetzt wurde, zu den Ergebnissen der Studie von Nakagawa et al. [76]. Sie zeigt, dass die Korrosionsresistenz von Titan in einer Lösung mit 2,0 % NaF (9048,8 mg/l F) bei einem pH-Wert von 6,2 erhalten bleibt. Sinkt der pH-Wert jedoch, beginnt das Titan zu korrodieren [76]. Es ist also anzunehmen, dass bei den 3 Proben der Studie in der Kochsalzlösung ein pH-Wert von unter 6,2 vorlag und bei den anderen beiden ein Wert darüber.

Eine genaue pH-Wert-Kontrolle der Messungen erfolgte nicht. Dies geschah einerseits, da auch im Mund der pH-Wert zwischen Werten von 5,2 – 7,8 [21] schwankt und somit angenommen werden konnte, dass sich alle mit der physiologischen Kochsalzlösung vorgenommenen Messungen in einem klinisch relevanten Bereich bewegen würden. Andererseits war schon zu Beginn der Studie eine Partnerstudie geplant, die ergänzend zur vorliegenden Arbeit den Einfluss des pH-Wertes im Zusammenhang der fluoridbeeinflussten Korrosion von Titan beleuchten wird.

Nach dem Stromdichteabfall kam es anschließend wieder zu einem langsamen Anstieg. Danach pendelte sich ca. 90 min nach Zugabe ein neues Gleich-

gewicht ein. Ab diesem Zeitpunkt entsprach auch die Amplitudenverteilung wieder einer Gaußschen Normalverteilungskurve wie vor Fluoridzugabe. Offenbar hatte sich ein neuer stabiler Zustand eingestellt. Es scheint, dass die Titandioxidschicht durch den Fluoridkontakt geschädigt wurde, sich aber anschließend wieder zu regenerieren begann (Repassivierung). Auch die Potentialkurven lassen auf dieses Verhalten schließen.

In den Messungen pendelte sich Titan in einer neutralen Lösung auf einen Potentialwert um -320 mV ein. Das passt zu den Ergebnissen von de Mele et al. [26], Kedici et al. [58] und Taher und Al Jabab [96]. Im Gegensatz dazu beschrieben die Studien von Schiff et al. [92] und Reclaru und Meyer [83] positive Potentialwerte im Bereich von 20 – 25 mV. Diese Differenz lässt sich durch Unterschiede im Versuchsaufbau und den verwendeten Elektrolyten erklären. So wurden beispielsweise die Titanproben in der Studie von Reclaru und Meyer vor den Messungen für 30 min bei 800 mV passiviert und als Elektrolyt diente künstlicher Speichel.

Nach Fluoridzugabe kam es im Potential bei Titan in einer neutralen Lösung zu einem Abfall um -50 mV bei allen drei Fluoridkonzentrationen. Anschließend erfolgte bei den Konzentrationen von 5.000 und 10.000 mg/l NaF ein weiteres langsames Absinken um -160 mV beziehungsweise -190 mV. Damit liegen die ermittelten Werte zwischen denen der Studien von Reclaru und Meyer und de Mele et al.. Die Studie von Reclaru und Meyer [83] beschreibt bei einer Fluoridmenge von 1.000 mg/l einen ersten Abfall von ungefähr -140 mV und nach einem massiven Ansteigen einen erneuten Abfall um ungefähr -80 mV. De Mele et al. [26] beobachteten dagegen bei einer Fluoridzugabe von 10.000 – 20.000 mg/l innerhalb der ersten Minuten einen Abfall von ungefähr -410 mV [26]. Die Differenzen in den Werten der Studien gegenüber denen der vorliegenden Arbeit lassen sich durch Unterschiede in den Messkonstellationen erklären. Reclaru und Meyer verwendeten zum Beispiel künstlichen Speichel und Titan, das vorher passiviert wurde. In der vorliegenden Studie wurde

dagegen mit Kochsalzlösung und vor jeder Messung frisch beschliffenen Ti-Proben gearbeitet.

Der wichtigste Faktor ist allerdings die Zeit. Die Studien von Reclaru und Meyer und de Mele et al. sind Messungen über 100 h während in dieser Studie 3 h veranschlagt wurden. Das heißt, der Abfall in den Studien entspricht dem kompletten Absinken, also sowohl dem ersten als auch dem zweiten Abfall in der vorliegenden Untersuchung. Der Wert, auf den das Potential in der vorliegenden Studie insgesamt absank, betrug bei Fluoridkonzentrationen von 5.000 und 10.000 mg/l ungefähr -500 mV. Das liegt leicht unter dem Wert von de Mele mit -400 mV [26] und weit unter dem Wert von Reclaru mit -80 mV [83].

Nachdem das lokale Minimum bei den Fluoridkonzentrationen von 5.000 und 10.000 mg/l erreicht ist, steigt das Potential langsam wieder leicht an. Auch die Studien von Reclaru und Meyer [83] und de Mele [26] zeigen einen deutlichen Anstieg nach dem fluoridbedingten Potentialabfall. De Mele weist sogar nach, dass nach 100 h kein Unterschied mehr im Potential zu den Messungen vor Fluoridzugabe besteht [26]. Dieses Verhalten deutet trotz Anwesenheit von Fluoridionen auf eine Repassivierung des Titans hin.

In der Literatur wurde die Fähigkeit von Titan sich zu repassivieren, während es sich in einem fluoridiertem Medium befindet, lange kritisch betrachtet. Franker et al. [31] wiesen nach, dass sich ein stabiles Potential in freien Messungen erst nach ungefähr 15 Tagen eingestellt und mit der Alterung der TiO_2 -Schicht in Zusammenhang steht, die in dieser Zeit passiert. Dennoch wiesen Reclaru und Meyer [83] und de Mele [26] bereits nach 100 h eine Repassivierung nach.

In der vorliegenden Studie kam es offensichtlich schneller zu einer Repassivierung des Titans. Das kann unter anderem mit der in Kap. 5.1 bereits erwähnten Verwendung des Magnetrührers in Zusammenhang stehen, da er nach Legat [65] zu einer Beschleunigung der Reaktionsvorgänge führt und somit als eine Art Zeitraffer fungiert.

6.2.1.2 Elektrochemische Rauschmessungen im sauren Milieu (a-Messungen)

Die Studie von Reclaru und Meyer [83] zeigt, dass erst bei einem pH-Wert $\leq 3,0$ in Anwesenheit von Fluorid-Ionen der signifikante Korrosionsprozess für den Werkstoff Titan beginnt. Aus diesem Grund wurden alle Untersuchungen auch in einer auf pH 3,0 angesäuerten Kochsalzlösung vorgenommen.

In **saurer Lösung** zeigten die Stromdichte- und Potentialkurven bei allen drei Fluoridkonzentrationen einen deutlichen Abfall. Wie schon in neutraler Lösung pendelte sich die Stromdichte nach einem leichten Anstieg auf ein Niveau von $0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ein. Das entspricht dem von Kong [60] beschriebenen Verhalten für Titan in saurer Lösung. Titan weist also auch in saurer Lösung ein anodisches Verhalten auf, bis es zu einer Passivierung des Titans durch die Titandioxidschicht kommt. Dass die Schutzschicht trotz saurem pH-Wert entsteht, zeigt auch die Studie von Schiff et al. [92].

Durch die Zugabe von Fluorid-Ionen kam es zum Abfall der Stromdichte. Dabei gab es eine gewisse Staffelung im Ausmaß des Abfalls zwischen den drei verwendeten Fluoridkonzentrationen. Allerdings konnte statistisch nicht bewiesen werden, dass der Abfall mit steigender Fluoridkonzentration größer wird. Anschließend stieg die Stromdichte dann wieder leicht an, um sich auf ein neues unter $0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ gelegenes Niveau einzupendeln. Die Analyse der Amplitudenverteilung zeigte eine neue Gaußsche Verteilung wie vor Fluoridzugabe.

Dass sich in Anwesenheit von Fluorid-Ionen ein anderes Niveau der Stromdichte einstellte, zeigte auch Kong [60] in seiner Studie. Bei dieser Untersuchung wurde ein klarer Zusammenhang zwischen zugegebener Fluoridmenge und eingestelltem Stromdichteniveau festgestellt. Je mehr Fluorid-Ionen zugegeben wurden, desto höher war der Stromdichte. Auffällig war dabei, dass schon bei den hohen verwendeten Fluoridkonzentrationen von 10^{-1} und 5×10^{-2} M, also umgerechnet ungefähr 4.000 und 2.000 mg/l NaF, nur noch ein geringer Unterschied vorhanden war. Es scheint also kein linearer

Zusammenhang zwischen Fluoridkonzentration und Effekt auf die Stromdichte zu bestehen. Ab einer gewissen Menge Fluorid-Ionen steigert sich der Effekt auf das Titan nur noch geringfügig [60]. Da in der vorliegenden Untersuchung Fluoridkonzentrationen von 1.000 – 10.000 mg/l NaF verwendet wurden, zeigen alle Messungen eine deutliche Reaktion. Zwischen den einzelnen Messungen gibt es dabei jedoch keine nennenswerten Unterschiede im Abfall der Stromdichte.

Was die Messungen allerdings unterscheidet, ist der Zeitpunkt, ab dem sich ein neues gleichbleibendes Niveau der Stromdichte einstellte. Das lässt sich auch an den Flächenladungsdichten zeigen. Bei den Konzentrationen von 1.000 und 5.000 mg/l NaF (Ti (sauer): 5.000a) lag σ bei ungefähr $-3,0 \text{ mC/cm}^2$, wohingegen es bei 10.000 mg/l NaF (Ti (sauer): 10.000a) bei $-5,3 \text{ mC/cm}^2$ lag. Dieser Unterschied erklärt sich dadurch, dass es bei den hohen Fluoridkonzentration länger dauert, bis sich ein erneutes Gleichgewicht in der Stromdichte eingestellt hat. Bei hohen Fluoridkonzentrationen scheint also nicht die Stärke des Effekts sondern die Reaktionskinetik, also der zeitliche Ablauf der Reaktion, in einem Zusammenhang zur Konzentration zu stehen. Leider gibt es hierzu keine Literatur, die einen Vergleich und eine weitere Einschätzung ermöglichen würde.

Am Ende der Stromdichtemessungen zeigte sich bei allen Fluoridkonzentrationen die Tendenz, langsam wieder auf das Niveau vor der Fluoridzugabe, also $0 \mu\text{A/cm}^2$ anzusteigen. Ob aber eine vollständige Repassivierung des Titans im sauren fluoridhaltigen Medium stattfindet, kann auf Grund der Messungsdauer der vorliegenden Studie an dieser Stelle nicht bestätigt oder widerlegt werden.

Das Potential, welches sich bei diesen Messungen einstellte, betrug zwischen -200 und -300 mV . Das entspricht in etwa dem Wert von -300 mV von Kedici et al. [58] und Schiff et al. [92] für die galvanische Kopplung von Titan und Titan in saurer Lösung. Dass die Werte der vorliegenden Studie etwas höher liegen,

lässt sich daraus erklären, dass sowohl Kedici et al. [58] als auch Schiff et al. [92] künstlichen Speichel verwendeten. Zudem wurde für die Absäuerung in diesen beiden Studien keine HCl-Säure verwendet.

Durch die Fluoridzugabe kam es zu einem Potentialabfall von insgesamt -170 mV bei einer Fluoridkonzentration von 1.000 mg/l und ungefähr -250 mV bei 5.000 mg/l und 10.000 mg/l. Es liegen keine vergleichbaren Studien vor, die sich mit dieser Thematik beschäftigen. Allerdings zeigt die Studie von Reclaru und Meyer [83], dass zwischen einer fluoridhaltigen neutralen Lösung und einer auf pH 3 abgesäuerten fluoridhaltigen Lösung im freien Potential ein Unterschied von ca. -210 mV besteht. In der vorliegenden Studie betragen die Unterschiede zwischen saurer und neutraler Lösung -130 mV bei 1.000 mg/l NaF und ca. -200 mV bei 5.000 und 10.000 mg/l NaF. Der Bereich, in dem sich die Werte bewegen, ist also ähnlich. Die Differenz erklärt sich durch unterschiedliche Lösungen und Fluoridkonzentrationen.

Anschließend kommt es wieder zu einem leichten Potentialanstieg auf ca. -600 mV bei allen drei Fluoridkonzentrationen. Das entspricht ungefähr den Ergebnissen von Schiff et al. [92]. Auch Lindholm-Sethson und Ardlin [67] beschreiben einen Wert von -500 mV, zumindest für einen Teil ihrer Proben bei den freien Potentialmessungen. Die Differenz zwischen den Werten lässt sich durch die Messdauer der Studien erklären. Im Gegensatz zur vorliegenden Studie dauerten die Messungen bei Lindholm-Sethson und Ardlin 20 h und bei Schiff et al. 24 h. Offensichtlich kam es in dieser langen Zeit noch zu einem weiteren leichten Anstieg des Potentials.

6.2.1.3 Elektrochemische Rauschmessungen im sauren Milieu (b-Messungen)

Die Studie von Lindholm-Sethson und Ardlin [67] beschreibt, dass nur ein Teil ihrer Proben am Ende der Messungen ein Potential von ca. -500mV aufwies. Die anderen wiesen ein deutlich negativeres Potential um -1.000 mV auf. Gleiches zeigte sich auch in der vorliegenden Studie bei den b-Messungen. Bei Fluoridkonzentrationen von 5.000 und 10.000 mg/l zeigten einige Ti-Proben in

saurer Lösung ein auffällig anderes Verhalten als der Rest der Messung. Dabei bestand ein Zusammenhang zwischen Höhe der Fluoridkonzentration und Anzahl der Messungen, die dieses Verhalten zeigten. Bei 5.000 mg/l NaF wiesen 3 von 10 Messungen den zusätzlichen Stromdichte- und Potentialabfall auf, bei 10.000 mg/l NaF schon 5 von 10 Messungen.

Nach dem ersten Stromdichteabfall, der in etwa dem der anderen Messungen von Titan in saurer Lösung bei Fluoridzugabe entspricht, kam es zu einem zweiten extremen Stromdichteabfall mit einem Maximalausschlag von ungefähr $-7,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, wobei hier eine relativ große Fehlerabweichung im Vergleich zu den anderen Messwerten festzustellen war. Diese Differenz zwischen den Werten lässt sich vermutlich aus der Aufzeichnungsrate der Messung erklären. Der extreme Stromdichteabfall findet sehr schnell statt. Es wurde aber nur alle 9 Sekunden ein Wert aufgezeichnet. Das heißt, nicht bei jeder Messung wurde genau der Peak des Abfalls aufgezeichnet, sondern bei manchen ein Wert während des Abfalls oder des erneuten Anstiegs.

Nach dem extremen Abfall kommt es zu einem erneuten Anstieg und der Einstellung eines neuen Niveaus der Stromdichte bei ca. $-2,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bei 10.000 mg/l NaF und $-3,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bei 5.000 mg/l NaF. Die Flächenladungsdichten sind im Vergleich zu den anderen Messungen von Titan in saurer Lösung viel höher und liegen bei ca. $-20 \text{mC}/\text{cm}^2$. Leider gibt es keine vergleichbaren Studien, die die Stromdichte und die Flächenladungsdichte betrachten.

Bei den b-Messungen wird also durch die Fluoridzugabe eine signifikante Veränderung der Stromdichte hervorgerufen. Diese bleibt auch am Ende der Messungen bestehen. Anhand der Stromdichtemessungen lässt sich keine Tendenz zur Repassivierung des Titans bei pH 3 vermuten.

Auch im Potential kommt es bei den Proben der b-Messungen zu einem weiteren extremen Abfall. Auffällig ist dabei, dass es bei allen Proben erst zum Abfall kommt, nachdem sie das Korrosionspotential von Titan, -720mV [108],

erreicht haben. Dagegen erreichen bzw. unterschreiten die a-Messungen diesen Wert auch an ihrem lokalen Minimum nach Fluoridzugabe nie. Erreicht die Potentialmessung -720 mV , so kommt es statistisch gesichert zum Beginn des Stromdichteabfalls. Zeitgleich und ebenfalls statistisch gesichert weisen Potential und Stromdichte ihre globalen Minima auf. Es kommt zur aktiven Korrosion.

Insgesamt fällt das Potential bei den b-Messungen auf einen Wert von ca. -1.200 mV ab und steigt dann zum Ende der Messungen auf einen Wert von ca. -1.100 mV an. Ähnliches beschreiben die Studien von Lindholm-Sethson und Ardlin [67], Vitelaru et al. [98] und Nakagawa et al. [78], die Werte von ungefähr -1.000 mV aufweisen. Die Studie von Lindholm-Sethson [67] konnte sogar nachweisen, dass es keinen Unterschied macht, ob die Fluoridzugabe relativ schnell oder erst nach Bildung einer stabileren Titandioxidschicht (7 Tage) erfolgt. In beiden Fällen kam es zum Abfall des Potentials, nach dem sich dann ein Wert von ca. -1.000 mV einstellte.

6.2.1.4 Diskussion der Unterteilung in a- und b-Messungen

In der vorliegenden Arbeit wurde auf Grund der Stromdichte- und Potentialkurvenverläufe eine Unterteilung der Messungen von Titan im sauren Milieu in a- und b-Messungen vorgenommen. Dabei wiesen die a-Messungen ein lokales Stromdichte- und Potentialminimum nach Fluoridzugabe auf. Ihr Endpotential betrug ungefähr -600 mV . Damit ähnelten sie den Messungen von Titan in neutraler Lösung mit Fluoridzugabe.

Bei den b-Messungen kam es dagegen zu einem zweifachen Abfall in Stromdichte und Potential mit einem globalen Minimum. Das Endpotential betrug hier ca. -1.000 mV .

Die Studie von Lindholm-Sethson und Ardlin [67] beschreibt ebenfalls eine Unterteilung nach Endpotential der Messungen. Insgesamt werden dort sogar drei Varianten unterschieden:

- (1) ein Endpotential um -200 bis -100 mV:
Hier kam es zu keiner Beeinflussung des Titans und der Titandioxidschicht durch äußere Faktoren. Das Titan blieb während der ganzen Messung passiviert. Lindholm-Sethson und Ardlin nennen das „passives Titan“[67].
- (2) ein Endpotential um -500 mV:
Bei diesen Messungen kam es durch die Fluoridexposition zu einer Beeinflussung des Titans und der Titandioxidschicht, nicht aber zu deren Auflösung. Die Passivierung des Titans wurde beeinträchtigt bzw. reduziert. Lindholm-Sethson und Ardlin nennen das „nicht-passives Titan“[67].
- (3) ein Endpotential um -1.000 mV:
Hier kam es zur starken Beeinträchtigung des Titans durch die Fluoridzugabe. Es erfolgte die vollständige Auflösung der Titandioxidschicht und damit die aktive Korrosion des Werkstoffes. Das wird von Lindholm-Sethson und Ardlin als „aktives Titan“ [67] bezeichnet.

Diese Einteilung lässt sich auch auf die elektrochemischen Messungen der vorliegenden Studie anwenden:

- (1) Die Endpotentiale der Baseline-Messungen zur Titanlegierung betragen sowohl im neutralen als auch im sauren Milieu ungefähr -200 mV. Diese Messungen gehören damit zur Gruppe des „passiven Titans“ [67]. Das heißt, ohne Fluoridzugabe kommt es unabhängig vom pH-Wert zu keiner Beeinflussung des Titans. Da in der vorliegenden Studie allerdings der Einfluss von Fluorid-Ionen auf das galvanische System untersucht wurde, dienten diese Messungen nur als Referenz und wurden bei der Unterteilung in a- und b-Messungen gar nicht berücksichtigt.
- (2) Die Endpotentiale der a-Messungen im sauren Milieu und auch aller Messungen mit Fluoridzugabe in neutraler Lösung näherten sich -500 mV. Das ordnet die Messungen der Gruppe des „nicht-passiven Titans“ [67] zu. Die Fluoridzugabe führte zu einer Beeinträchtigung

des Titans, genauer der Titandioxidschicht und damit zu einer Beeinträchtigung der Korrosionsbeständigkeit. Die Titandioxidschicht wurde aber nicht aufgelöst.

- (3) Die b-Messungen von Titan in saurer Lösung bewegten sich mit ihren Endpotentialen im Bereich von -1.000 mV und gehören damit zur Gruppe des „aktiven Titans“ [67]. Hier kam es unter Einfluss von Fluorid-Ionen im sauren pH-Bereich zur vollständigen Auflösung der schützenden Titandioxidschicht. Die Proben korrodierten aktiv.

Die Studie von Lindholm-Sethson und Ardlin bekräftigt und vertieft also die in der vorliegenden Studie vorgenommenen Unterteilung in a- und b-Messungen, indem sie den Endpotentialwerten experimentell nachgewiesene Erkenntnisse über den Zustand der Titandioxidschicht zuordnet.

6.2.2 Diskussion der optischen Betrachtung

Bei der optischen Betrachtung der Titan-Proben in **neutraler Lösung** waren bei den beiden niedrigeren Fluoridkonzentrationen von 1.000 und 5.000 mg/l und der Baseline-Messung sowohl makroskopisch als auch mikroskopisch keine Veränderungen an der Oberfläche zu erkennen. Nur bei einer Fluoridkonzentration von 10.000 mg/l NaF wies die Probenoberfläche kleine, punktuelle, bräunliche Verfärbungen auf. Diese sind ein Zeichen von Lochfraßkorrosion [20].

In **saurer Lösung** wiesen alle Proben der a-Messungen bei der makroskopischen Betrachtung einen rötlich-bräunlichen Schimmer auf. Im Gegensatz zu den Proben in neutraler Lösung mit einer Fluoridzugabe von 10.000 mg/l war keine mikroskopische Veränderung der Oberfläche zu erkennen. Es kam zur gleichmäßigen Flächenkorrosion der Probenoberfläche, wie es für Titan in sauren Lösungen nachgewiesen ist [28]. Gleichzeitig entstand dadurch eine Schicht, die das Titan wieder passiviert, was die geringen Potential- und Stromdichtewerte erklärt.

Die auf manchen Proben vorkommenden weißen Auflagerungen wurden nicht weiter untersucht. Aus diesem Grund lassen sich nur Vermutungen darüber anstellen, um was es sich dabei handelt. Es besteht die Möglichkeit, dass es sich um auskristallisiertes NaCl handelt. Huang und Lee wiesen in ihrer Studie auf den Probenoberflächen unter Verwendung von Kochsalzlösung allerdings Na_2TiF_6 nach [46], welches auch ein weißliches Salz ist.

Bei den Messungen mit dem extremen Stromdichte- und Potentialabfall waren die Probenoberflächen sowohl makroskopisch als auch mikroskopisch auffällig. Bei einer Fluoridkonzentration von 5.000 mg/l wies besonders der Randbereich starke Korrosionserscheinungen mit mikroskopischer Veränderung der Oberfläche auf. Bei 10.000 mg/l NaF war die ganze Oberfläche davon betroffen. Die Schleifspuren waren auf diesen Proben nicht mehr kenntlich und es gab viele punktuelle Verfärbungen. Bei diesen Proben kam es also nicht nur zur gleichmäßigen Flächenkorrosion, sondern auch zu einer ausgeprägten Lochfraßkorrosion. Dieses Ergebnis passt zu denen der Studie von Schiff et al. [92].

Anhand des optisch erkennbaren Ausmaßes der Korrosion auf den Probenoberflächen der b-Messungen lässt sich die Vermutung anstellen, dass die Stromdichte bei einer Fluoridkonzentration von 5.000 mg/l am Ende der Messung deshalb größer ist, weil hier im Gegensatz zur Probenoberfläche bei 10.000 mg/l NaF noch nicht die ganze Probenoberfläche korrodiert ist. Die Korrosionsschicht schützt die Proben vor weiterer Korrosion und damit auch vor weiterem Massenverlust.

6.2.3 Diskussion des Massenverlustes

Eine Ermittlung des realen Massenverlustes durch Berechnungen mittels der Faradayschen Gesetze war bei den Messungen mit Titan nicht möglich (siehe Kap. 5.3). Die mittels Spektrometer ermittelte Menge an Metall-Ionen in den Elektrolyten, also der Massenverlust der Probe nach den Messungen, zeigte bei allen Fluoridkonzentrationen mit Titan in **neutraler Lösung**, dass sich in der Lösung keine detektierbaren Mengen an Titan-Ionen befanden.

Folglich hat kein signifikanter Massenverlust stattgefunden. Das passt zu den Ergebnissen von Nakagawa et al., die zeigen, dass sich bei einem pH-Wert von 5 trotz Fluorid-Ionen keine nennenswerten Mengen von gelöstem Titan in den Elektrolyten befinden [76].

In **saurer Lösung** wiesen alle Messungen von Titan bis auf die Baseline-Messung bei der Spektrometeranalyse detektierbare Mengen von Titan-Ionen in der Lösung auf. Dabei schwankten die Werte im Bereich von 35 bis 80 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, wobei Ti (sauer): 5.000b bei weitem den höchsten Wert aufwies. Leider gibt es nur wenige Studien, die sich mit dem Massenverlust des Titans beschäftigen. Eine der wenigen Studien ist die von Nakagawa et al. [76]. Die Studie weist in saurem Milieu höhere Titanmengen und damit einen höheren Massenverlust nach. Bei einer Fluoridkonzentration von 1.000 mg/l wurden 2,5 mg/cm^2 bei einem pH-Wert von 3,5 gemessen. Die Differenz zwischen Nakagawas Werten und denen der vorliegenden Studie lässt sich daraus erklären, dass in Nakagawas Studie eine Spannung von +2.000 mV von außen angelegt wurde, während in der vorliegenden Studie ohne eine von außen angelegte Spannung gemessen wurde.

Dennoch erscheinen die mittels Spektrometer ermittelten Werte von Titan in Lösung im Verhältnis zur gemessenen Flächenladungsdichte hoch. Das liegt, wie in Kap. 5.3 erwähnt daran, dass es zur Bildung von Verbindungen und Komplexen von Titan, Fluoriden, Natrium- und Chlorid-Ionen kommt, die den Diffusionskoeffizienten senken. So kommt es bei relativ geringen Flächenladungsdichten zu verhältnismäßig hohen Massenverlusten an den Probenoberflächen.

6.2.4 Fluoridauswirkungen auf die Korrosionsbeständigkeit

Zusammenfassend zeigt die Titanlegierung im Gegensatz zur CoCrMo-Legierung eine Beeinflussung durch Fluorid-Ionen. Fluoridkonzentrationen von bis zu 5.000 mg/l scheinen **im neutralen Milieu** dennoch kein erhöhtes Korrosionsrisiko zu bedeuten. 10.000 mg/l NaF zeigen dagegen in neutraler

Lösung schon deutliche Effekte auf die Titandioxidschicht und führen zur Lochfraßkorrosion an der Materialoberfläche.

In saurer Lösung besteht dagegen ein erhöhtes Korrosionsrisiko. Je nach Fluoridmenge kann es zur gleichmäßigen Flächenkorrosion oder Lochfraßkorrosion kommen. Dabei wird die Titandioxidschicht beeinträchtigt. Bei hohen Fluoridkonzentrationen kann sie sogar vollständig aufgelöst werden. Auffällig ist dabei, dass es trotz relativ kleiner Flächenladungsdichten zu verhältnismäßig hohen Massenverlusten an den Titanprobenoberflächen kommt.

7 Klinische Relevanz

7.1 Überprüfung der Arbeitshypothesen

Im Folgenden kann nun beantwortet werden, inwieweit sich die in Kap. 2 angestellten Vermutungen bestätigt haben:

- (1) Eine Fluoridexposition beeinträchtigt in der Tat die Oxidschicht des Titans. Das konnte im sauren Milieu für alle Fluoridkonzentrationen statistisch gesichert werden. Eine Zunahme der Reaktionsstärke mit steigender Fluoridkonzentration ist erkennbar, in der vorliegenden Studie jedoch nicht statistisch gesichert.
- (2) Bei hohen Fluoridkonzentrationen (10.000 mg/l) kommt es auch im neutralen Milieu zu einer Beeinflussung der Passivierungsschicht. In saurer Lösung ist das bei jeder der drei verwendeten Fluoridkonzentrationen der Fall. Bei hohen Fluoridkonzentrationen (5.000 und 10.000 mg/l) kann es in saurer Lösung sogar zur vollständigen Auflösung der Titanoxidschicht kommen.
- (3) Die CoCrMo-Legierung zeigt nur eine minimale Beeinflussung im Potential durch die Fluoridzugabe. Ansonsten lässt sie sich in ihrem Korrosionsverhalten tatsächlich nicht durch die Anwesenheit von Fluorid-Ionen beeinflussen.

7.2 Empfehlungen für die Praxis

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass besonders in saurer Lösung eine Beeinträchtigung der Korrosionsbeständigkeit von Titan durch Fluorid-Ionen vorliegt. Aber auch im neutralen Milieu ist sie bei hohen Fluoridkonzentrationen nicht auszuschließen. Bei längerer Exposition kann es so zur Lochfraßkorrosion an der Materialoberfläche kommen. Allerdings ist das in Relation dazu zu sehen, dass die Fluoridkonzentration im Mund nach Anwendung eines fluoridhaltigen Prophylaxeproduktes sehr schnell abnimmt. So nimmt bei NaF-haltigen Mundspülungen mit anfänglichen Konzentrationen von $2.900 \pm 1.400 \mu\text{mol/l}$ die Konzentration nach 125 min auf $3,3 \pm 1,4 \mu\text{mol/l}$ ab. Schon nach 15 min sind nur noch $240 \pm 150 \mu\text{mol/l}$, d.h. weniger als 10% der Ausgangskonzentration im Mund nachweisbar [99]. Der Speichel führt also zu einer schnellen Verdünnung.

Im sauren pH-Bereich ist dabei noch besonders zu beachten, dass sich trotz geringer Flächenladungsdichte offensichtlich mehr Titan-Ionen aus dem Material lösen als erwartet. Das spricht dafür, dass biologische Folgen der galvanischen Korrosion der Kopplung von Titan/Titan zwar sehr gering ausfallen mögen, aber mit schnelleren Ermüdungserscheinungen des Materials zu rechnen ist.

Die CoCrMo-Legierung zeigt dagegen eine gute Korrosionsbeständigkeit und auch kein erhöhtes Korrosionsrisiko durch Fluorid-Ionen.

Die Empfehlungen, die sich aus diesen Ergebnissen ableiten lassen, lauten:

- (1) Eine Exposition mit hohen Fluoridkonzentrationen (10.000 mg/l) ist bei Implantatträgern mit einer Kopplung von Titan/Titan sowohl in neutralem als auch in saurem Milieu möglichst zu vermeiden.
- (2) Wenn fluoridhaltige Prophylaxemittel im Rahmen der Mundpflege bei Implantatträgern mit einer Kopplung von Titan/Titan zum Einsatz kommen, so sollte darauf geachtet werden, dass der pH-Wert

möglichst neutral ist und die Fluoridkonzentration unter 10.000 mg/l beträgt.

- (3) Die Verwendung einer CoCrMo-Legierung im exponierten Bereich umgeht das Problem der Beeinflussung des Titans durch Fluorid-Ionen und weist sowohl im neutralen als auch im sauren Milieu eine gute Korrosionsbeständigkeit auf.

8 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit untersucht den Einfluss von Fluorid-Ionen auf die galvanische Kopplung von Titan / Titan und Titan / Kobalt-Chrom-Molybdän (CoCrMo) unter besonderer Berücksichtigung der Reaktionskinetik nach Fluoridexposition mittels elektrochemischer Rauschmessungen.

Die Messungen erfolgten mittels Potentiostaten / Galvanostaten in zwei Messzellen mit drei Elektroden. In einer Messzelle befanden sich zur Simulation des Implantates eine Titanprobe, ein Grafitstab und 0,9 % neutrale NaCl-Lösung. Die andere Messzelle enthielt zur Simulation von Abutment / Suprakonstruktion eine Titan- oder eine CoCrMo-Probe, einen Grafitstab, eine Referenzelektrode und neutrale oder auf pH 3 abgesäuerte NaCl-Lösung. Die galvanische Koppelung der Messzellen erfolgte über die Verbindung der Grafitstäbe. Die Messzelle Abutment / Suprakonstruktion wurde unterschiedlichen Natriumfluoridkonzentrationen von 1.000, 5.000 und 10.000 mg/l ausgesetzt. Stromdichte und Potential wurden gemessen, die Probenoberflächen optisch auf Korrosionsanzeichen untersucht und der flächenbezogene Massenverlust bestimmt.

Die Untersuchung zeigt, dass es unter Fluorideinfluss besonders in saurer Lösung zur Korrosion von Titan kommt, was auch im neutralen Milieu nicht gänzlich auszuschließen ist. Das mögliche Schadensausmaß reicht von Lochfraßkorrosion bis hin zur kompletten Auflösung der Titandioxidschicht. Bei pH 3 zeigten die Titanproben unerwartet hohen Massenverlust, wogegen die CoCrMo-Legierung unabhängig von pH-Wert und Fluoridzugabe gute Korrosionsbeständigkeit aufwies.

Daraus ergeben sich folgende Praxisempfehlungen für Implantatträger:

- (1) Hohe Fluoridexpositionen mit 10.000 mg/l sind unabhängig vom pH-Wert bei einer Kopplung von Titan / Titan zu meiden.
- (2) Sollten fluoridhaltige Prophylaxemittel verwendet werden, ist auf einen neutralen pH-Wert zu achten.
- (3) CoCrMo-Legierungen weisen unabhängig vom pH-Wert eine gute Korrosionsbeständigkeit auf. Ihre Verwendung im exponierten Bereich umgeht die Fluoridproblematik gänzlich.

9 Literaturverzeichnis

1. April 2004. Standard Operating Procedure for Analysis of Metals in Water and Wastewaters by ICP Methode "00..7 Using the Perkin Elmer Optima 3300DV and 4300 DV. [Online.]. 17.01.2015.
http://www.epa.gov/glnpo/monitoring/sop/chapter_2/LG213.pdf
2. Adler P, Sáekány I und Tóth K (1951) The Connections Between Dental Caries Experience and Water-Borne Fluorides in a Population with Low Caries Incidence. J Dent Res 30: 368
3. Al-Mayouf AM, Al-Swayih AA, Al-Mobarak NA und Al-Jabab AS (2004) The effect of fluoride on the electrochemical behavior of Ti and some of its alloys for dental applications. Materials and Corrosion 55: 524
4. American.Society.of.Testing.and.Materials (2009) ASTM G199 - 09. Standard Guide for Electrochemical Noise Measurement. ASTM International, West Conshohocken, PA
5. Andre M, Güney H, Schwarze T und Geurtsen W (1997) Untersuchungen zur Fräsbarkeit und Polierbarkeit von gegossenem und unlegiertem Titan. Dtsch Zahnärztl Z 52: 215 - 218
6. Andrews R (1893) Prehistoric crania from Central America. Int Dent J 914 - 915
7. Ankatit-Anka.Guss.GmbH 11.5.2010. Sicherheitsdatenblatt gemäß 1907/2006/EWG, Artikel 31. [Online.]. 10.09.2014.
http://www.ankatit.de/cms/pdfs/sicher/Sicherheitsdatenblatt_U_Discobal.pdf
8. Berge T (2000) Puplic awareness, information sources and evaluation of oral implant treatment in Norway. Clin Oral Impl Res 11: 401 - 408
9. Binon P (Jan - Feb 2000) Implnats and components: entering the new millenium. Int J Oral Maxillofac Implants 15: 76 - 94
10. Blackwood DJ und Peter LM (1988) Stability and open circuit breakdown of the passive oxide film on Titanium. Electrochimica Acta 33: 1143 - 1149
11. Blumenauer H (1994) Werkstoffprüfung Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
12. Bobbio A (1972) The first endosseous alloplastic implant in the history of man. Bulletin of the history of dentistry 20: 1-6
13. Boere G (1995) Influence of fluoride on titanium in an acidic environment measured by polarization resistance technique. Journal of Applied Biomaterials 6: 283-288
14. Bothe R, Beaton L und Davenport H (1940) Reaction to multiple metallic implants. Surg Gyn and Obset 71: 598 - 602
15. Branemark P (1985) Einführung in die Osseointegration. In: Branemark, P.I., Zarb, G.A., Albrektsson, T.: Gewebeintegrierter Zahnersatz. Osseointegration in klinischer Zahnheilkunde. Quintessenz, Berlin 11 - 76
16. Brånemark P, Breine U, Adell R, Hansson B, Lindstrom H und Ohlssen A (1969) Intraosseus anchorage of dental protheses. Scan J Plast Reconstr Surg 3: 81 - 83

17. Broggin N, McManus L, Hermann J, Medina R, Oates T, Schenk R, Buser D, Mellonig J und Cochran D (Mar. 2003) Persistent acute inflammation at the implant-abutment interface. *J Dent Res.* 82: 232 - 237
18. Burstein GT, Liu C und Souto RM (2004) The effect of temperature on the nucleation of corrosion pits on Titanium in Ringer's physiological Solution. *Biomaterials* 26: 245 - 256
19. Campbell P (2008) Cobalt Chromium Alloy. *Biomaterial of the Month*
20. Casillas N, Charlebois S, Smyrl WH und White HS (1994) Pitting corrosion of titanium. *Journal of The Electrochemical Society* 141: 636-642
21. Chaturvedi T (2009) An overview of the corrosion aspect of dental implants (titanium and its alloys). *Indian J Dent Res* 20: 91
22. Chemie.de. Atomspektroskopie. [Online.]. 11.01.2015. http://www.chemie.de/lexikon/Atomspektroskopie.html#ICP-OES_28Optische_Emission.29.html
23. Corris RA (March 2001) Critical Review of Corrosion Science and Engineering. *Corrosion* 57: 265 - 285
24. Cotton JB (1959) Anodische Passivierung von Titan. *Werkstoffe und Korrosion* 3: 152 - 155
25. Covani U, Marconcini S, Crespi R und Barone A (Sept. 2006) Bacterial Plaque colonization around dental implant surfaces. *J Dent Res.* 15: 298 - 304
26. de Mele MFL und Cortizo M (2000) Electrochemical behaviour of titanium in fluoride-containing saliva. *Journal of Applied Electrochemistry* 30: 95-100
27. Degner R (2009) pH-Messungen: Der Leitfaden für Praktiker, Anhang, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KG&A, Weinheim.
28. Donachie MJ (2000) Titanium, A Technical Guide, 125, ASM International, Unites States of America.
29. Dulap J (1988) Implants: Implications for general dentists. *Dent Econ* 78: 101 - 112
30. Eden D, Hladky K, John D und Dawson J (1986) Corrosion/86 (Paper No. 274). National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX
31. Fraker A, Ruff A, Sung P, Van Orden A und Speck K (1983) Surface preparation and corrosion behavior of titanium alloys for surgical implants. *Titanium Alloys in Surgical Implants* 206-219
32. Galo R, Ribeiro RF, Rodrigues RCS, Rocha LA und Mattos MdGCd (2012) Effects of chemical composition on the corrosion of dental alloys. *Brazilian dental journal* 23: 141-148
33. Geis-Gerstorfer J (2005) Nichtedelmetalllegierungen, in: Eichner, K., Kappert, H. *Fahnrärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung. 1. Grundlagen und Verarbeitung* Georg Thieme Verlag KG 119 - 125
34. Geis-Gerstorfer J und Lukas D (1988) Galvanische Korrosion bei der Verbindung vo Ti-Implantaten und Ni-Cr-Suprakonstruktionen. *Zahnärztliche Implantologie IV*: 200
35. Gesellschaft.für.Korrosionsschutz.e.V.GfKORR 08.01.2009 2006. *Korrosion online. Technik und Medien GmbH.* [Online.]. 16.09.2014. www.korrosion-online.de

36. Giacomelli FC, Giacomelli C und Spinelli A (2004) Behavior of a Co-Cr-Mo biomaterial in simulated body fluid solutions studied by electrochemical and surface analysis techniques. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 15: 541-547
37. Gramatke S (2013) *Anorganisch - Einstieg in die anorganische Chemie*, 18, epubli GmbH,
38. Graves E (1995) *Vital and Health Statistics, Detailed Diagnoses and Procedures, National Hospital Discharge Survey 1993*. Hyattsville, MD: National Center for Health Statistics
39. Grosogogeat B, Reclaru L, Lissac M und Dalard F (1999) Measurement and evaluation of galvanic corrosion between titanium/Ti6Al4V implants and dental alloys by electrochemical techniques and auger spectrometry. *Biomaterials* 20: 933-941
40. Haarberg GM, Rolland W, Sterten Å und Thonstad J (1991) Electrodeposition of titanium from chloride melts. *Journal of Applied Electrochemistry* 23: 217 - 224
41. Haemers HG (1964) Kobalt-Chrom-Legierungen. *Dental-Labor* 12: 113 - 153
42. Haemers HG (1961) Stahl- und Kobalt-Chrom-Legierungen. *Dental-Labor* 9: 3
43. Hellwig E (2008) Kann man kariöse Schäden durch Fluoridierungsmaßnahmen verhindern oder heilen? *Quintessenz* 59 (12): 1279
44. Holland R (1992) Corrosion testing by potentiodynamic polarization in various electrolytes. *Dental Materials* 8: 241-245
45. Hösch A und Strietzel R (1994) Korrosion von Titan in thiocyanat-, chlorid- und fluoridhaltigen Speicheln. *Dtsch Zahnärztl Z* 49: 767 - 769
46. Huang H-H und Lee T-H (2005) Electrochemical impedance spectroscopy study of Ti-6Al-4V alloy in artificial saliva with fluoride and/or bovine albumin. *Dental Materials* 21: 749-755
47. Huet F, Bautista A und Bertocci U (2001) Listening to Corrosion. *The Electrochemical Society Interface* Winter: 4
48. Hulterström M und Nilsson U (1994) Cobalt-chromium as a framework material in implant-supported fixed prostheses: a 3-year follow-up. *International Journal of Oral and Maxillofacial Implants* 9: 449-454
49. Iijima M, Endo K, Yuasa T, Ohno H, Hayashi K, Kakizaki M und Mizoguchi I (2006) Galvanic corrosion behavior of orthodontic archwire alloys coupled to bracket alloys. *The Angle Orthodontist* 76: 705-711
50. Institut der Deutschen Zahnärzte. 2009. *Das Dental Vademecum 2009/2010*. In Bundeszahnärztekammer. Kassenzahnärztliche Bundesvereinigung (ed.), vol. 10. Deutscher Zahnärzte Verlag, Köln.
51. IUPAC (ed.). 1988. *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry* Blackwell Scientific Publications Ltd, Oxford.
52. Kahraisat A, Hashimoto A, Nomura S und Miyakawa O (Apr. 2004) Effect of lateral cyclic loading on abutment screw loosening of an external hexagon implant system. *J Prosthet Dent* 91: 326 - 334
53. Kappert HF (1990) Orale Galvanismus unter besonderer Berücksichtigung des Amalgams. *Phillip J* 5: 233
54. Kappert HF (1994) Titan als Werkstoff für die zahnärztliche Prothetik und Implantologie. *Dtsch. Zahnärztl Z* 49: 573 - 583

55. Kappert HF und Eichner K (2008) Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung - Werkstoffe unter klinischen Aspekten, 40-70, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart.
56. Kassenzahnärztliche Bundesvereinigung 2008. Bericht über die Auswirkungen des Festzuschussystems bei Zahnersatz in der GKV 2005 bis 2007 - Kurzfassung. [Online.]. 10.01.2015. <http://www.kzbv.de/fz-bericht2008-20kurz.download.d653eeec4b79ebe8aa5c945166b45f9a.pdf>
57. Kearns JR, Scully JR, Roberge PR, Reichert DL und Dawson JL (1996) Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications. American Society for Testing and Materials, Philadelphia 9 - 17:
58. Kedici S, Aksüt AA, Kılıçarslan MA, Bayramog Lu G und Gökdemir K (1998) Corrosion behaviour of dental metals and alloys in different media. Journal of Oral Rehabilitation 25: 800-808
59. Kitamura T (1988) Ohara-Reintitanium-Gießsystem. Quintessenz Zahntech 14: 590 - 604
60. Kong D-S (2008) The influence of fluoride on the physicochemical properties of anodic oxide films formed on titanium surfaces. Langmuir 24: 5324-5331
61. Kropp R (1979) Die non-gamma-2-Amalgame - Ein wichtiger Fortschritt zur Verbesserung des Korrosionsverhaltens von Amalgamfüllungen. Degussa-Brief 45: 15
62. Kuchling H (2001) Taschenbuch der Physik, 500-502, Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag München, Wien.
63. Küpper H und Spiekermann H (1992) Titan: Ein neuer Dentalwerkstoff für prothetische Restaurationen? Zahnärztl Mitt 82: 56 - 66
64. Lautenschlager EP und Monaghan P (1993) Titanium and titanium alloys as dental materials. Int Dent J 43: 245
65. Legat A (March 26 - 31, 2000) The Influence of Electrolyte Movement on Measured Electrochemical Noise. Corrosion, Conference Paper, Orlando, FI 10
66. Lenz U. 2002. Alternative Verfahren zur Oberflächenbearbeitung metallischer Dentalmaterialien. Experimentelle Untersuchung zum Einfluss auf Oberflächenzustand und Mikrostruktur. Friedrich-Schiller-Universität, Jena.
67. Lindholm-Sethson B und Ardlin B (2008) Effects of pH and fluoride concentration on the corrosion of titanium. Journal of Biomedical Materials Research Part A 86: 149-159
68. Lindigkeit J. Die Anwendung von Titan für implantatgetragene Suprastrukturen Teil 1: Allgemeine Aspekte. [Online.]. 21.01.2015. <http://www.dentaurum.de/files/Titan-1.pdf>
69. Lindigkeit J (1989) Werkstoffkunde und Technologie, in: Siebert, G.K., Dentallegierungen in der zahnärztlichen Prothetik: Technologie, Klinik, Biokompatibilität, 1. Aufl. Carl Hanser Verlag, München, Wien 20 - 11
70. Linkow L (1968) The blade vent—a new dimension in endosseous implantology. Dent Conc 11: 3 -12
71. Luthy H, Marinello CP, Reclaru L und Scharer P (1996) Corrosion considerations in the brazing repair of cobalt-based partial dentures. The Journal of prosthetic dentistry 75: 515-524

72. Maaß P und Peißker (2008) Handbuch Feuerverzinken Wiley VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim.
73. Micheelis W und Schiffner U. 2006. Vierte deutsche Mundgesundheitsstudie (DMS IV) 2005. Deutscher Zahnärzte Verlag, Köln.
74. Mirjania VD, Arbutina RR, Setrajaia JP und Dkambas LD (2010) Physical properties of thin films on implant-materials. Proc. Nat. Sci. 118: 121 - 126
75. Muddugangadhar B, Amarnath G, Tripathi S, Dikshit S und Divya M (January - April 2011) Biomaterials for Dental Implants: An Overview. International Journal of Oral Implantology and Clinical Research 2: 13 - 24
76. Nakagawa M, Matsuya S, Shiraishi T und Ohta M (1999) Effect of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium for dental use. Journal of dental research 78: 1568-1572
77. Nakagawa M, Matsuya S, Shiraishi T und Ohta M (1999) Effects of Fluoride Concentration and pH on Corrosion Behavior of Titanium for Dental Use. J Dent Res 78 (9): 1568
78. Nakagawa M, Zhang L, Udoh K, Matsuya S und Ishikawa K (2005) Effects of hydrothermal treatment with CaCl₂ solution on surface property and cell response of titanium implants. Journal of Materials Science: Materials in Medicine 16: 985-991
79. Norton MR (2006) The History of Dental Implants. US Dentistry 24 - 26
80. Österberg T, Calrsson G und Sundh V (2000) Trends amd prognosis of dental status in the Swedish population: Anaöysis ased on interviews in 2975 to 1997 by Statistics in Sweden. Acta Odontol Scand 58: 177 - 182
81. Petersen PE und Lennon MA (2004) Effective use of fluorides for the prevention of dental caries in the 21st century: the WHO approach. Community Dent Oral Epidemiol 32: 319 - 321
82. Pröbster I, Geis-Gerstorfer J, Simonis A, Setz J und Weber H (1991) Titan – zum gegenwärtigen Stand eines neuen Dentalwerkstoffes. Dent Lab 39: 1073 - 1077
83. Reclaru L und Meyer J-M (1998) Effects of fluorides on titanium and other dental alloys in dentistry. Biomaterials 19: 85-92
84. Reif K (2011) Kraftfahrtechnisches Taschenbuch. Vieweg+Teubner Verlag, Springer 199
85. Reinhold S (2004) Die Metalle: Werkstoffkunde mit ihren chemischen und physikalischen Grundlagen, 186, Verlag Neuer Merkur GmbH, München.
86. Riedel E und Janiak C Anorganische Chemie. Walter de Gruyter GmbH & Co.KG, Berlin 276
87. Robin A und Meirelis JP (2007) Influence of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium in artificial saliva. Journal of Applied Electrochemistry 37: 511-517
88. Röver C. 2009. Medizinische Promotionsschrift, Werkstoffkundliche Untersuchungen zum Titan-Keramik-Verbund. Friedrich-Schiller-Universität, Jena.
89. Sakairi M, Miyata H, Kikuchi T und Takahashi H (2009) Effect of Potential, Temperature, and Fluoride Ions on the Repassivation Kinetics of Titanium in Phosphate Buffered Saline Solution with Photon Rupture Method. Laser Chemistry 2009: 8

90. Schiff N, Boinet M, Morgon L, Lissac M, Dalard F und Grosogeat B (2006) Galvanic corrosion between orthodontic wires and brackets in fluoride mouthwashes. *The European Journal of Orthodontics* 28: 298-304
91. Schiff N, Dalard F, Lissac M, Morgon L und Grosogeat B (2005) Corrosion resistance of three orthodontic brackets: a comparative study of three fluoride mouthwashes. *The European Journal of Orthodontics* 27: 541-549
92. Schiff N, Grosogeat B, Lissac M und Dalard F (2002) Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys. *Biomaterials* 23: 1995-2002
93. Schwenzer N und Ehrenfeld M (2009) *Zahnärztliche Chirurgie*. Georg Thieme Verlag KG 227 - 229
94. Schwickerath H (1990) Zur Prüfung der Löslichkeit von Dentallegierungen. *Dtsch Zahnärztl Z* 45: 489 - 492
95. Stafford G und Moffat T (1995) Electrochemistry of Titanium in Molten $2\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$. *Journal of The Electrochemical Society* 142: 3288-3296
96. Taher NM und Al Jabab AS (2003) Galvanic corrosion behavior of implant suprastructure dental alloys. *Dental Materials* 19: 54-59
97. Timmermann K und Hrsg. Scholtes B (2011) Zur Schädigungsentwicklung bei der Korrosionsermüdung von Aluminiumbasislegierungen mit definierten fertigungsbedingten Randschichtzuständen. Kassel university press GmbH, Kassel 58 - 59
98. Vitelaru C, Ghiban N, Parau A, Balaceanu M, Miculescu F und Vladescu A (2014) Corrosion behaviour of Ti6Al4V alloy in artificial saliva solution with fluoride content and low pH value. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 45: 91-98
99. Vogel GL, Mao Y, Carey CM, Chow LC und Takagi S (1992) In vivo Fluoride Concentrations Measured for Two Hours After a NaF or a Novel Two-solution Rise. *J Dent Res* 71: 448
100. Waterstrat R, Rupp N und Franklin O (1978) Productivity of a titanium-base alloy casting technology. *J Dent Res* 57: 257 - 259
101. Weber T (2009) *Memorix Zahnmedizin*. Georg Thieme Verlag KG 58
102. Wikidal M und Geis-Gerstorfer J (1999) In-vitro-Bürstversuche zur Wirkung fluoridhaltiger Präparate auf Legierungsoberflächen. *Dtsch Zahnärztl Z* 54: 171 - 175
103. Wikipedia 12.01.2015 2015. Natriumfluorid. [Online.]. 17.01.2015. <http://de.wikipedia.org/wiki/Natriumfluorid>
104. Wirz J (1983) Korrosion verursacht durch Wurzelschrauben oder -stifte. *Zahnärztl Mitt* 71: 1346
105. Wirz J und Bischof H (1997) *Titan in der Zahnmedizin*. Quintessenz, Berlin
106. Zipprich H, Weigl P, Lange B und Lauer H-C (2007) Erfassung, Ursachen und Folgen von Mikrobewegungen am Implantat-Abutment-Interface. *Implantologie* 15: 31 - 46
107. Zitzmann N, Hagmann E und R. W (2007) What is the Prevalence of various types of prosthetic dental restorations in Europe. *Clin Oral Impl Res* 18:

108. Zwicker U (1974) Titan und Titanlegierungen. Erlangen-Nürnberg, unter Mitarbeit zahlreicher Fachleute. Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen, Springer-Verlag Berlin — Heidelberg — New York 21: 378 - 397

10 Anhang

A ECN-Messkurven

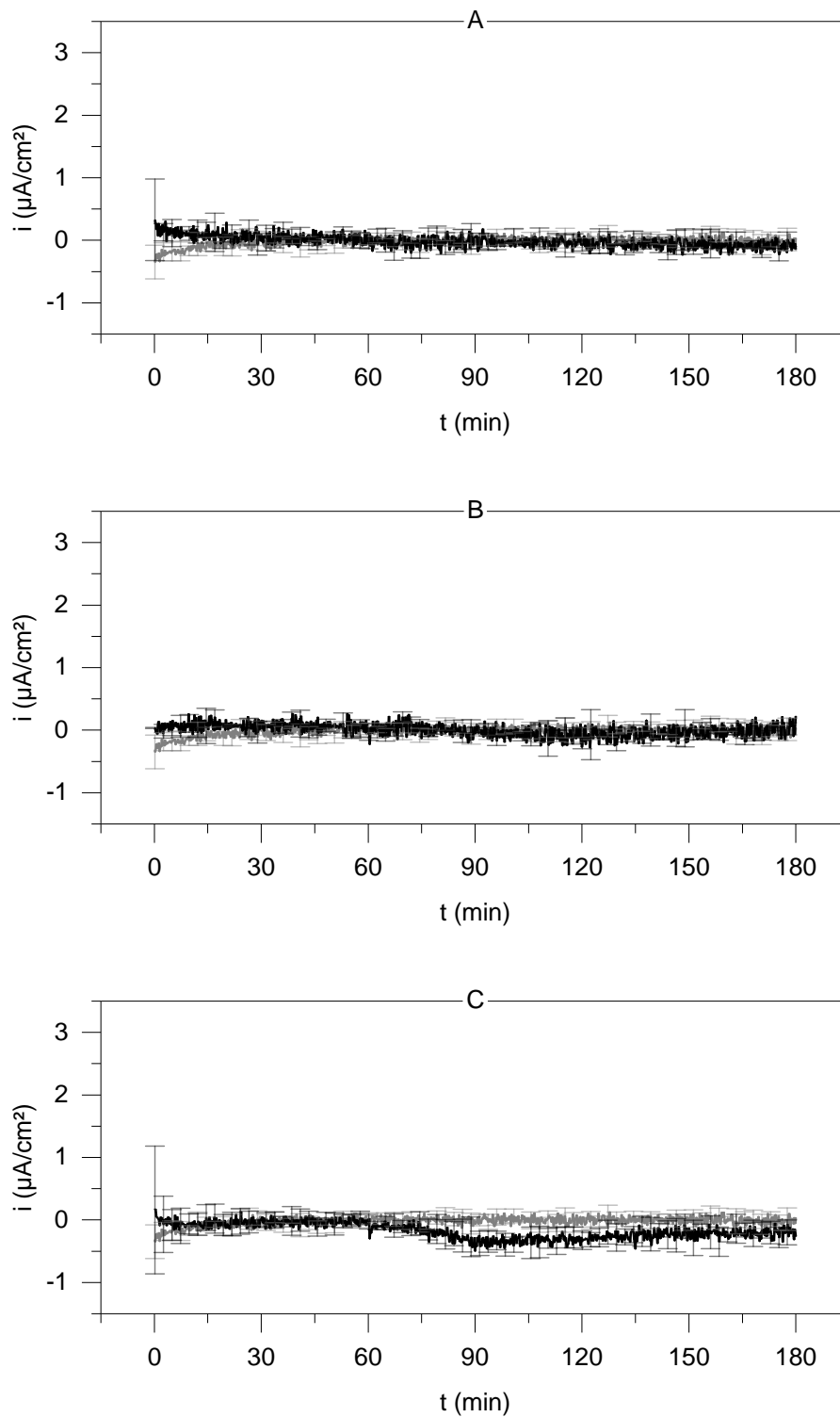


Abb. 41: ECN-Messung: i/t mit SD: Ti (neutral):
A: Ti (neutral):1.000 (n=5), in grau unterlegt: Baseline (n=5)
B: Ti (neutral):5.000 (n=5), in grau unterlegt: Baseline (n=5)
C: Ti (neutral):10.000 (n=5), in grau unterlegt: Baseline (n=5)

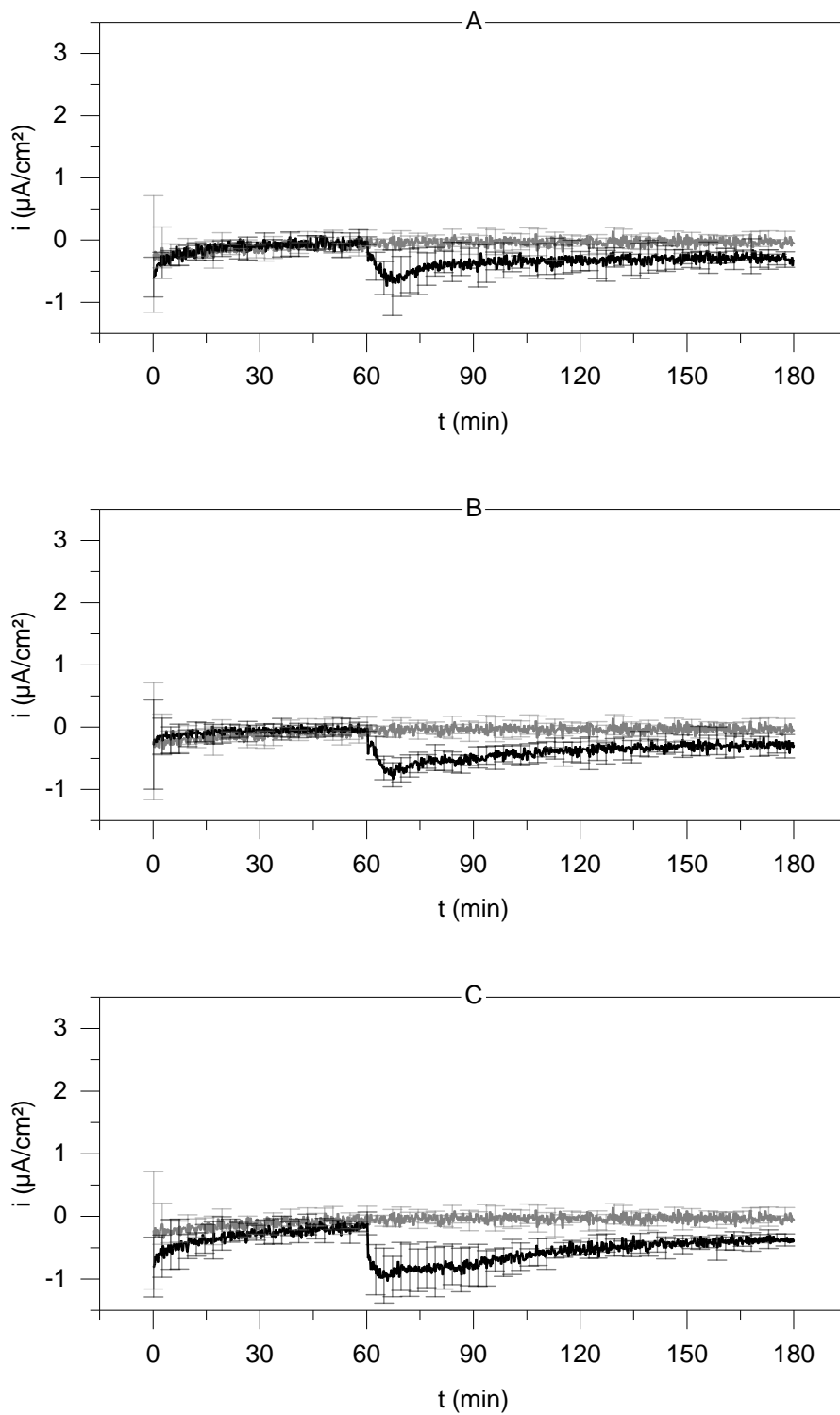


Abb. 42a: ECN-Messung: i/t mit SD: Ti (sauer), a-Messungen:
 A: Ti (sauer):1.000 (n=5), in grau unterlegt: Baseline (n=5)
 B: Ti (sauer):5.000a (n=7), in grau unterlegt: Baseline (n=5)
 C: Ti (sauer):10.000a (n=5), in grau unterlegt: Baseline (n=5)

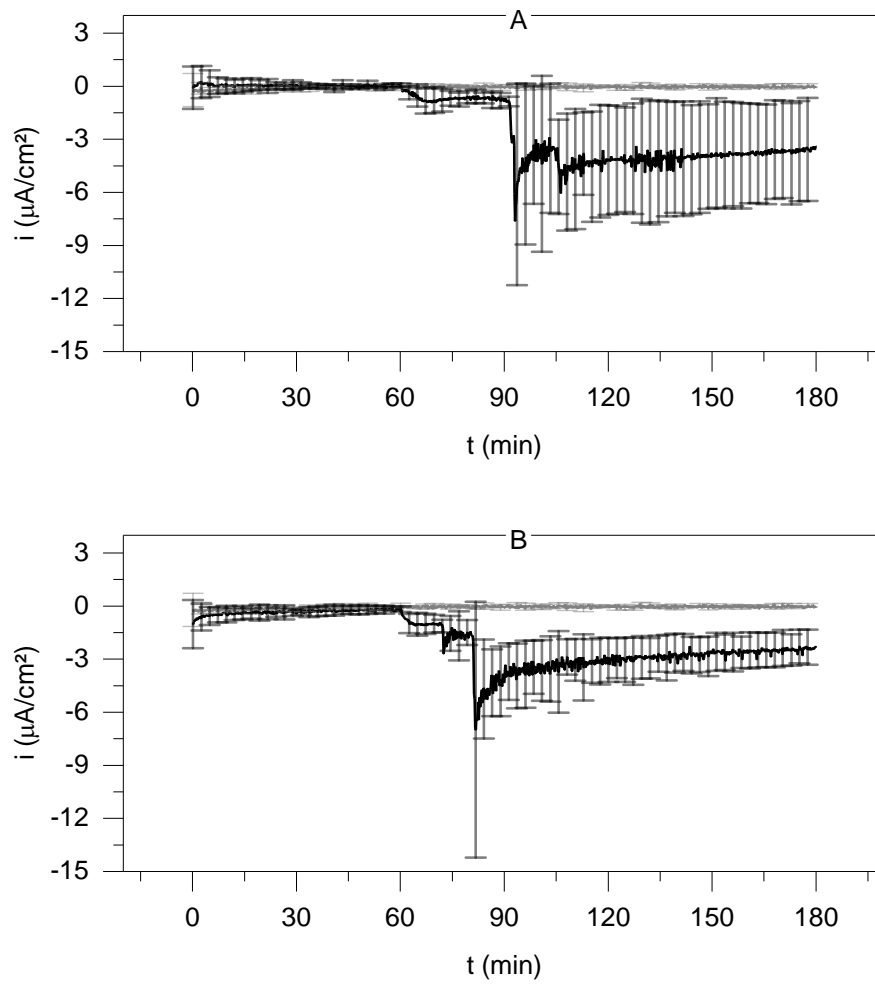


Abb. 42b: ECN-Messung: i/t mit SD: Ti (sauer), b-Messungen:
 A: Ti (sauer):5.000b (n=3), in grau unterlegt: Baseline (n=5)
 B: Ti (sauer):10.000b (n=5), in grau unterlegt: Baseline (n=5)

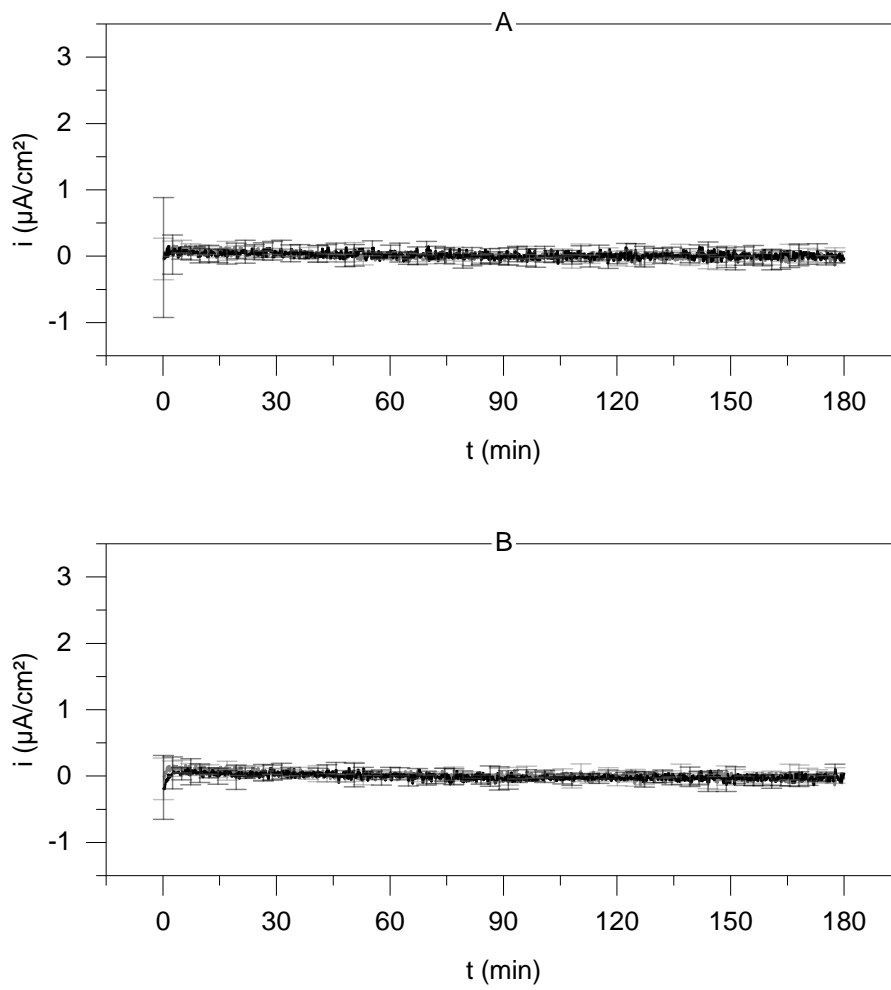


Abb. 43: ECN-Messung: i/t mit SD: CoCrMo (neutral):
 A: CoCrMo (neutral):1.000 (n=5), in grau unterlegt: Baseline (n=5)
 B: CoCrMo (neutral):10.000 (n=5), in grau unterlegt: Baseline (n=5)

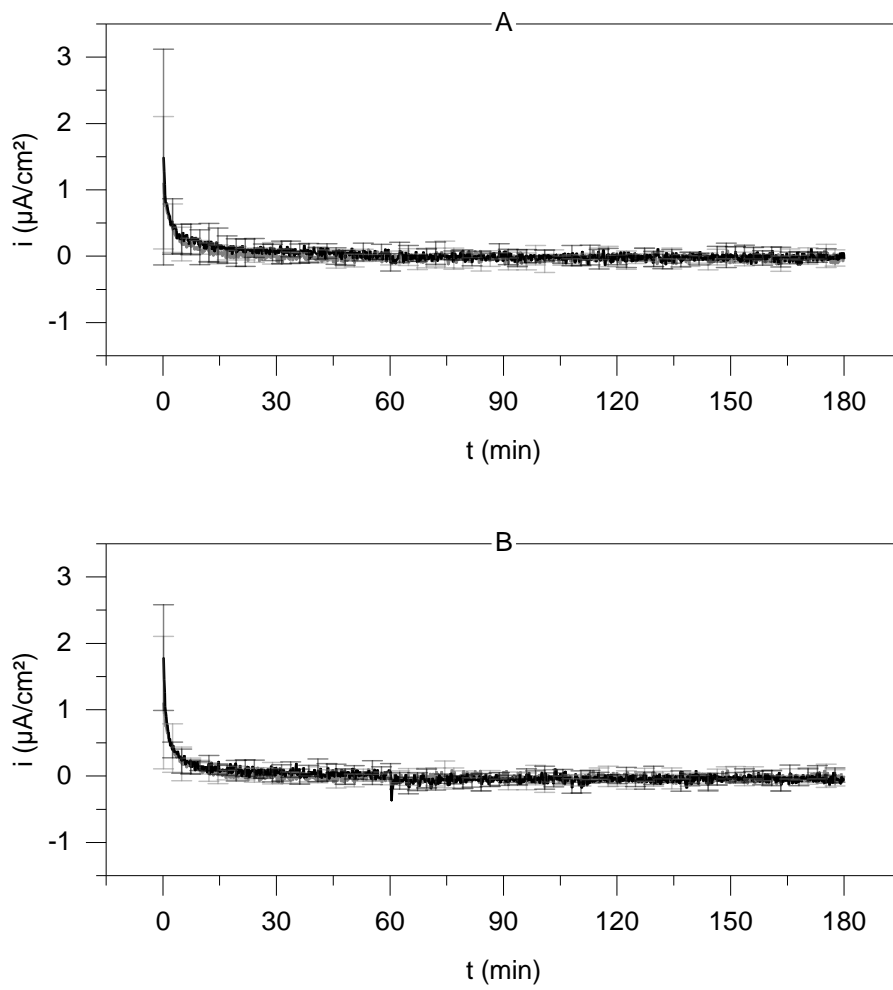


Abb. 44: ECN-Messung: i/t mit SD: CoCrMo (sauer):
 A: CoCrMo (sauer):1.000 (n=5), in grau unterlegt: Baseline (n=5)
 B: CoCrMo (sauer):10.000 (n=5), in grau unterlegt: Baseline (n=5)

B ECN-Messpunkte

Tab. 10a: an ECN-Messkurven abgelesene Stromdichtewerte (in $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

	Z_i	SD_z	$1.P_i$	$SD_{1,P}$	$2.P_i$	$SD_{2,P}$
Ti (neutral): 0	0,010	0,034	∅	∅	∅	∅
Ti (neutral): 1.000	-0,049	0,031	∅	∅	∅	∅
Ti (neutral): 5.000	-0,026	0,046	∅	∅	∅	∅
Ti (neutral): 10.000	-0,127	0,119	-0,540	0,158	∅	∅
Ti (sauer): 0	-0,042	0,062	∅	∅	∅	∅
Ti (sauer): 1.000	-0,225	0,136	-0,685	0,435	∅	∅
Ti (sauer): 5.000a	-0,250	0,077	-0,750	0,108	∅	∅
Ti (sauer): 5.000b	-0,193	0,194	-0,872	0,718	-0,762	0,463
Ti (sauer): 10.000a	-0,687	0,209	-0,970	0,362	∅	∅
Ti (sauer): 10.000b	-0,529	0,330	-1,099	0,623	-1,249	0,526
CoCrMo (neutral): 0	-0,047	0,076	∅	∅	∅	∅
CoCrMo (neutral): 1.000	-0,068	0,089	∅	∅	∅	∅
CoCrMo (neutral): 10.000	-0,104	0,073	∅	∅	∅	∅
CoCrMo (sauer): 0	0,004	0,033	∅	∅	∅	∅
CoCrMo (sauer): 1.000	0,039	0,041	∅	∅	∅	∅
CoCrMo (sauer): 10.000	0,012	0,038	∅	∅	∅	∅

Tab. 10b: an ECN-Messkurven abgelesene Stromdichtewerte (in $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

	$3.P_i$	$SD_{3,P}$	S_i	SD_S
Ti (neutral): 0	∅	∅	0,000	0,025
Ti (neutral): 1.000	∅	∅	-0,101	0,046
Ti (neutral): 5.000	∅	∅	-0,059	0,107
Ti (neutral): 10.000	∅	∅	-0,209	0,148
Ti (sauer): 0	∅	∅	-0,021	0,066
Ti (sauer): 1.000	∅	∅	-0,335	0,291
Ti (sauer): 5.000a	∅	∅	-0,268	0,073
Ti (sauer): 5.000b	-7,640	4,098	-3,489	2,791
Ti (sauer): 10.000a	∅	∅	-0,449	0,146
Ti (sauer): 10.000b	-7,666	3,682	-2,372	0,916
CoCrMo (neutral): 0	∅	∅	-0,024	0,021
CoCrMo (neutral): 1.000	∅	∅	0,006	0,049
CoCrMo (neutral): 10.000	∅	∅	-0,066	0,035
CoCrMo (sauer): 0	∅	∅	-0,017	0,030
CoCrMo (sauer): 1.000	∅	∅	-0,022	0,025
CoCrMo (sauer): 10.000	∅	∅	-0,035	0,033

Tab. 11: an ECN-Messkurven abgelesene Zeiten (in min:sec)

	1.P_i	SD _{1,P}	2.P_i	SD _{2,P}	3.P_i	SD _{3,P}
Ti (neutral): 0	∅	∅	∅	∅	∅	∅
Ti (neutral): 1.000	∅	∅	∅	∅	∅	∅
Ti (neutral): 5.000	∅	∅	∅	∅	∅	∅
Ti (neutral): 10.000	98:50	11:21	∅	∅	∅	∅
Ti (sauer): 0	∅	∅	∅	∅	∅	∅
Ti (sauer): 1.000	68:02	02:14	∅	∅	∅	∅
Ti (sauer): 5.000a	66:58	01:23	∅	∅	∅	∅
Ti (sauer): 5.000b	68:50	00:52	94:20	07:24	97:50	08:16
Ti (sauer): 10.000a	64:24	01:39	∅	∅	∅	∅
Ti (sauer): 10.000b	64:26	01:43	78:32	04:10	80:56	04:42
CoCrMo (neutral): 0	∅	∅	∅	∅	∅	∅
CoCrMo (neutral): 1.000	∅	∅	∅	∅	∅	∅
CoCrMo (neutral): 10.000	∅	∅	∅	∅	∅	∅
CoCrMo (sauer): 0	∅	∅	∅	∅	∅	∅
CoCrMo (sauer): 1.000	∅	∅	∅	∅	∅	∅
CoCrMo (sauer): 10.000	∅	∅	∅	∅	∅	∅

Tab. 12: Stromdichtewerte (Differenz zwischen Messung und Baseline) (in $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

	$1.P_i^*$	$SD_{1.P^*}$	$2.P_i^*$	$SD_{2.P^*}$	$3.P_i^*$	$SD_{3.P^*}$	S_i^*	SD_{S^*}
Ti (neutral): 1.000	∅	∅	∅	∅	∅	∅	-0,101	0,037
Ti (neutral): 5.000	∅	∅	∅	∅	∅	∅	-0,058	0,118
Ti (neutral): 10.000	-0,537	0,168	∅	∅	∅	∅	-0,208	0,154
Ti (sauer): 1.000	-0,636	0,388	∅	∅	∅	∅	-0,314	0,284
Ti (sauer): 5.000a	-0,728	0,171	∅	∅	∅	∅	-0,259	0,106
Ti (sauer): 5.000b	-0,816	0,758	-0,747	0,463	-7,604	4,105	-3,450	2,805
Ti (sauer): 10.000a	-0,921	0,330	∅	∅	∅	∅	-0,427	0,135
Ti (sauer): 10.000b	-1,077	0,652	-1,193	0,588	-7,598	3,715	-2,351	0,951
CoCrMo (neutral): 1.000	∅	∅	∅	∅	∅	∅	0,030	0,058
CoCrMo (neutral): 10.000	∅	∅	∅	∅	∅	∅	-0,042	0,049
CoCrMo (sauer): 1.000	∅	∅	∅	∅	∅	∅	-0,004	0,023
CoCrMo (sauer): 10.000	∅	∅	∅	∅	∅	∅	-0,018	0,030

Tab. 13a: Maximum der Gaußschen Normalverteilungskurve bei der Amplitudenverteilung
(in $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

	Gesamt	SD	Beginn bis Zugabe	SD	1. P_i bis Gleich- gewicht	SD
Ti (neutral): 0	-0,029	0,007	∅	∅	∅	∅
Ti (neutral): 1.000	0,010	0,059	∅	∅	∅	∅
Ti (neutral): 5.000	0,036	0,032	∅	∅	∅	∅
Ti (neutral): 10.000	∅	∅	-0,038	0,070	-0,297	0,092
Ti (sauer): 0	-0,046	0,049	∅	∅	∅	∅
Ti (sauer): 1.000	∅	∅	-0,066	0,044	-0,511	0,272
Ti (sauer): 5.000a	∅	∅	-0,051	0,030	-0,494	0,112
Ti (sauer): 5.000b	∅	∅	0,017	0,146	∅	∅
Ti (sauer): 10.000a	∅	∅	-0,232	0,105	-0,637	0,178
Ti (sauer): 10.000b	∅	∅	-0,270	0,226	∅	∅
CoCrMo (neutral): 0	-0,002	0,028	∅	∅	∅	∅
CoCrMo (neutral): 1.000	0,009	0,027	∅	∅	∅	∅
CoCrMo (neutral): 10.000	-0,025	0,030	∅	∅	∅	∅
CoCrMo (sauer): 0	-0,024	0,034	∅	∅	∅	∅
CoCrMo (sauer): 1.000	-0,031	0,011	∅	∅	∅	∅
CoCrMo (sauer): 10.000	-0,040	0,022	∅	∅	∅	∅

Tab. 13b: Maximum der Gaußschen Normalverteilungskurve bei der Amplitudenverteilung
(in $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

	$1.P_i - 2.P_i$	SD	$3.P_i$ bis Gleichgewicht	SD	Gleichgewicht bis S_i	SD
Ti (neutral): 0	∅	∅	∅	∅	∅	∅
Ti (neutral): 1.000	∅	∅	∅	∅	∅	∅
Ti (neutral): 5.000	∅	∅	∅	∅	∅	∅
Ti (neutral): 10.000	∅	∅	∅	∅	-0,183	0,029
Ti (sauer): 0	∅	∅	∅	∅	∅	∅
Ti (sauer): 1.000	∅	∅	∅	∅	-0,312	0,159
Ti (sauer): 5.000a	∅	∅	∅	∅	-0,315	0,106
Ti (sauer): 5.000b	-0,722	0,488	-4,383	3,086	-3,740	2,870
Ti (sauer): 10.000a	∅	∅	∅	∅	-0,395	0,079
Ti (sauer): 10.000b	-1,057	0,510	-3,380	1,436	-2,526	0,984
CoCrMo (neutral): 0	∅	∅	∅	∅	∅	∅
CoCrMo (neutral): 1.000	∅	∅	∅	∅	∅	∅
CoCrMo (neutral): 10.000	∅	∅	∅	∅	∅	∅
CoCrMo (sauer): 0	∅	∅	∅	∅	∅	∅
CoCrMo (sauer): 1.000	∅	∅	∅	∅	∅	∅
CoCrMo (sauer): 10.000	∅	∅	∅	∅	∅	∅

Tab. 14: ECN-Messkurven: σ (in mC/cm²), Analyse und Faradaysche Berechnungen (in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$); z: Ladungszahl Titan

	σ	SD	z=2	SD	z=3	SD	Analyse	SD
Ti (neutral): 0	-0,224	0,254	-0,056	0,063	-0,037	0,042	0,000	0,000
Ti (neutral): 1.000	-0,316	0,408	-0,078	0,101	-0,052	0,068	0,000	0,000
Ti (neutral): 5.000	-0,371	0,422	-0,092	0,105	-0,061	0,070	0,000	0,000
Ti (neutral): 10.000	-1,882	0,843	-0,467	0,209	-0,311	0,140	0,000	0,000
Ti (sauer): 0	-0,713	0,657	-0,177	0,163	-0,118	0,109	0,000	0,000
Ti (sauer): 1.000	-2,965	1,455	-0,736	0,361	-0,491	0,241	38,757	2,486
Ti (sauer): 5.000a	-3,146	0,814	-0,781	0,202	-0,521	0,135	53,672	25,085
Ti (sauer): 5.000b	-22,568	17,995	-5,602	4,467	-3,735	2,978	79,209	53,898
Ti (sauer): 10.000a	-5,290	1,684	-1,313	0,418	-0,875	0,279	41,299	15,706
Ti (sauer): 10.000b	-21,233	8,501	-5,271	2,110	-3,514	1,407	35,593	15,028
CoCrMo (neutral): 0	0,159	0,120	0,039	0,030	0,026	0,020	0,000	0,000
CoCrMo (neutral): 1.000	0,193	0,374	0,048	0,093	0,032	0,062	0,000	0,000
CoCrMo (neutral): 10.000	-0,088	0,425	-0,022	0,105	-0,015	0,070	0,000	0,000
CoCrMo (sauer): 0	-0,013	0,327	-0,003	0,081	-0,002	0,054	0,000	0,000
CoCrMo (sauer): 1.000	0,347	0,637	0,086	0,158	0,057	0,105	0,000	0,000
CoCrMo (sauer): 10.000	0,050	0,248	0,012	0,062	0,008	0,041	0,000	0,000

C EPN-Messkurven

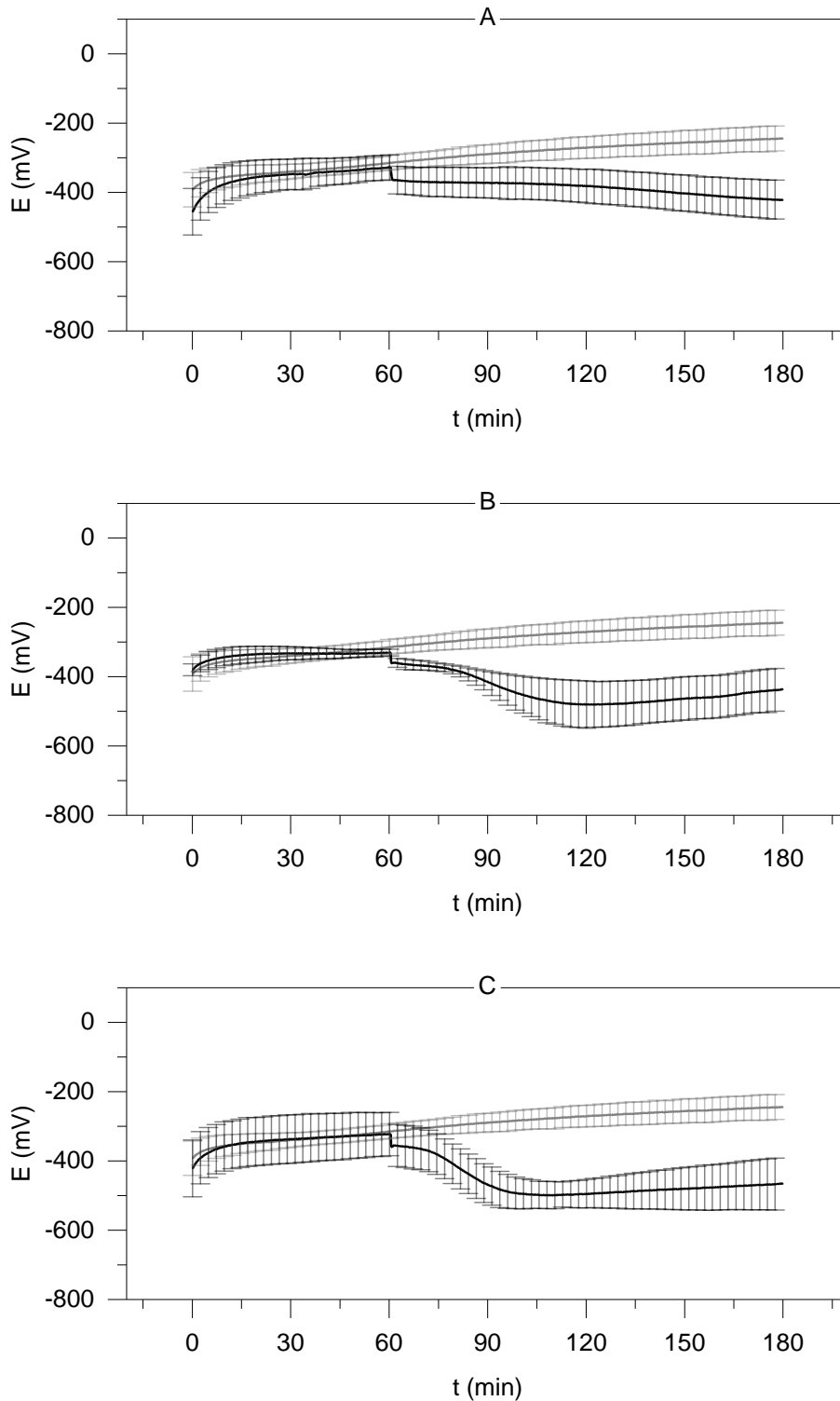


Abb. 45: EPN-Messung: E/t mit SD: Ti (neutral):
A: Ti (neutral):1.000 ($n=5$), in grau unterlegt: Baseline ($n=5$)
B: Ti (neutral):5.000 ($n=5$), in grau unterlegt: Baseline ($n=5$)
C: Ti (neutral):10.000 ($n=5$), in grau unterlegt: Baseline ($n=5$)

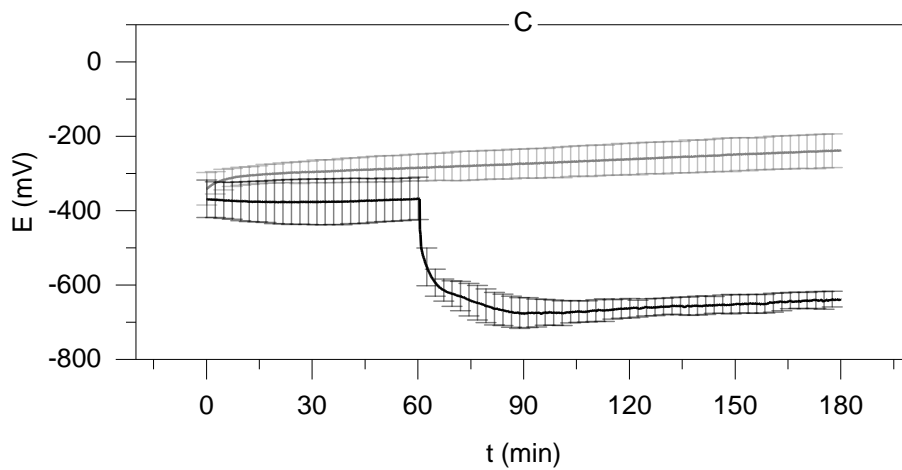
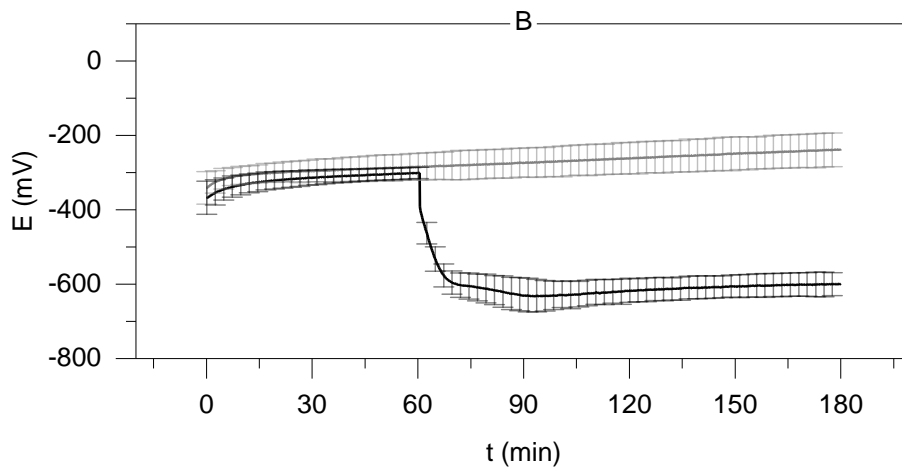
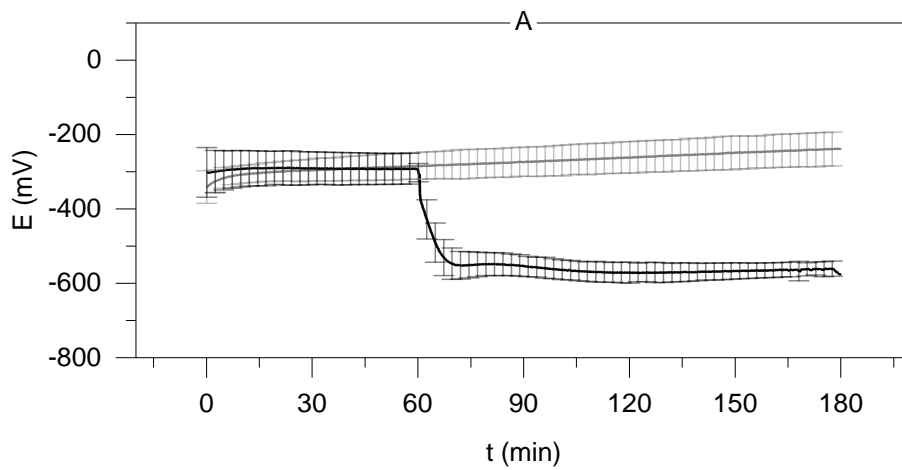


Abb. 46a: EPN -Messung: E/t mit SD: Ti (sauer), a-Messungen:
 A: Ti (sauer):1.000 (n=5), in grau unterlegt: Baseline (n=5)
 B: Ti (sauer):5.000a (n=7), in grau unterlegt: Baseline (n=5)
 C: Ti (sauer):10.000a (n=5), in grau unterlegt: Baseline (n=5)

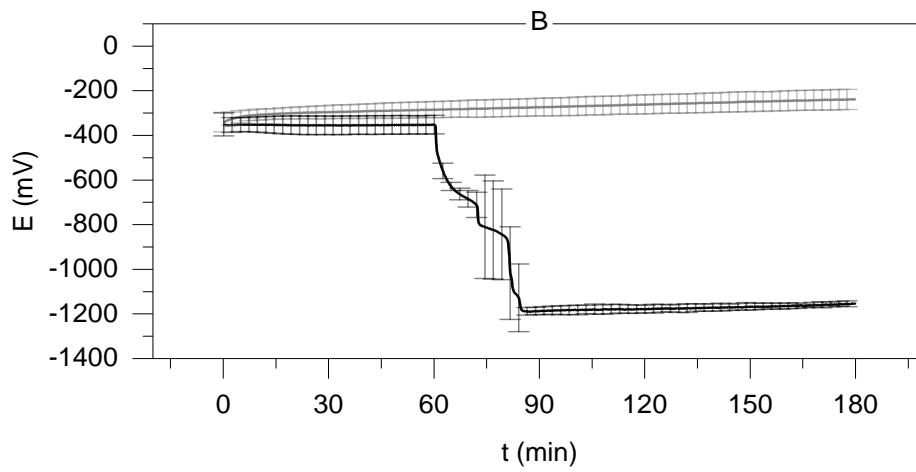
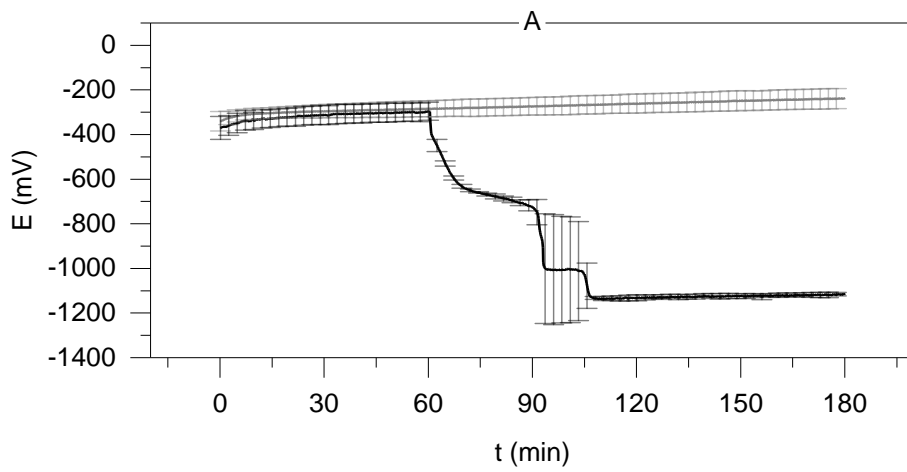


Abb. 46b: EPN -Messung: E/t mit SD: Ti (sauer), b-Messungen:
 A: Ti (sauer):5.000b (n=3), in grau unterlegt: Baseline (n=5)
 B: Ti (sauer):10.000b (n=5), in grau unterlegt: Baseline (n=5)

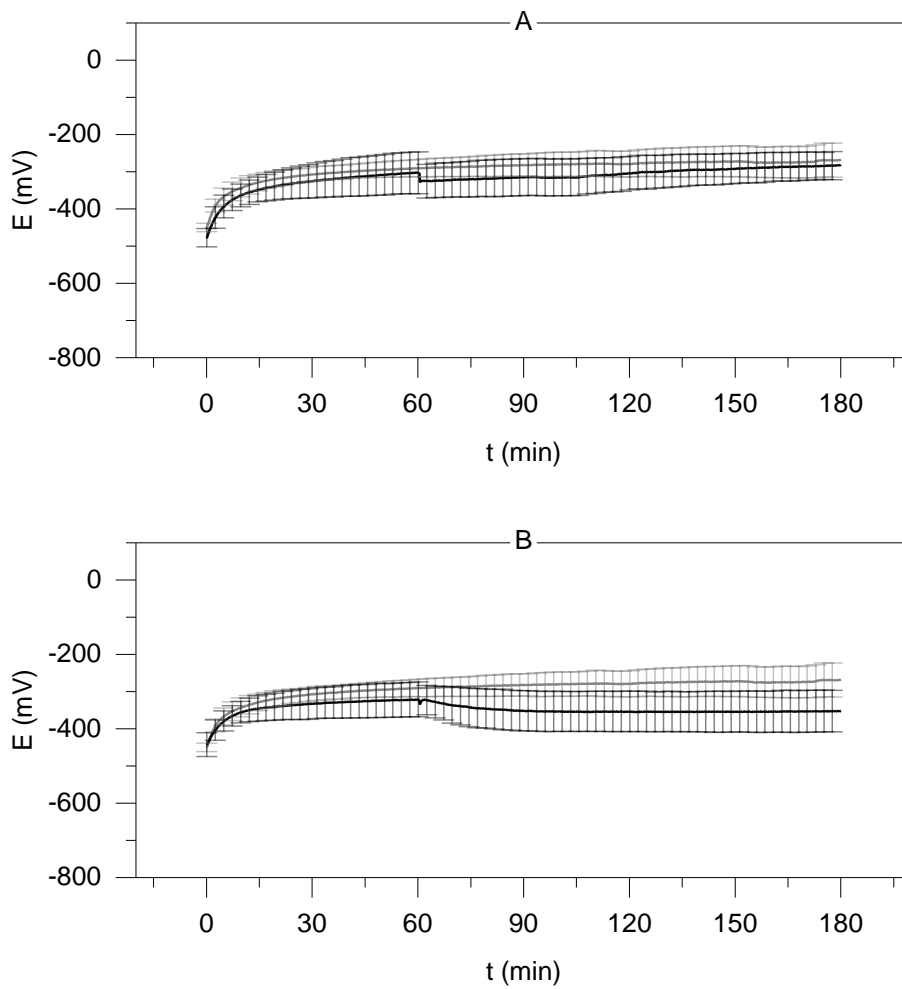


Abb. 47: EPN -Messung: E/t mit SD: CoCrMo (neutral):
 A: CoCrMo (neutral):1.000 (n=5), in grau unterlegt: Baseline (n=5)
 B: CoCrMo (neutral):10.000 (n=5), in grau unterlegt: Baseline (n=5)

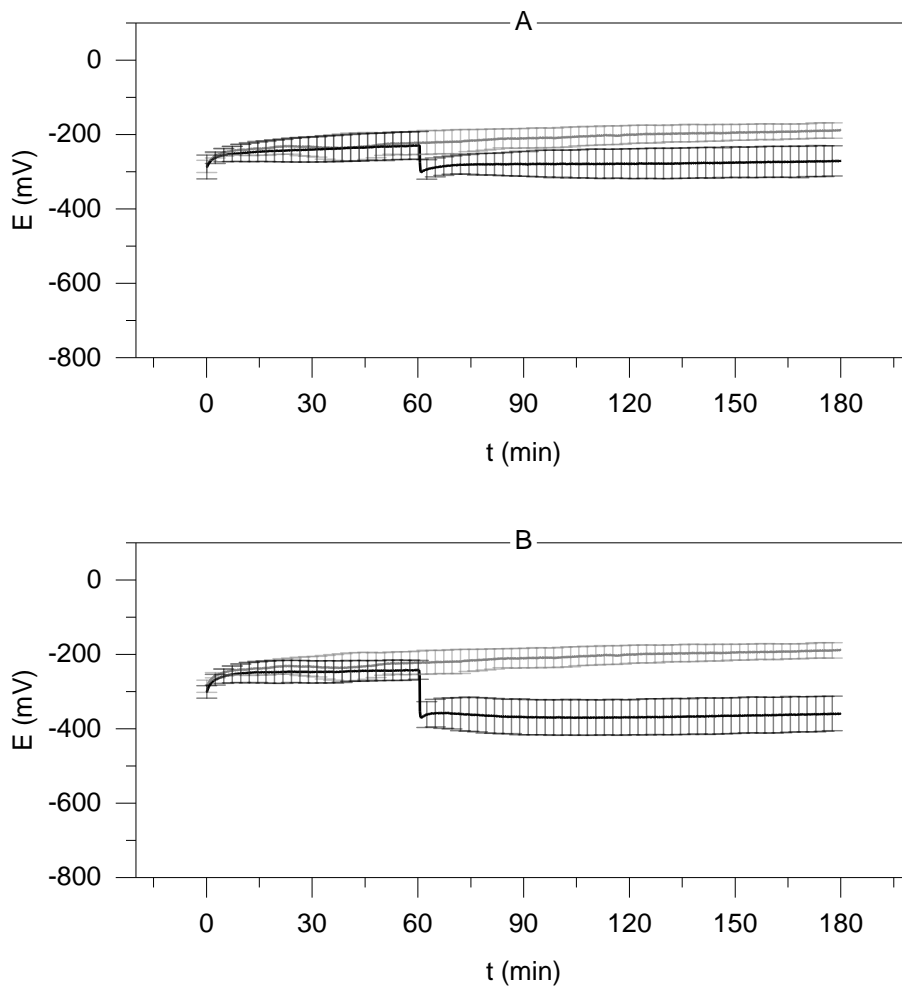


Abb. 48: EPN -Messung: E/t mit SD: CoCrMo (sauer):
 A: CoCrMo (sauer):1.000 (n=5), in grau unterlegt: Baseline (n=5)
 B: CoCrMo (sauer):10.000 (n=5), in grau unterlegt: Baseline (n=5)

D EPN-Messpunkte

Tab. 15a: an EPN-Messkurven abgelesene Potentialwerte (in mV)

	Z_E	SD_Z	1.P_E	SD_{1,P}	2.P_E	SD_{2,P}
Ti (neutral): 0	-314,800	20,897	∅	∅	∅	∅
Ti (neutral): 1.000	-327,800	35,591	-366,600	41,046	-408,000	0,000
Ti (neutral): 5.000	-330,600	10,526	-366,200	14,990	-404,600	97,945
Ti (neutral): 10.000	-322,400	63,752	-360,600	62,990	-368,750	58,065
Ti (sauer): 0	-284,400	36,184	∅	∅	∅	∅
Ti (sauer): 1.000	-292,200	41,082	-554,200	35,337	-540,000	22,627
Ti (sauer): 5.000a	-300,571	15,999	-603,000	31,156	-609,000	0
Ti (sauer): 5.000b	-296,667	41,525	-648,000	3,000	∅	∅
Ti (sauer): 10.000a	-368,200	56,778	-607,000	21,213	-575,000	0,000
Ti (sauer): 10.000b	-352,400	41,283	-657,800	29,677	∅	∅
CoCrMo (neutral): 0	-289,400	22,678	∅	∅	∅	∅
CoCrMo (neutral): 1.000	-302,200	56,042	-327,200	48,085	-367,000	0,000
CoCrMo (neutral): 10.000	-321,400	46,945	-334,600	43,172	-319,400	38,843
CoCrMo (sauer): 0	-222,400	31,437	∅	∅	∅	∅
CoCrMo (sauer): 1.000	-229,000	37,128	-312,000	21,649	-293,500	2,121
CoCrMo (sauer): 10.000	-241,800	25,548	-371,000	36,325	-354,800	39,657

Tab. 15b: an EPN-Messkurven abgelesene Potentialwerte (in mV)

	3.P_E	SD _{3,P}	5.P_E	SD _{5,P}	S_E	SD _S
Ti (neutral): 0	∅	∅	∅	∅	-244,600	36,377
Ti (neutral): 1.000	∅	∅	∅	∅	-422,200	57,037
Ti (neutral): 5.000	-484,800	67,244	∅	∅	-436,000	62,173
Ti (neutral): 10.000	-512,500	43,370	∅	∅	-466,000	75,459
Ti (sauer): 0	∅	∅	∅	∅	-237,600	45,676
Ti (sauer): 1.000	-576,333	15,948	∅	∅	-575,400	50,073
Ti (sauer): 5.000a	-645,000	41,617	∅	∅	-600,286	32,913
Ti (sauer): 5.000b	∅	∅	-1147,333	12,097	-1113,333	9,074
Ti (sauer): 10.000a	-679,000	33,793	∅	∅	-640,200	25,154
Ti (sauer): 10.000b	∅	∅	-1198,200	22,632	-1152,600	11,887
CoCrMo (neutral): 0	∅	∅	∅	∅	-269,000	46,049
CoCrMo (neutral): 1.000	∅	∅	∅	∅	-282,000	36,166
CoCrMo (neutral): 10.000	∅	∅	∅	∅	-352,200	55,688
CoCrMo (sauer): 0	∅	∅	∅	∅	-187,800	20,315
CoCrMo (sauer): 1.000	-304,000	0,000	∅	∅	-270,800	41,415
CoCrMo (sauer): 10.000	-385,250	43,783	∅	∅	-359,200	47,092

Tab. 16a: an EPN-Messkurven abgelesene Zeiten (in min:sec)

	1.P_E	SD _{1,P}	2.P_E	SD _{2,P}	3.P_E	SD _{3,P}
Ti (neutral): 0	∅	∅	∅	∅	∅	∅
Ti (neutral): 1.000	61:07	00:19	62:15	00:00	∅	∅
Ti (neutral): 5.000	61:53	02:33	64:44	07:25	122:40	10:30
Ti (neutral): 10.000	60:52	00:04	61:35	00:16	100:08	06:11
Ti (sauer): 0	∅	∅	∅	∅	∅	∅
Ti (sauer): 1.000	71:02	00:44	81:14	04:46	122:48	05:34
Ti (sauer): 5.000a	71:42	02:05	73:30	00:00	95:19	05:02
Ti (sauer): 5.000b	71:45	01:45	∅	∅	∅	∅
Ti (sauer): 10.000a	67:05	03:26	72:09	00:00	97:52	12:09
Ti (sauer): 10.000b	67:17	02:04	∅	∅	∅	∅
CoCrMo (neutral): 0	∅	∅	∅	∅	∅	∅
CoCrMo (neutral): 1.000	60:45	00:11	61:21	00:00	∅	∅
CoCrMo (neutral): 10.000	60:40	00:10	63:38	04:13	∅	∅
CoCrMo (sauer): 0	∅	∅	∅	∅	∅	∅
CoCrMo (sauer): 1.000	60:59	00:12	71:24	01:42	123:27	00:00
CoCrMo (sauer): 10.000	60:56	00:10	67:53	04:29	98:47	20:04

Tab. 16b: an EPN-Messkurven abgelesene Zeiten (in min:sec)

	4.P_E	SD _{4.P}	5.P_E	SD _{5.P}
Ti (neutral): 0	∅	∅	∅	∅
Ti (neutral): 1.000	∅	∅	∅	∅
Ti (neutral): 5.000	∅	∅	∅	∅
Ti (neutral): 10.000	∅	∅	∅	∅
Ti (sauer): 0	∅	∅	∅	∅
Ti (sauer): 1.000	∅	∅	∅	∅
Ti (sauer): 5.000a	∅	∅	∅	∅
Ti (sauer): 5.000b	90:30	04:44	99:30	08:08
Ti (sauer): 10.000a	∅	∅	∅	∅
Ti (sauer): 10.000b	74:38	03:55	82:25	05:18
CoCrMo (neutral): 0	∅	∅	∅	∅
CoCrMo (neutral): 1.000	∅	∅	∅	∅
CoCrMo (neutral): 10.000	∅	∅	∅	∅
CoCrMo (sauer): 0	∅	∅	∅	∅
CoCrMo (sauer): 1.000	∅	∅	∅	∅
CoCrMo (sauer): 10.000	∅	∅	∅	∅

Tab. 17a: Potentialwerte (Differenz zwischen Messung und Baseline) (in mV)

	1.P_E*	SD _{1,P*}	2.P_E*	SD _{2,P*}	3.P_E*	SD _{3,P*}
Ti (neutral): 0	∅	∅	∅	∅	∅	∅
Ti (neutral): 1.000	-52,600	45,638	-91,000	0	∅	∅
Ti (neutral): 5.000	-54,000	19,812	-96,600	94,418	-214,000	87,670
Ti (neutral): 10.000	-46,400	78,809	-54,750	79,780	-238,250	48,952
Ti (sauer): 0	∅	∅	∅	∅	∅	∅
Ti (sauer): 1.000	-184,800	47,325	-169,500	36,062	-343,667	7,095
Ti (sauer): 5.000a	-203,571	58,066	-247,000	0,000	-374,800	27,824
Ti (sauer): 5.000b	-313,000	19,975	∅	∅	∅	∅
Ti (sauer): 10.000a	-243,750	53,500	-244,000	0,000	-409,000	37,577
Ti (sauer): 10.000b	-296,800	40,115	∅	∅	∅	∅
CoCrMo (neutral): 0	∅	∅	∅	∅	∅	∅
CoCrMo (neutral): 1.000	-36,800	38,597	-55,000	0,000	∅	∅
CoCrMo (neutral): 10.000	-43,800	34,601	-30,000	26,096	∅	∅
CoCrMo (sauer): 0	∅	∅	∅	∅	∅	∅
CoCrMo (sauer): 1.000	-79,500	24,987	-85,500	4,950	-102,000	∅
CoCrMo (sauer): 10.000	-148,400	46,586	-134,600	48,660	-178,000	47,209

Tab. 17b: Potentialwerte (Differenz zwischen Messung und Baseline) (in mV)

	4.P_E*	SD _{4,P*}	5.P_E*	SD _{5,P*}	S_E*	SD _{S*}
Ti (neutral): 0	∅	∅	∅	∅	0,000	0,000
Ti (neutral): 1.000	∅	∅	∅	∅	-177,600	79,192
Ti (neutral): 5.000	∅	∅	∅	∅	-191,400	81,589
Ti (neutral): 10.000	∅	∅	∅	∅	-221,400	49,722
Ti (sauer): 0	∅	∅	∅	∅	0,000	0,000
Ti (sauer): 1.000	∅	∅	∅	∅	-337,800	83,861
Ti (sauer): 5.000a	∅	∅	∅	∅	-370,857	51,564
Ti (sauer): 5.000b	-286,333	63,736	-682,333	56,580	-855,000	44,193
Ti (sauer): 10.000a	∅	∅	∅	∅	-402,600	53,882
Ti (sauer): 10.000b	-325,000	52,640	-772,000	66,015	-915,000	52,010
CoCrMo (neutral): 0	∅	∅	∅	∅	0,000	0,000
CoCrMo (neutral): 1.000	∅	∅	∅	∅	-13,000	47,027
CoCrMo (neutral): 10.000	∅	∅	∅	∅	-83,200	64,538
CoCrMo (sauer): 0	∅	∅	∅	∅	0,000	0,000
CoCrMo (sauer): 1.000	∅	∅	∅	∅	-83,000	53,296
CoCrMo (sauer): 10.000	∅	∅	∅	∅	-171,400	31,556

11 Erklärung zum Eigenanteil

Hiermit erkläre ich, Julia Herbst, dass ich die vorliegende Dissertation „Einfluss von Fluorid-Ionen auf die Dynamik der galvanischen Korrosion im System Titan-Implantat / Abutment / Suprakonstruktion (Titan / Titan und Titan / Co-Cr-Mo-Legierung)“ selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel genutzt habe. Alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen habe ich als solche gekennzeichnet.

Die in der Arbeit dargestellten elektrochemischen Rauschmessungen sowie sämtliche statistischen Auswertungen und Arbeiten habe ich selbstständig und ohne Hilfe durchgeführt. Gleiches gilt für die fotografische Dokumentation und die optische Auswertung der Probenoberflächen.

Bei der Durchführung der Arbeit hatte ich folgende Hilfestellungen:

- Der Guss der CoCrMo-Probenkörper (siehe Kap. 3.2) erfolgte durch die Zahntechniker des ZZMK, Tübingen.
- Herr G. Wedenig war mir bei der Installation und grundlegenden Verkabelung der Messgeräte behilflich.
- Herr E. Schweizer unterstützte mich bei den Berechnungen zu den Fluoridstammlösungen (siehe Kap. 3.3.2) und der Analyse des Elektrolyts mittels ICP-OES (siehe Kap. 4.1.4.1).
- Frau C. Schille gab mir eine Einführung in die EN-Messungen, in die computererfasste Mikroskopie und die statistische Auswertung. Zudem erhielt ich von ihr vielfältige Anregungen während des Schreibens dieser Dissertation.
- Herr Prof. Dr. J. Geis-Gerstorfer stellte mir das Thema zur Verfügung und überwachte und korrigierte diese Arbeit.

Osthofen, den 18.02.2015

Julia Herbst

12 Danksagung

Für meine Doktorarbeit schulde ich vielen Menschen ein herzliches Dankeschön:

Zuallererst möchte ich mich bei meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. J. Geis-Gerstorfer, bedanken, der mir mit seinem Fachwissen zur Seite stand und meine Arbeit mit seinen Anregungen und seiner konstruktiven Kritik bereicherte.

Ein besonderer Dank gilt auch Frau C. Schille, die mir stets eine kompetente Ansprechpartnerin war und mir während der gesamten Arbeit mit ihren Erfahrungen tatkräftig zur Seite stand.

Weiterhin bedanke ich mich herzlich bei Herrn E. Schweizer, der die Elektrolytanalyse mittels ICP-OES durchführte und mich bei Berechnungen unterstützte.

An dieser Stelle möchte ich auch Herrn G. Wedenig und den Zahntechnikern des ZZMK, Tübingen meinen Dank aussprechen, ohne deren Vorarbeit meine Doktorarbeit so nicht möglich gewesen wäre. Des Weiteren bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern der Sektion „Medizinische Werkstoffkunde und Technologie“ des ZZMK, Tübingen, die mich alle so freundlich aufgenommen haben.

Ich danke meinem Freund, der mir Mut zugesprochen und mir stets den Rücken frei gehalten hat.

Und nicht zuletzt danke ich meinen Eltern, die in jeglicher Hinsicht die Grundsteine für meinen Weg gelegt und mich zudem mit Layout-Tipps versorgt haben.

13 Curriculum Vitae

Persönliche Daten:

- Julia Friederike Jutta Herbst
- geb. am 13.03.1989 in Bad Soden am Taunus

Schule und Hochschule:

- 2013–2015: Dissertation „Einfluss von Fluoridionen auf die Dynamik der galvanischen Korrosion im System Titan-Implantat / Abutment / Suprakonstruktion (Titan / Titan und Titan / Co-Cr-Mo-Legierung)“ am ZZMK, Tübingen
- 14.07.2014: Erhalt der Approbation als Zahnärztin
- 2008–2014: Studium der Zahnmedizin an der Eberhard Karls Universität Tübingen
 - 26.05.2014: zahnmedizinisches Staatsexamen (Note: sehr gut)
 - 23.03.2011: zahnärztliche Vorprüfung (Note: gut)
 - 19.10.2009: naturwissenschaftliche Vorprüfung (Note: sehr gut)
- 1999–2008: Quenstedt Gymnasium, Mössingen
 - 2008: Abitur (Note: 1,0)
- 1995–1999: Oberdorfschule, Mössingen-Belsen

Beruf/Praktika:

- seit 01.10.2014: Anstellung als zahnärztliche Vorbereitungsassistentin in der zahnärztlichen Gemeinschaftspraxis Dr. med. dent. S. Müller-Kirrinis & Dr. med. K. Müller, Bobenheim-Roxheim
- 2008: Praktikum im Dental-Labor Wolfgang Klittich GmbH, Tübingen
- 2007: Praktikum am ZZMK, Tübingen

Weiterbildungen:

- 2014: „Faszination Implantologie“