

Aus der Klinik und Poliklinik für zahnärztliche Prothetik und Werkstoffkunde
(Direktor: Univ.- Prof. Dr. R. Biffar)
im Zentrum für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde
(Geschäftsführender Direktor Univ.- Prof. Dr. G. Meyer)
der Medizinischen Fakultät der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald

Vergleich der Korrosionsfestigkeit gelöteter und lasergefügter Edelmetall- und Nichtedelmetall-Legierungen

Inaugural – Dissertation

zur

Erlangung des akademischen

Grades

Doktor der Zahnmedizin
(Dr. med. dent.)

der

Medizinischen Fakultät

der

Ernst-Moritz-Arndt-Universität

Greifswald

2005

vorgelegt von:
Sonja Kaspers
geb. am: 27.12.1974
in: Hong Kong

Dekan: Prof. Dr. rer. nat. Heyo K. Kroemer

1. Gutachter:

2. Gutachter:

(3. Gutachter:)

Ort, Raum:

Tag der Disputaion:

Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung	1
II.	Schrifttum	3
1.	Grundlagen des Lötens	3
2.	Grundlagen des Laserns	5
2.1	Laserbearbeitung von Dentallegierungen	10
3.	Korrosion – Begriffserklärung	11
4.	Legierungen	14
4.1	Hochgoldhaltige Legierungen	14
4.2	NEM – Legierungen	15
5.	Untersuchungen der Methoden Laserschweißen und Löten	18
6.	Prüfmethode	24
6.1	Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)	24
6.2	Induktiv verbundene Plasmaatomemissionsspektrometrie (ICP – AES)	26
7.	Fragestellung und Hypothesen	28
III.	Material und Methode	29
1.	Die Legierungen	29
1.1	Technische Daten	29
1.2	Physikalische Daten	29
2.	Lote	30
3.	Laserschweißgerät	31
4.	Korrosionsmedium	31
5.	Methodik	32
6.	Statistische Auswertung	34

IV.	Ergebnisse	35
1.	Gravimetrische Untersuchungen	35
2.	Speichelanalyse mittels AAS und ICP	39
V.	Diskussion	48
1.	Methoden- und Fehlerdiskussion	48
1.1	Gravimetrie, AAS und ICP	48
1.2	In-Vitro-Untersuchungen	51
2.	Vergleich mit ähnlichen Studien	52
3.	Diskussion der Ergebnisse der Gravimetrie	57
3.1	1. Hypothese	59
3.2	2. Hypothese	61
3.3	3. Hypothese	61
4.	Diskussion der Ergebnisse von AAS und ICP	62
4.1	4. Hypothese / 5. Hypothese	66
5.	Relevanz für den Praxisalltag	67
VI.	Zusammenfassung	70
VII.	Literaturverzeichnis	73
	Eidesstattliche Erklärung	79
	Lebenslauf	80
	Danksagung	81

I. Einleitung

Historisch betrachtet ist metallischer, prothetischer Zahnersatz seit dem 4. Jahrhundert v. Chr. bekannt. Die damaligen Arbeiten, hauptsächlich aus Gold bestehend, dienten ausschließlich kosmetischen, jedoch keinen funktionalen Zwecken. (Ring 1997; Päßler 1998; Böhm 2002) Besonders in den letzten Jahrzehnten wurden in der Zahnmedizin enorme Fortschritte bei der Entwicklung neuer Technologien und Materialien gemacht. (Oehme 1988; Dobberstein 1990) Aufgrund des wachsenden Gesundheitsbewußtseins und den hohen, ästhetischen Erwartungen der Patienten sind die Anforderungen sowohl an den behandelnden Zahnarzt, als auch an den Zahntechniker und an die Materialien inzwischen sehr hoch. (van Benthem 1991) Eine Vielzahl von Materialien (Edelmetall-, Edelmetallreduzierte- und Nichtedelmetall-Legierungen) sollen dem Patienten eine hohe Stabilität und Langlebigkeit, sowie eine gute Biokompatibilität des Zahnersatzes garantieren. (Knosp 1992) Grundsätzlich werden alle diese Legierungen in ihrer Ursprungsform als biokompatibel eingestuft. Allerdings können bereits Schwankungen bei der Verarbeitung oder Materialfehler zu einer Korrosion des Metalls führen, insbesondere wenn metallische Gerüste bzw. Verbindungselemente aus fertigungstechnischen Gründen oder zu Reparaturzwecken gefügt werden müssen. (Geis-Gerstorfer 1989; Knosp 1992)

Die bisherige Methode des Fügens war das Lötten. Es gilt als das älteste Verbindungsverfahren von Metallen. Bereits im 4. Jahrtausend v. Chr. nutzten die Sumerer das Hartlöten (Arbeitstemperatur über 450° C) um Goldteile miteinander zu verbinden. Die Lötung erfolgte mit Hilfe von Blasrohren im Holzkohlefeuer. (Knosp 1992; Päßler 1998) Auch in der heutigen Zahnmedizin wird das Lötten noch häufig eingesetzt, obwohl verschiedene Nachteile bekannt sind. Es ist eine aufwendige, nicht standardisierbare Arbeitsmethode, die sehr von der individuellen Verarbeitungstechnik des Einzelnen abhängig ist. (Lenz 2002) Eine unzureichende Benetzung der Legierungsflächen durch das Lot vermindert die Festigkeit der Verbindungsnaht und die Ausbildung eines galvanischen Elementes steigert die Korrosionsanfälligkeit. Aufgrund dieser Korrosionsvorgänge lösen sich Ionen aus dem Legierungsverband und haben zur Folge, dass sich das Risiko einer Sensibilisierung für den Organismus erhöht. Lokaltoxische Reaktionen können ausgelöst werden. (Geis-Gerstorfer 1989) Aus diesen Gründen wurde nach Alternativen für das Lötten gesucht. (Kyselova 1961; van Benthem 1978; Dielert 1979; Busch 1988; Lenz 2002) Eine dieser entwickelten Alternativen ist das Laserschweißen (Tambasco 1996). Obwohl es im Laufe der Zeit vermehrt in zahntechnischen Labors eingesetzt wird und Studien die Vorteile des Laserfügens in Bezug auf Praktikabilität und Festigkeitseigenschaften bestätigen,

konnte es sich bisher noch nicht gegenüber dem Löten durchsetzen. (Tambasco 1996; Bertrand 2001; Heidemann 2002)

Ziel dieser Arbeit ist es, die Korrosionsfestigkeit gelöteter und lasergefügter Edelmetall- und Nichtedelmetall-Legierungen zu vergleichen, und die Vor- und Nachteile dieser beiden Verbindungsverfahren für die Zahnheilkunde darzustellen. Es soll untersucht werden, ob Ionen während der Lagerung im Korrosionsmedium (Kunstspeichel) aus dem Metallverband herausgelöst werden, und welche Elemente dabei vermehrt in Lösung gehen. Um quantitative und qualitative Unterschiede festzustellen zu können, soll der mögliche Massenverlust der Probekörper sowie die Ionenkonzentration im Kunstspeichel bestimmt werden.

II. Schrifttum

1. Grundlagen des Lötens

DIN 8505 bezeichnet Lötens als ein thermisches Verfahren, das metallische Werkstoffe mittels eines geschmolzenen Zulegmetalls, dem Lot, verbindet. (DIN 1980) Lote besitzen ein Schmelzintervall (Differenz zwischen Solidus- und Liquidustemperatur), welches durch die Zusammensetzung der Lotlegierung bestimmt wird. Die Solidustemperatur des Lotes liegt unterhalb beider zu verbindender Werkstoffe. Die Arbeitstemperatur ist definitionsgemäß „die niedrigste Oberflächentemperatur an den zu verbindenden Grundwerkstoffen, bei der das Lot zu fließen beginnt.“ Sie liegt oberhalb der Liquidustemperatur. Für den Lötvorgang ist jedoch die Löttemperatur entscheidend, die deutlich über der Arbeitstemperatur liegt und von der Benetzungseigenschaft des Lotes auf dem Grundwerkstoff abhängt. Auf atomarem Niveau ist die Benetzung eine Wechselwirkung der Bindungskräfte zwischen den Oberflächenatomen einer festen (Grundwerkstoff) und einer flüssigen Phase (Lot). (Knosp 1992) Das Lot wird bis zu seiner Schmelztemperatur erhitzt und beginnt zu schmelzen. Die Werkstoffoberflächen werden benetzt, und die Elemente des Lotes diffundieren in die erhitzte Oberfläche des zu lötenen Metalls. Dabei entsteht an der Trennfläche zwischen Lot und Metall eine neue Legierung. (Körber 1993)

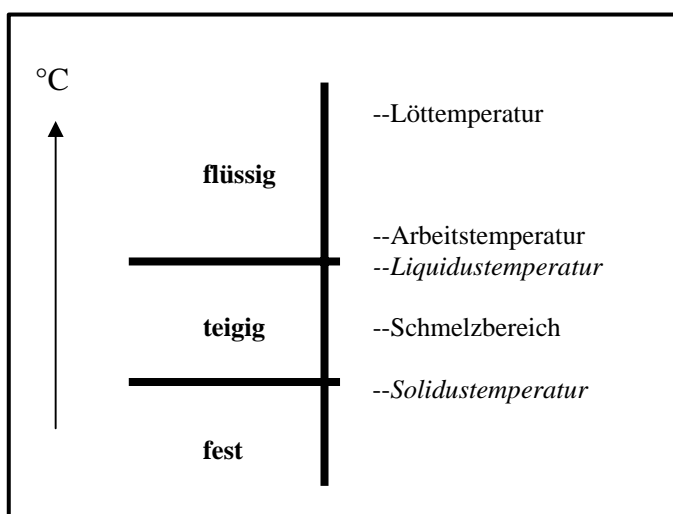


Abb.1 Begriffe und Definitionen aus der Löttechnik: Beim Hartlöten ist die Arbeitstemperatur $> 450^{\circ}\text{C}$, beim Weichlöten $< 450^{\circ}\text{C}$

Es werden Weichlote, die einen Liquiduspunkt unter 450°C besitzen, von in der Zahntechnik angewendeten Hartloten mit einem Liquiduspunkt oberhalb von 450°C unterschieden. Zur Zeit werden im Dentalhandel eine Vielfalt von Loten angeboten. Das Handelsangebot umfaßt 370 Produkte, die in unterschiedliche Kategorien für das jeweilige Anwendungsgebiet eingeteilt sind. Es werden Lote von nicht aufbrennfähigen Legierungen (Erst- und Zweitlot) von Loten für Aufbrennlegierungen vor und nach dem Brand unterschieden. (Dental-Vademekum 2001) Die Elementzusammensetzung der Lote variiert. Um eine optimale Fügung zu erreichen, muß das Lot auf das zu lötende Material abgestimmt sein. (Körper 1993) Ein hoher Gehalt an Edelmetallen garantiert eine gute Mundbeständigkeit und somit eine geringe Neigung zur Korrosion. (Päßler 1998)

Für eine erfolgreiche Lötung ist es wichtig, das zu lötende Metall anzurauen, um seine zu benetzende Oberfläche zu vergrößern. Auch kann das Lot nur ausfließen, wenn das Metall frei von Verunreinigungen, wie z.B. Fetten und Oxiden, ist; eine Verbindung zwischen Lot und Metall ist sonst ausgeschlossen. (Knosp 1992) Um die beim Erhitzen entstehenden Metalloxide zu lösen bzw. zu reduzieren, bedient man sich daher sogenannter Flussmittel. Diese waren zunächst Wachse, Harze, Mineralien und Pflanzenalkalien. (Eichner 1988) Heute werden für Hartlote reduzierende Mischungen aus Borsäure (H_3BO_3), Borax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) und Fluoride (Na_3AlF_6) genutzt. (Hohmann 1993) Flussmittel bilden eine flüssige Schutzschicht, um eine erneute Oberflächenoxidation zu verhindern. Zusätzlich wird die Oberflächenspannung herabgesetzt und somit die Oberflächenbenetzung des Metalls durch das Lot erleichtert. Flussmittel schmelzen bereits bei 400–450°C, da die Oxidbildung mit steigender Temperatur zunimmt. (Körper 1993) Allerdings sind sie bei der Löttemperatur nur begrenzt fähig Oxide zu lösen, so dass der Lötvorgang maximal fünf Minuten dauern darf. (Hohmann 1993)

„Dentallote und einige ihrer Eigenschaften sind genormt“ (Knosp 1992). So sollte u.a. die Zugfestigkeit gelöteter Zerreistbe mindestens 350 N/mm² und die Dehngrenze 0,2% betragen. (EN 29333 1991; Knosp 1992)

Goldlote z.B. bestehen zu 50–75% aus Gold. Durch das Zulegieren von Platinmetallen wird das sonst grobkörnige, inhomogene Gefüge verfeinert. Neben Silber und Kupfer hat es einen Anteil von 10%. Zink, gelegentlich auch Zusätze von Zinn oder Indium, die selbst einen relativ niedrigen Schmelzpunkt besitzen, senken das Schmelzintervall ab. Ihr Anteil kann bis zu 15% betragen. (Eichner 1988; Marxkors 1988)

Zur Lötung von hochgoldhaltigen Aufbrennlegierungen werden hochschmelzende Au-Ag-Lote benutzt, die 60–80% Gold und neben Silber bis zu 10% Metalle der

Platingruppe, also Platin, Palladium, Ruthenium, Rhodium, Iridium und Osmium, aber nur Spuren von Nichtedelmetallen (z.B. Zink, Zinn, Kupfer etc.) enthalten. (Eichner 1988) Für NEM-Legierungen, besonders von CoCrMo-Legierungen, werden Au-Ni-Lote eingesetzt, die einen Goldanteil von 80% besitzen. Es hat sich gezeigt, dass die edlen Bestandteile einer Legierung, sobald ihr Massenanteil mehr als 50% beträgt, die unedleren Legierungsanteile vor einer Korrosion schützen können. (Tammann 1950, Eichner 1988) Anhand von Strom-Spannungskurven hat Gerischer 1962 bewiesen, dass sich Legierungen mit einem Goldanteil von mindestens 50% ähnlich wie reines Gold verhalten. Ein hoher Goldanteil trägt deshalb zum Korrosionsschutz einer Legierung bei. (Gerischer 1962, Eichner 1988)

2. Grundlagen des Laserns

Laser ist die Abkürzung für **L**ight **a**mplification by **s**timulated **e**mission of **r**adiation (Lichtverstärkung durch induzierte Strahlungsemission). (Brockhaus 1993) Licht sind elektromagnetische Wellen, die sich auch im Vakuum ausbreiten können. Hierbei handelt es sich um ein sich periodisch änderndes elektrisches Feld und ein dazu senkrecht verlaufendes magnetisches Feld. Jeder dieser Wellen aus dem elektromagnetischen Spektrum wird ein Teilchencharakter zugeordnet, das als Photon bezeichnet wird. Nach den Bohr'schen Postulaten bewegen sich die Elektronen in bestimmten Bahnen, die sich auf unterschiedlichen energetischen Niveaus befinden. Die Elektronen können diese verlassen und dabei Energie in Form von Strahlung, wie z.B. Licht, also als Photon (Emission) abgeben, oder aufnehmen (Absorption). (Borning 1995)

Für den Laserprozess ist die induzierte Emission von Bedeutung, d.h. Elektronen werden von einem vorher niedrigeren Niveau auf ein höheres angehoben. Es ist wichtig, dass die Besetzungszahl des höheren Niveaus die des niedrigeren übertrifft, um eine Verstärkung erzielen zu können, da Emission und Absorption in Konkurrenz stehen (Besetzungsinversion). Eine Laseremission kann nur erreicht werden, wenn zwei energetisch höhere Energieniveaus benutzt werden, da sonst das obere Energieniveau durch Absorption besetzt, gleichzeitig aber durch induzierte Emission entvölkert würde.

In einem System von 4 Energieniveaus (siehe Abb.2) werden Elektronen von Niveau 1 nach Niveau 3 gepumpt, welches darauf durch spontane Emission sofort zerfällt. Dadurch kann das

langlebige Niveau 2 besetzt werden. Durch die Lebensdauer erhöht sich mit der Zeit die Besetzungszahl. Aufgrund eines kurzlebigen Niveau 2' kann bei Lasertätigkeit eine ständige Besetzungsinversion zwischen 2 und 2' aufrechterhalten werden, da sich 2' wegen seiner Kurzlebigkeit schnell ins Grundniveau entleert. Wichtig bei diesem System ist, dass ein ständiger Kreislauf stattfindet. Die Besetzungsveränderungen müssen immer wieder im Grundzustand enden, um für den neuen Pumpzyklus zur Verfügung zu stehen. Ein 4 Niveau Laser kann deshalb auch bereits mit wenig Pumpleistung kontinuierlich betrieben werden.

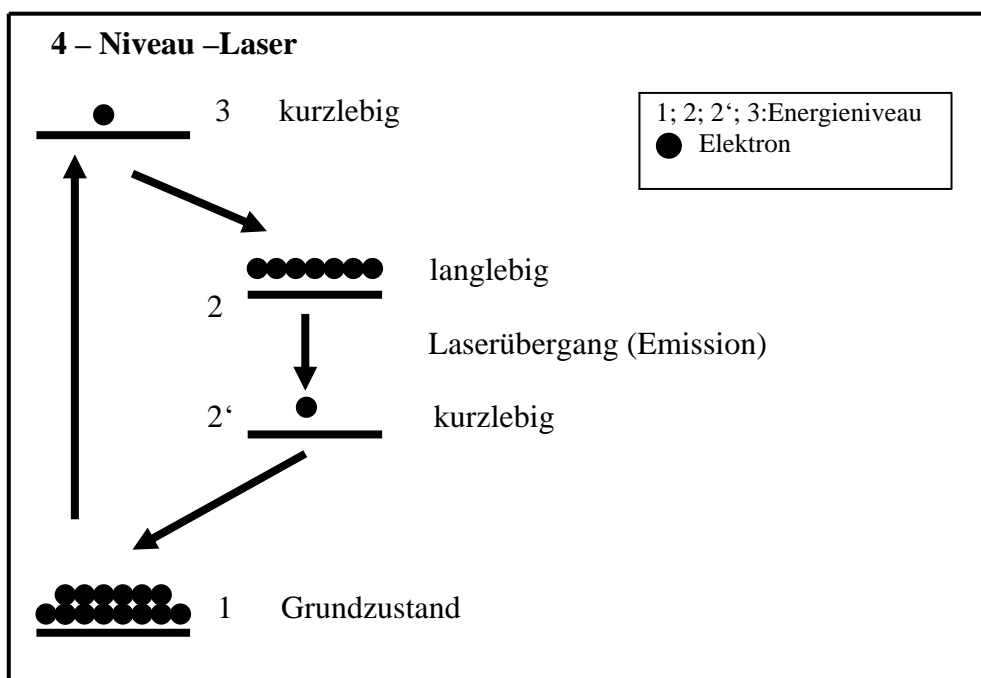


Abb.2 Zyklus der Besetzungsinversion bei Lasertätigkeit In einem 4-Niveau-Lasersystem kann auch durch schwaches Pumpen im langlebigen Niveau 2 eine Besetzungsinversion erreicht werden, weil sich das Niveau 2' wegen seiner Kurzlebigkeit sofort entleert. (Dörschel 1995) Die Lasertätigkeit erfolgt durch Emission während des Elektronenüberganges von Niveau 2 nach 2'.

Zur Energiegewinnung bedient man sich verschiedener Möglichkeiten: Es werden „optische Pumpen“ verwendet, d.h. sehr intensiv strahlende Lichtquellen, wie z.B. Blitzlampen bzw. kontinuierlich strahlende Hochdrucklampen oder auch Laser selbst. Entscheidend trägt die Wellenlänge des Lichtes zum Pumpen bei, die genau der Differenz der beiden Energieniveaus entspricht.

Weiterhin kann die Anregung auch durch eine elektrische Gasentladung erfolgen, bei der neutrales Gas (z.B. Argon) zerfällt. Es werden Elektronen beschleunigt, die ihre kinetische Energie beim Zusammenstoßen mit anderen Atomen oder Ionen auf diese übertragen. Bei dieser Methode sind jedoch aufwendige Kühlungen des Entladungsrohres notwendig, da sowohl die verwendeten Stromdichten in der Gasentladung sehr hohe Werte erreichen können (Ar-Ionen-Laser, $> 100 \text{ A/cm}^2$).

Auch elektrischer Strom bei sogenannten Halbleiterlasern oder chemische Reaktionen können als Anregungsverfahren für den Laserbetrieb genutzt werden. (Dörschel 1995) Im Gegensatz zum normalen Licht weist der Laser drei Charakteristika auf, die gleichzeitig auftreten: Monochromatisches Licht, Kohärenz und Kollimation. Monochromatisches Licht wird vom Laser produziert, indem sein Licht in einem oder in einigen sehr engen Frequenzbändern (Laserlinien) emittiert wird. Durch Kohärenz hat der Laserstrahl räumlich und zeitlich eine feste Phasenbeziehung im elektromagnetischen Feld des Lichtes. Kollimation bezeichnet die Parallelität und geringe Divergenz der Laserstrahlen. Der Laser kann hohe Strahlungsleistungen erzielen, die in der Medizin zwischen 0,1 und 100W liegen. Es ist wichtig, auf welche Fläche die Laserleistung appliziert wird, d.h. je kleiner die Fläche bei gleicher Leistung, um so größer ist die Wirkung des Lasers. Bündelt man die bereits annähernd parallelen Strahlen durch eine Linse, kann die Leistungsdichte noch einmal verstärkt werden. Je kleiner die Brennweite einer Linse ist, um so stärker ist die Lichtbündelung. Allerdings erreicht man dadurch eine geringere Schärfentiefe, da der Laserstrahl sehr schnell wieder divergiert, nachdem er den Punkt höchster Energiedichte durchlaufen hat. (Ertl 1995)

1960 stellte Theodore Maimann den ersten Laser vor. (Ertl 1995) Hierbei handelte es sich um einen Rubinlaser, der einen Rubinkristall als Lasermedium nutze. Chromatome im Rubinkristall waren die Wellenlänge bestimmende Komponente. Bis heute haben sich viele unterschiedliche Lasertypen (z.B. Gas-, Festkörper-, Halbleiter-, Flüssigkeitslaser) entwickelt, die sich jedoch von ihrem Urvater stark unterscheiden. Im Hinblick auf die unterschiedlichen Lasermaterialien und die Strahlungsemissionsart werden die Laser in verschiedene Klassen eingeteilt: Bezogen auf die aktiven Materialien sind zunächst die Gaslaser zu nennen, die sich die unterschiedlichen Gase, wie z.B. Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Stickstoff, Helium-Neon-Gemische und Metaldämpfe (z.B. Cadmium) zu Nutze machen. (Brockhaus 1993) Der CO_2 –Laser, den höchsten Wirkungsgrad aller Laser besitzend, verwendet ein Gemisch aus Helium (82%), Stickstoff (13,5%) und Kohlendioxid (4,5%). Stickstoff und Kohlendioxid

sind direkt am Laserprozess beteiligt, wobei Helium die Wirkung verstärken soll. Bei dieser Laserart werden als optische Medien Germanium, Zinksulfid, Zinkselenid etc. benutzt, da diese eine wesentlich geringere Absorption besitzen als die üblichen Materialien Glas und Quarz im Wellenlängenbereich des CO₂-Lasers (10,6µm und 9,6µm im Infraroten). (Kar 1995) Zu den Gaslasern zählt auch der Excimer-Laser. Sein Name setzt sich aus den Wörtern **excited dimer** – angeregtes Dimer zusammen. Ein Dimer ist ein Edelgashalogen. „Als aktives Medium wird bei einem Excimer-Laser ein Gemisch aus einem Edelgas (Argon, Krypton oder Xenon), einem Halogen (Chlor oder Fluor) und einem Puffergas (Helium oder Neon) benutzt. Je nach Kombination der Edelgase und Halogene werden verschiedene Wellenlängen realisiert.“ (Kar 1995) Dieser Laser ist ein Multimodenlaser, d.h. er hat ein homogenes Strahlenprofil und eine an jedem Punkt identische Strahlenintensität. Seine Wellenlänge ist kleiner als 400nm, unsichtbar und für normales Glas nicht durchlässig. (Kar 1995)

Die Festkörperlaser verwenden vor allem Rubinkristalle oder Neodym, Erbium, Thulium oder Holmium dotierte Kristalle bzw. Gläser für seine Laserstrahlerzeugung. Zu ihnen zählt z.B. der Nd:YAG-Laser oder der Er:YAG-Laser. Diese Art von Laser stellt heute den wichtigsten Festkörperlaser dar. Seine einfache und kompakte Bauweise, sowie seine mittlere hohe Laserleistung mit einer effizienten Anregung zwischen 2-15% je nach Bedarf sind Vorteile gegenüber anderen Lasertypen. Das Neodym- (Nd³⁺)-Ion führt im Yttrium-Aluminium-Granat (Y₃A₁₅O₁₂), einem Granat-strukturierten Kristall, zur Emission von Laserstrahlen. Der Kristall hat eine relativ hohe thermische Leitfähigkeit, eine große mechanische Stabilität, gute optische Qualität und kann in günstigen Kristallgrößen gezüchtet werden. Die Laseremission des Nd:YAG- Lasers kann durch die Nutzung von drei Besetzungsniveaus (Vier-Niveau-Laser) eine Laseremission von 1,064µm im nahen Infrarot ermöglichen. (Schaldach 1995) „Das für den Laser charakteristische Licht wird in der Laserkammer erzeugt, welches von zwei Kryptonbogenlampen mit einem Keramikreflektor im Nd:YAG-Laserstab konzentriert wird.“ (Fa. Degussa 1996) „Der Laserstab speichert die optische Energie, wandelt sie in die für den Laser spezifische Strahlung um und sendet sie als Laserstrahl aus. Der Laser funktioniert nur, wenn ein Teil der von der Laserkammer ausgesandten Laserstrahlung zurückgekoppelt und beim erneuten Durchlauf durch die Laserkammer verstärkt werden kann. Dies geschieht mit den beiden Laserspiegeln des Resonators, die das Laserlicht immer wieder durch die Laserkammer schicken. Der Auskoppelspiegel ist teildurchlässig, so dass der Laserstrahl aus dem Resonator ausgekoppelt

wird und für die Bearbeitung genutzt werden kann.“ (Fa. Degussa 1996) Es kann eine Pulsdauer zwischen 0,2–20ms, einstellbar in Schritten von 0,1ms, bei einer Pulsenergie von 0,05– 50J ausgewählt werden. (Fa. Degussa 1996)

Desweiteren gibt es die Halbleiterlaser, wie Gallium-Arsenid-Dioden. Hierbei werden die beiden Halbleiter zu einem Quader von weniger als 0,5mm Kantenlänge zusammengesetzt, wobei die Inversion an der Grenzschicht beider Stoffe stattfindet. Die unterschiedlichen Niveaus liegen sehr dicht beieinander, so dass eine schnelle Elektronenbewegung möglich ist. (Jung 1985)

Flüssigkeits- und Farbstofflaser nutzen Elemente, die in einer Flüssigkeit eingelagert sind. Besonders günstig sind Lösungen mit organischen Farbstoffmolekülbestandteilen. (Brockhaus 1993; Jung 1985)

Ein weiterer Klassifikationsmodus ist nach Art der Strahlungsemission, z.B. Dauerstrichlaser (kontinuierliche Leistung, continuous waves, cw) oder Impuls- bzw. Puls laser (getaktete Pulsenergie). Diese beiden Laser sind u.a. auch in der Zahnmedizin von Bedeutung. Während für den Einsatz am Weichgewebe, z.B. in der Chirurgie oder in der Parodontitistherapie, ein cw-Laser ausreichend ist, wird der gepulste Laser am Zahnhartgewebe (Kariesdiagnostik) eingesetzt. Um eine thermische Zerstörung von Zahnhartgewebe zu verhindern, muss die Laserleistung zeitlich begrenzt werden. (Ertl 1995; Dörschel 1995; Frentzen 1993, 1999) Zahnersatz kann im Dentallabor mittels Laserschweißung gefügt werden. (Lenz 2002) Als Dentallaser werden Festkörper- und Gaslaser verwendet. (Ertl 1995; Dörschel 1995) Aber auch in der Medizin, sowie in der Naturwissenschaft und Technik werden Laser mit großem Erfolg eingesetzt. Medizinisch dient der Laser zur Krankheitsdiagnostik, für chirurgische Eingriffe als Laserskalpell oder in Kombination mit einem Kontrastmittel zur Zerstörung von erkranktem Gewebe. (Groenewold 2004) Weitere Anwendungsgebiete in Technik und Naturwissenschaft sind Materialbearbeitungen (Schweißen, Schneiden, Bohren von Metallen u.a.), Messtechniken (z.B. Fluchtungs- und Steueraufgaben), Längenmessungen, optische Informationsübertragungen und -verarbeitungen (optische Speicher, Laserdrucker etc.), Spektralanalysen, Mikroskopie, lasergesteuerte Kernfusionen usw. (Brockhaus 1993)

2.1 Laserbearbeitung von Dentallegierungen

Das Laserfügen, welches zu den Schmelzschweißverfahren zählt, wird zunehmend in der Zahntechnik angewendet. Es stellt eine Alternative zum Löten dar, bei dem verschiedene Probleme, wie z.B. die Korrosionsanfälligkeit, geringe Zugfestigkeit der Verbindungsnaht aufgrund von Porositäten und ein schlechter Benetzungsgrad auftreten. Die Wirkung des Lasers und die daraus resultierende Qualität der Schweißverbindung hängt von mehreren Faktoren ab. Nach DIN 8528 entscheiden die chemischen Zusammensetzungen (Sprödbruch-, Alterungs-, Härte-, Wärmerissneigung, Schmelzbadverhalten), die metallurgischen Eigenschaften (Seigerung, Einschlüsse, Anisotropie, Korngröße, Gefügeausbildung) und die physikalischen Eigenschaften (Ausdehnungsverhalten, Wärmeleitfähigkeit, Schmelzpunkt, Festigkeit und Zähigkeit) über die Schweißneigung eines Werkstoffes. (DIN 8528 1973) Besonders die Materialeigenschaften, wie z.B. die Wärmeleitfähigkeit, -kapazität und Oberflächenbeschaffenheit, beeinflussen die Eindringtiefe des Laserstrahls. Wichtig ist hierbei der Absorptionsgrad des zu bearbeitenden Materials. Bei der Absorption von Licht wird die absorbierte Strahlung in eine andere Energieform umgewandelt, bei der die Moleküle der durchstrahlten Materie z.T. in einen angeregten Zustand übergehen. (Brockhaus 1993, Dobberstein 1995) Je höher der Absorptionsgrad eines Metalls ist, desto weniger Energie muß aufgewendet werden, um eine Verschmelzung der Nahtflächen zu erreichen. Aufgrund der Legierungsbestandteile haben Edelmetalllegierungen deshalb einen niedrigeren Absorptionsgrad als NEM-Legierungen oder Titan. (Dobberstein 1995)

Auf der anderen Seite spielt auch die Wahl der Laserparameter und somit die Leistungsdichte der Strahlung eine große Rolle. Denn mit steigender Impulsenergie bei konstanten anderen Parametern nimmt die Laserspurbreite und -tiefe direkt proportional zur Impulsenergie zu. Wird der Lasertyp und dessen Parameter nicht auf das zu bearbeitende Material abgestimmt, geht der hohe Wirkungsgrad der Laserstrahlung verloren. (Dobberstein 1995) Daraus resultiert ein Verzug des Metalls und die Bindungsnaht wird instabil. (Trautmann 2000)

3. Korrosion - Definition

„Als Korrosion wird die Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung bezeichnet, die eine messbare Veränderung des Werkstoffes bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines metallischen Bauteils oder eines ganzen Systems führt.“ (DIN 50900 1982) Der Substanzverlust der metallischen Werkstoffe wird durch chemische oder physikalische Einflüsse hervorgerufen. Da die meisten („unedlen“) Metalle das Bestreben haben in ihre chemischen Verbindungen überzugehen, werden diese zu Ionen oxidiert, welche als solche in Lösung gehen. Es handelt sich hierbei um einen elektrochemischen Vorgang, für den ein wässriges Milieu Voraussetzung ist. (Körber 1993) Unterschieden werden zwei Hauptformen von Korrosion: Säurekorrosion und Oxidation durch Sauerstoff. Durch den Kontakt mit einer wässrigen Lösung kommt es zu einer Hydratation (Anlagerung von H₂O-Molekülen), bei der aufgrund der entstehenden Energie Kationen aus dem Ionengitter herausgelöst werden, die durch elektrostatische Kräfte an der Metalloberfläche gehalten werden. Es verbleiben die Elektronen, die das Metall negativ laden. Je mehr positive Metallionen sich lösen, desto negativer wird das metallische Material. Es bildet sich eine elektrische Doppelschicht, die ab einem metallspezifischen Wert den Auflösungsprozess beendet - es ist ein Gleichgewicht zwischen dem sogenannten Lösungsdruck und dem osmotischen Druck der Lösung eingetreten. (Körber 1993; Striezel 1991) Ausschlaggebend für die Korrosionserscheinungen sind der Chloridgehalt und der pH-Wert des Milieus. Andere organische (diverse Säuren, Eiweiße) und anorganische Inhaltsstoffe (Phosphat-, Thiocyanat-, Natrium-, Kalium- und einige andere Ionen) haben für diesen Vorgang keine Bedeutung. (Striezel 1991) Die Korrosion ist somit abhängig von der Höhe der Wasserstoff- und der Metallionenkonzentration, d.h. bei niedrigem pH-Wert und somit einer hohen H⁺-Konzentration, ist die Oxidation des Metalls durch Protonen erhöht. Es kommt zu einer Säurekorrosion. (Striezel 1991)

Befinden sich zwei unterschiedlich leitende Metalle in einer Elektrolytlösung, so bildet sich ein galvanisches Element. An der unedleren Elektrode (Anode) gehen Ionen unter Abgabe ihrer Elektronen in Lösung. Metallionen mit dem größeren Lösungsdruck wandern zur edleren, jetzt negativ aufgeladenen Elektrode (Kathode) und scheiden sich dort unter Ladungsausgleich ab. (Körber 1993)

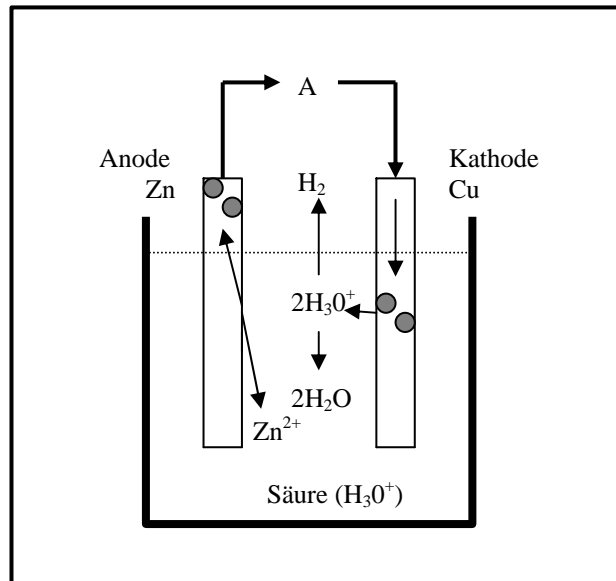


Abb.3 Bildung eines galvanischen Elementes durch zwei leitend miteinander verbundene Metalle (links unedleres Metall, rechts edleres Metall)

Beim Verarbeiten von Metallen können Hohlräume (Lunker) entstehen, die ein Belüftungselement darstellen. Hierbei ergeben sich anodische und kathodische Bereiche, die durch einen unterschiedlichen Sauerstoffgehalt im Elektrolyten hervorgerufen werden. (Eichner 1988) Die Lunkerinnenseite wirkt als Anode. Die Oberfläche der Legierung fungiert als Kathode und ist die Grenze zum wässrigen Medium. Der Sauerstoff kann hier nun angreifen und das Metall reduzieren. Korrosionsprodukte, wie z.B. abgeschiedene Legierungsbestandteile, gefällte Oxide etc., können sich ablagern und zu Verfärbungen führen.

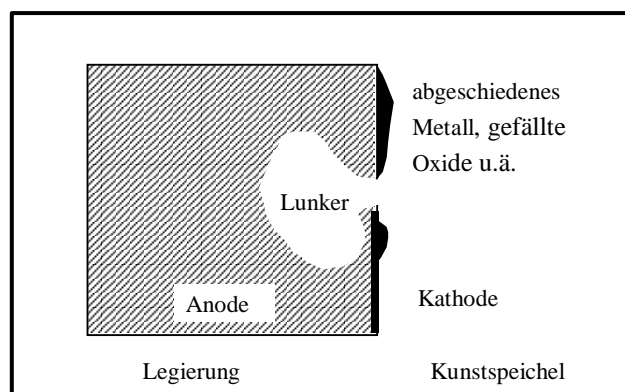


Abb.4 Lunker als Belüftungselement

Welche Metalle bevorzugt korrodieren, ist abhängig von der Spannungsreihe der Elemente (Messung von Potentialdifferenzen der einzelnen Metalle in Bezug zu Wasserstoff). Elemente mit positivem Normalpotential sind in der Lage solche mit negativerem Normalpotential zu oxidieren. Edle Metalle besitzen ein positives Potential, unedle Metalle ein negativeres Normalpotential. Bei Sauerstoff wird der positivste Wert gemessen. Das bedeutet, dass je positiver die angelegte Spannung ist, bei der ein Stromfluss einsetzt, desto geringer ist die Korrosion einer Legierung. (Striezel 1991)

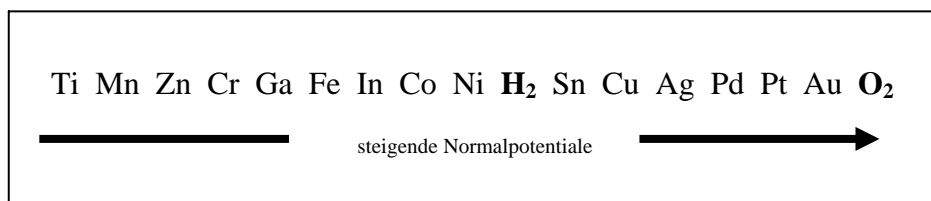


Abb.5 Spannungsreihe der untersuchten Elemente, sowie Wasserstoff (Nullpunkt) und Sauerstoff (Striezel 1991)

Es gibt verschiedene Schutzmechanismen, um einer Korrosion vorzubeugen. In der Zahnmedizin werden zu diesem Zweck Edelmetalle oder sich selbstpassivierende Legierungen verwendet:

Die NEM-Legierungen zählen zu den selbstpassivierenden Legierungen. Chrom und seine möglichen Substituenten (Molybdän, Titan und Wolfram) bilden inerte (reaktionsträge) und mechanisch stabile Schutzschichten, die das darunterliegende Metall vor einem korrosiven Angriff der Elektrolytlösung bewahren. (Karov 2002, Huang 2003) Diese Schichten müssen vollständig ausgebildet sein, um einen Kontakt zwischen Legierung und wässrigem Milieu komplett zu vermeiden. Allerdings besteht die Gefahr einer mechanischen (Abrieb) oder chemischen (durch Säureangriff) Auflösung. Letztere ist besonders groß bei Verwendung von Kunstspeichel, da dieser einen sehr niedrigen pH-Wert besitzt. (Striezel 1991, Reisert 2002) Zwischen Sauerstoff und NEM-Legierungen besteht eine große Abhängigkeit. Fehlt Sauerstoff, so kann sich keine Oxidschicht bilden. Das Material bildet nun eine gute Angriffsfläche für eine Korrosion. In der Praxis findet man diese Gegebenheiten in Randspalten, bei Lunkern und unter Plaqueschichten. Diese Sauerstoffabhängigkeit ist ein großer Nachteil gegenüber den EM-Legierungen. (Striezel 1991)

EM-Legierungen sind aufgrund ihres hohen Edelmetallanteiles korrosionsresistenter. In Anlehnung an die Spannungsreihe der Elemente besitzen sie ein positiveres Normalpotential

und lösen sich deshalb in nicht oxidativen Säuren nicht auf. Es findet eine kinetische Hemmung der Reaktion statt. (Striezel 1991)

Das Korrosionsverhalten verstärkt sich bei gefügten Objekten, wobei es hier zu differenzieren gilt: Beim Löten treffen zwei verschiedene Legierungen (Lot und Grundlegierung) mit unterschiedlichen elektrochemischen Potentialen aufeinander. Es entsteht ein galvanisches Element, bzw. eine Kontaktkorrosion, bei der es zu einer Erhöhung der Ionenabgabe aller Verbundpartner kommt. Die Korrosion und die damit verbundene Lotauflösung ist hoch. (Buch 1996; Lenz 2002) Für das Laserschweißen ist entweder kein Zulegmaterial notwendig oder es wird ein identisches Material verwendet. Potentialdifferenzen, die durch verschiedene Legierungen entstehen, werden ausgeschlossen. Die Fügeflächen werden punktförmig und schnell erhitzt und an der Schweißnaht wird ein feinkörniges Gefüge angestrebt, um das Korrosionsrisiko zu minimieren. (Lenz 2002)

4. Legierungen

4.1 Hochgoldhaltige Legierungen

Bei der richtigen Verarbeitung von hochgoldhaltigen Legierungen ist ein feinkörniges, polygonales Gefüge erkennbar. Allerdings ist die Erscheinungsform stark von den Legierungsbestandteilen und den Bearbeitungsparametern abhängig, so dass die Möglichkeit besteht, z.B. bei einer Überhitzung der Schmelze grobkörnige und dendritische Strukturen zu erhalten. (Eichner 1988) Der Gold- und Platinmetallanteil sollte mind. 75 Gew.% betragen, wobei der Goldanteil bei mind. 70 Gew.% liegen sollte. (Siebert 1990) Das Gold dient als Korrosionsschutz, erleichtert die Verarbeitbarkeit und erhöht die Dichte und Dehnbarkeit der Legierung. Platin steigert die Härte, die Festigkeit und Mundbeständigkeit. Es erhöht den Schmelzpunkt und trägt somit zu einer Kornverfeinerung bei. (Striezel 1991)

Die Metalle der Platingruppe (Palladium, Ruthenium, Iridium, Rhodium und Osmium) erhöhen die Festigkeit, Härte und Duktilität und verursachen ein feineres Kristallgefüge. (Eichner 1988)

Für eine Farbabstimmung ist das Silber verantwortlich. Es gibt der Legierung mehr Geschmeidigkeit und Vergießbarkeit. In Kombination mit Palladium erhöht sich sogar die Korrosionsfestigkeit. Silber als Reinmetall ist jedoch nicht mundbeständig, da es aufgrund seiner starken Affinität zu Schwefel zur Bildung von Schwefelsulfid kommen kann. (Siebert 1990)

Kupfer bewirkt eine Härtung, erniedrigt den Schmelzpunkt und gibt der Legierung eine rötliche Farbe. Von Nachteil ist der maßgebliche Beitrag zur Korrosion, da es im flüssigen Zustand O_2 aufnimmt und porös wird. (Siebert 1990)

Zink senkt den Schmelzpunkt und die Härte, und macht die Schmelze dünnflüssig. Durch die Bildung von Haftoxiden wird es bei Aufbrennlegierungen hinzugefügt. (Striezel 1991)

Zinn ist ein sehr weiches, dehnbares und geschmeidiges Element, das leicht in Wärme oxidiert und die mechanischen Eigenschaften von Aufbrennlegierungen verbessert, indem ein Substitutionsmischkristall gebildet wird. Ebenso wie Indium und Eisen dient es als Haftoxidbildner für einen besseren Verbund zur keramischen Masse. Probleme können allerdings beim Wiedervergießen auftreten, da es zu einer partiellen Verdampfung im Schmelzprozess kommt und die Legierung somit immer mehr an Zinn verliert. (Siebert 1990; Biffar 1999)

4.2 NEM-Legierungen

Aufgrund verschiedener Legierungszusammensetzungen werden vier Gruppen unterschieden: Nickel-Chrom-, Kobalt-Chrom-, Titan- und Eisenlegierungen (Stähle). Da die beiden letzteren keine Relevanz für die folgenden Untersuchungen haben, soll auf sie nicht eingegangen werden.

Sowohl bei den NiCr- als auch bei den CoCr-Legierungen sind die mechanischen und physikalischen Eigenschaften von der Zusammensetzung der Legierung abhängig. (Körber 1993) Der Mindestgehalt von CoCr bzw. NiCr sollte jeweils 85% betragen. Davon sollten mindestens 20% Cr enthalten sein. (Craig 1993)

In der Zahnmedizin werden Kobaltbasislegierungen hauptsächlich für Modelleinstückgussgerüste als klammerngestützter Zahnersatz oder in Kombination mit verschiedenen Halte- und Stützelementen bei festsitzend-herausnehmbarem Zahnersatz

verwendet. Aber auch in der Kronen-, Brücken- und Doppelkronenprothetik findet es in modifizierter Form seinen Einsatz. (Meiners 1987, Biffar 1999) CoCr-Legierungen haben ein homogenes austenitisches Gefüge, wobei zwei bis drei Phasen entstehen können: es bildet sich ein Kobalt-Chrom-Mischkristall und eine intermetallische Co-Cr-Verbindung, manchmal auch eine ternäre Kristallart. Die Ausbildung der Gefüge ist abhängig von den Erstarrungsbedingungen; ein Gleichgewichtszustand stellt sich nur langsam ein. (Cobalt 1960) Im Vergleich zu den Edelmetall-Legierungen haben CoCr-Legierungen eine größere Härte, sowie ein doppelt so hohes E-Modul. Die 0,2-Dehngrenze und die Zugfestigkeit sind vergleichbar. (Marxkors 2001) Bei einem erhöhten Molybdän-Anteil verfeinert sich das Korngefüge durch die höhere Zahl an Kristallisationskeimen. Die Kammerkonstruktion des Legierungsgefüges wird elastischer, aber auch zäher. Die Bearbeitung und Politur wird erschwert. Weiterhin bietet Mo, aber insbesondere Cr, den Aufbrennlegierungen Schutz vor Oxidationsvorgängen, indem sie durch eine Selbstpassivierungsschicht an der Oberfläche das Potential veredeln. (Halbach 1961, Tofaute 1962, Haemers 1964) Zusätze wie C, Si und Mn haben einen positiven Effekt auf die Gießfähigkeit und die Feinkörnigkeit des erstarrten Gefüges. Durch das Hinzufügen von Ni wird die Legierung weicher. Letzteres eignet sich für Drahtmaterialien. (Marxkors 2001)

CoCr-Legierungen gelten als ausgesprochen biokompatibel, obwohl biologische Tests durchaus unterschiedliche Ergebnisse zeigten, ohne dass daraus Schlüsse für ihre klinische Anwendung gezogen wurden. (Arvidson 1986) In den meisten Fällen war die allergische Reaktion auf den Nickelgehalt der Legierung zurückzuführen. (Fernandez 1986)

NiCr-Legierungen werden hauptsächlich in der Kronen- und Brückenprothetik eingesetzt. Aufgrund der inneren Gitterstruktur sind diese im Vergleich zu den Co-Basislegierungen weicher und weniger zäh. Der Arbeitsaufwand zum Schleifen und Polieren verringert sich um ca. 30%.

Nb, Ta und W verbessern sowohl die Feinkörnigkeit des Metallgefüges, als auch die Korrosionsresistenz der Legierung. Sie können Molybdän substituieren. Mangan steigert die Dehnbarkeit und dient als Haftvermittler für die Keramik. Silicium erhöht die Festigkeit. (Striezel 1991, Körber 1993)

In der heutigen Zeit werden immer häufiger Nickelallergien diagnostiziert. Mehrere Studien belegen, dass Patienten mit einer durch einen Epikutantest nachgewiesenen Ni-Sensibilisierung nicht zwingend positiv auf eine Ni-haltige Dentallegierung reagieren

müssen. Es besteht eine ausreichende Korrosionsfestigkeit. (Hermann 1989, Schwickerath 1989)

Cr und Mo haben einen positiven Effekt auf die Korrosionsanfälligkeit von NEM-Legierungen. Durch diese beiden Elemente wird die Selbstpassivierung beschleunigt und damit die Korrosionsrate verringert. Je höher der Anteil (Cr maximal 31-37% und Mo 10-11%) in der Grundlegierung ist, desto schneller und besser funktioniert dieser Mechanismus. (Karov 2002, Huang 2003) NEM-Legierungen erstarren relativ grobkörnig. Um das Gefüge zu verfeinern und die Festigkeit zu steigern, können Kornverfeinerungsmittel, wie z.B. Kobaltsilikatpulver, appliziert werden, die der Einbettmasse beigefügt oder auf das Wachsmo-
dell aufgetragen werden. Die 0,2-Dehngrenze kann um 15%, die Duktilität um 50% gesteigert werden. (Marxkors 2001)

Eine besondere Problematik stellt hierbei die Formfüllung im Dentalguss von hochschmelzenden NEM-Legierungen dar. Um ein sicheres Ausfließen der Schmelze zu gewährleisten, wird das Metall häufig überhitzt. Dabei werden die Keime für das erstrebenswerte feinkörnige Gefüge zerstört. Um dieses zu verhindern benutzte Päßler eine selbstentwickelte Methode: durch Auftragen einer kristallkeimhaltigen Emulsion auf das Wachsmo-
dell kann trotz Überhitzung ein feinkörniges Gefüge mit einer verbesserten mechanischen Festigkeit entstehen. (Päßler 1998)

In den vergangenen Jahren wurden bereits einige Studien publiziert, die sich mit dem Korrosionsverhalten von Dentallegierungen beschäftigen. Es wurde vor allem ein besonderes Augenmerk auf die Korrosionseigenschaften bei den reinen Legierungen gelegt. (Päßler 1998, al-Hiyasat 2002, Dong 2003) Die Verarbeitungsmethoden „Laserschweißen“ und „Löten“ waren häufig auch Gegenstand verschiedener Studien, allerdings wurde vornehmlich die Festigkeit der Fügenaht betrachtet. (Bertrand 2001, Heidemann 2002, Watanabe 2003)

Geis-Gerstorfer untersuchte gravimetrisch und analytisch den Massenverlust von NEM-Legierungen bei Lagerung von verschiedenen CoCr- und NiCr-Legierungen in den Korrosionsmedien Milchsäure und Natriumchlorid. Sowohl CoCr als auch NiCr besaßen eine gute Korrosionsbeständigkeit. Ihr Massenverlust ist vergleichbar mit dem der reduzierten EM-Legierungen. Aufgrund des Fehlens von Molybdän in einer NiCr-Legierung war die Neigung zu Lochkorrosion sehr groß. (Geis-Gerstorfer 1989)

Basierend auf seinen Erfahrungen befürwortet auch Weber die Verwendung von NiCr-Legierungen in der Kronen- und Brückenprothetik. Jedoch gibt er zu Bedenken, dass nicht alle NiCr-Legierungen, die sich auf dem Markt befinden, gleichwertig sind. Sie unterscheiden sich stark in ihrer Zusammensetzung und damit auch in ihrer Mikrostruktur. Die jeweils daraus resultierenden physikalischen Eigenschaften, sowie die Biokompatibilität, variieren stark. (Weber 1983)

Obwohl CoCr-Legierungen eine gute Biokompatibilität besitzen, können sie anfällig für Spaltkorrosion sein. Der Zusatz von Nickel vermindert die Korrosionsbeständigkeit, Molybdän, Wolfram und Titan sollen diese verbessern. (Kuhn 1984)

5. Untersuchungen der Methoden Laserschweißen und Löten

In der Vergangenheit wurden bereits verschiedene Untersuchungen durchgeführt, um die Vor- bzw. Nachteile der Methoden Laserfügen und Löten für den Gebrauch in der Zahnmedizin aufzuzeigen. Mit Hilfe von Biegefestigkeitsversuchen, Härtemessungen, metallographischen Untersuchungen und Bruchflächenanalysen im REM sollten mögliche Unterschiede in Bezug auf Qualität der Verbindungsnaht, Festigkeitseigenschaften und Korrosionsverhalten herausgefunden werden. (Dielert 1978, 1987; Kasenbacher 1988; van Benthem 1985, 1991)

Bereits 1977 führten Adrian und Huget eine Studie über das Laserschweißen von NiCr-Legierungen durch. (Adrian 1977) Aufgrund einer besseren Festigkeit und Härte, sowie aus ökonomischer Sicht sollten Ni-Basislegierungen eine gute Alternative zu den bisher verwendeten Goldlegierungen darstellen. Jedoch wirkten sich Routine-Lötvorgänge nachteilig auf die Verbindungsstelle der NiCr-Legierung aus. Das Laserfügen hingegen brachte gute Ergebnisse. Allerdings variierte die Festigkeit der jeweiligen Verbindung in Abhängigkeit von der Spaltkonfiguration. Die besten Werte erreichten jedoch die unbehandelten Legierungen. (Adrian 1977)

1985 untersuchten van Benthem und Vahl das Korrosionsverhalten von lasergefügten Dentallegierungen (Typ Degulor und Degudent). Verwendet wurde ein Nd:YAG – Laser. Der Korrosionsangriff erfolgte mittels Salzsäure (HCl) für 28 bzw. 56 Tage bei 60°C.

(van Benthem 1985) Sie kamen zu dem Resultat, dass bei den Laserproben ein weitaus geringerer Korrosionsangriff auf die Fügenaht stattfand als bei entsprechenden gelöteten Proben. Die Laserschweißung zeigte ein typisches Gefügebild anhand einer „Feinkörnigkeit in der Schweißzone mit Kornvergrößerung am Schweißnahttrand (Rekristallisation) sowie die sich daran anschließende nicht aufgeschmolzene Wärmeeinflusszone.“ Der Korrosionsangriff fand vorwiegend an den Korngrenzen statt, der sich deutlich zum Schweißnahttrand verstärkte. Hingegen waren die Wärmeeinflusszone und der Übergangsbereich mit Kornvergrößerungen weniger betroffen. Erhöhte sich jedoch die Temperatur durch größere Schweißstiefen, entwickelte sich, aufgrund eines langsameren Wärmeausgleichs, ein energetisch günstigeres Feinkorngefüge, welches dann ähnlich stark korrodierte, wie die Schweißnaht selbst. Bei entsprechenden Lötungen waren bereits vor Ablauf der Lagerungszeit massive Korrosionserscheinungen sichtbar. (van Benthem 1985)

In einer weiteren Mitteilung gab van Benthem (1985) bekannt, dass das Laserschweißen „von Edelmetallegierungen ohne Zusatzmaterial das Korrosionsverhalten der Legierungen in der Schweißnaht gegenüber dem nicht bestrahlten Material nicht wesentlich beeinträchtigt wird. Jedoch birgt das Einbringen zusätzlicher spaltfüllender Materialien in das Schmelzbad die Gefahr einer erhöhten Korrosion in der Schweißnaht.“ (van Benthem 1985) Weiterhin wies er darauf hin, dass die Korrosion hauptsächlich an den mehrfach aufgeschmolzenen Schweißbrändern stattfindet. Solange die mechanische Festigkeit nicht beeinträchtigt wird, sollte deshalb eine zu große Überlappung der Impulse vermieden werden. Er schlussfolgert daraus, dass auf Überbrückungsmaterialien möglichst verzichtet werden sollte, es sei denn, es werden Materialien mit einem höheren Edelmetallgehalt als die Basislegierung verwendet, die keine Korrosionsbeeinträchtigungen hervorrufen. (van Benthem 1985)

Einige Jahre später stellte van Benthem (1991) in seinen Modellversuchen über die metallographischen Eigenschaften von gelöteten und lasergeschweißten Dentallegierungen fest, dass das Laserfügen im Vergleich zum Löten mehrere Vorteile bietet. Die Laserschweißnaht zeigt eine höhere Festigkeit. Außerdem kommt es zu einer erhöhten Korrosionsresistenz der Fügestelle, da im Gegensatz zum Löten auf ein Zusatzmaterial (wie dem Lot) verzichtet werden kann. (van Benthem 1991) „Die hohe Energieflussdichte ermöglicht erstmals das bruch sichere Fügen von Edel- mit Nichtedelmetallegierungen. Die Schweißung selbst kann auf dem Meistermodell ausgeführt werden, so dass durch den Wegfall von verschiedenen Arbeitsgängen (Einbetten in Lötgips etc.) die Zeit zur Herstellung eines Zahnersatzes erheblich verkürzt wird. Die geringe Wärmebelastung während der Impulsschweißung ermöglicht damit auch Reparaturen an verblendetem Zahnersatz.“

Dieses zeigte sich anhand verschiedener Reparaturarbeiten (z.B. Verschweißen eines Stabgeschiebes mit einem neuem Stift; Laserschweißung von kombiniert feststehend und herausnehmbaren Zahnersatz, etc.). (van Benthem 1991)

1987 entdeckten Dielert und Kasenbacher in verschiedenen Versuchen die Vorteile des Laserschweißens im Gegensatz zum Löten bei einer Co/Cr/Mo- und einer hochgoldhaltigen Legierung (Degulor M). Durch die Lötung wurde der Lötspalt nur unzureichend gefüllt, Schwindungslunker und geringe Diffusionszonen entstanden. Die Vorteile des Laserfügens liegen in der besonders schmalen Verbindungszone (hier: 0,5mm bei einer Werkstoffdicke von 1mm) und in einem metallographisch nicht nachweisbaren Wärmeeinflussbereich. Aufgrund der niedrigen thermischen Belastung auch bei wärmeempfindlichen Werkstoffen kommt es in der Wärmeeinflusszone nicht zum unerwünschten Abdampfen von unedlen Legierungsbestandteilen. (Dielert 1987) Ein Jahre später untersuchten Dielert und Kasenbacher (1988) weiter die Qualität der Verbindung von laserstrahlgeschweißten und gelöteten Gold- und Co/Cr/Mo- Dentallegierungen mittels verschiedener Analyseverfahren (Biegefestigkeitsversuche, Härtemessungen, metallographische Untersuchungen und Bruchflächenanalyse im REM). Aufgrund von besseren Festigkeitswerten durch eine höhere Diffusion in der Verbindungszone, sowie stets reproduzierbaren eutektischen Phasen, bietet die Laserstrahlschweißung einen wesentlichen Vorteil im Vergleich zum Löten bei Reparaturen von Zahnersatz. (Dielert 1988).

Dobberstein et al. analysierten 1990 mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops die Bruchflächen einer Silber-Palladium-Legierung, die zuvor mit einem Nd:YAG-Laser gefügt bzw. mit dem entsprechenden Lot gelötet wurden. Es stellte sich heraus, dass der Lötspalt nicht überall vollständig vom Lot ausgefüllt wurde. Er war von Lunkern und Gasblasen durchsetzt. Dieses führt zu geringen Festigkeitswerten und begünstigt die Entstehung von Korrosion. Die Laserproben hingegen wiesen nur kleine Bläschen auf, die durch das Schutzgas des Lasers entstanden sein könnten. Die Korrosionsanfälligkeit war wesentlich geringer und die Festigkeitswerte waren dementsprechend besser. (Dobberstein 1990)

Die Festigkeit und Dauerhaftigkeit von Lötverbindungen wird im wesentlichen von deren Korrosionsverhalten bestimmt. (Wirz 1991) Um die Korrosionsresistenz von NEM-Legierungen (Ni-Basis- / Co-Basislegierung), ihrer Lote und Lötungen zu untersuchen, unternahmen Wirz et al. 1991 Spaltkorrosionstest in 3 verschiedenen Medien

(10% FeCl₃ – Lösung; 0,9% NaCl-Lösung; künstlichen Speichel), die mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) und Rasterelektronenmikroskop (500-fache Vergrößerung) und metallographischen Schliffbildern im Lichtmikroskop beurteilt wurden. (Wirz 1991) Nach 100 Tagen Lagerung in den Lösungen besaßen die Lötstellen der Co-Basislegierung im Gegensatz zur Ni-Basislegierung eine homogene Diffusionszone. Die beiden Lote waren gegenüber ihren Legierungen äußerst korrosionsanfällig, während die Lötstellen insbesondere bei der Co-Basislegierung in allen drei Medien außerordentlich günstig abschnitten. Im Vergleich zu den ungelöteten Proben gab es kaum Unterschiede. Die Ni-Proben dagegen waren in allen Medien signifikant korrosionsanfälliger als die ungelöteten Proben. (Wirz 1991)

Häufig litten Patienten mit gelötetem Zahnersatz an Kontaktstomatitiden, Patienten mit lasergefügten prothetischen Versorgungen klagten hingegen nicht über Unverträglichkeitsreaktionen. (Wirz 1998) In der Kieferorthopädie werden für festsitzende Apparaturen Ni enthaltende V₂A- bzw. V₄A-Stähle verwendet. Diese Legierungen, sowie alle Lötstellen an KFO-Geräten vergrößern das Korrosionspotential. Der Ni-Gehalt im Speichel bei den Jugendlichen mit Brackets war im Vergleich zu der Kontrollgruppe ohne Brackets erhöht. Außerdem wurde häufiger eine Gingivitis, die nicht auf eine Plaqueakkumulation zurückzuführen war, beobachtet. (Wirz 1999)

Cheng et al. (1994) beschäftigte sich mit der Festigkeit und der Mikrostruktur von gelöteten Dentallegierungen (Gold-Palladium, Silber-Palladium und CoCr). Es standen Gas-Sauerstoff- und Infrarot-Lampen zur Verfügung. Durch die Benutzung eines Gas-Sauerstoff-Lötgerätes kam es zu Gaseinschlüssen in der Lötnaht und damit zu Porositäten. (Cheng 1994) Ein unkontrolliertes Erhitzen bzw. Überhitzen der Proben führte zu einer Vaporisation oder Oxidation von Lot und Legierung, zur Diffusion von Ionen zwischen Legierung und Lot und einer sogenannten „heat affected zone“ – die Struktur dieses Bereiches wurde inhomogen und verminderte dadurch die Festigkeit der Verbindung. Weiterhin entstand ein elektrochemisches Potential, welches eine Entfärbung und Korrosion bewirkte. Es ist daher wichtig, bei der niedrigsten möglichen Temperatur und kürzesten Zeit zu löten um diese negativen Eigenschaften zu vermeiden. Nur bei der CoCr-Legierung zeigten sich Unterschiede in beiden Techniken. Das Elastizitätsmodul der infrarotgelöteten Probekörper war wesentlich größer als bei der zu vergleichenden Methode. Jedoch hatten alle 3 Legierungstypen ein höheres Elastizitätsmodul im unbehandelten als im gelöteten Zustand. (Cheng 1994)

Wiskott verglich 1997 fünf verschiedene Verbindungsmethoden angewandt bei einer Gold-Palladium-Legierung (Wiskott 1997):

1. Löten vor dem keramischen Brand mit einem Propan-Sauerstoff-Lötgerät
2. Löten nach dem keramischen Brand mit einem Porzellanschmelzofen
3. Löten vor dem keramischen Brand
4. nach dem keramischen Brand mittels Infrarot-Lötung
5. Laserschweißung

Die Proben wurden auf ihre mechanische Stabilität, die Charakteristika der Bruchfläche und die Diffusionszonen an der Füge-naht untersucht. In allen Versuchen hatte die unbehandelte Ausgangslegierung (Kontrollgruppe) die besten Testwerte. Die Analyse der gefügten Proben ergab folgende Auswertungen: In Bezug auf die Bruchfestigkeit hatte die Laserschweißnaht die größte Stabilität, die Infrarotlötung nach dem keramischen Brand erzielte die schlechtesten Ergebnisse. Abgesehen von den lasergefügten Proben, tauchten bei den vier Lötarten keine signifikanten statistischen Unterschiede auf. Hinsichtlich des Elastizitätsmoduls zeigten die Laserproben mittelwertige Ergebnisse. Nur die Lötung mittels Propan-Sauerstoff-Lötlampe und der Infrarot-Lötung vor dem keramischen Brand schnitten schlechter ab. Zu Diffusionsbewegungen kam es besonders bei beiden Lötungen nach dem keramischen Brand. Bei dem Porzellanschmelzofen verringerte sich der Gold- und Kupferanteil um 5% bzw. 2%, der Palladiumanteil hingegen erhöhte sich um das 23-fache in der Lotlegierung. Der Goldverlust bei der Infrarotmethode betrug 10-20% (Kupfer 2-4%), dem entsprechend erhöhte sich der Palladiumanteil. Die geringsten Diffusionsprozesse traten bei der Lötung vor dem keramischen Brand auf. (Wiskott 1997) Die lasergefügten Proben wurden diesbezüglich nicht untersucht. Da prothetische Versorgungen in Funktion ständigen Belastungen ausgesetzt sind, kommt der Autor zu dem Schluss, dass die Laserschweißung, aufgrund ihrer schlechten Testergebnisse, keine Verbesserung der herkömmlichen Lötung darstellt. (Wiskott 1997)

Bei Korrosionsuntersuchungen an gelöteten Goldlegierungen durch Schwickerath (2000) kommt es unter Verwendung von Loten, die auf die Legierung abgestimmt sind, zu einem guten Korrosions- und Löslichkeitsverhalten. Wird allerdings die Verarbeitungsweise nicht korrekt eingehalten, sind Mängel und Korrosion vorprogrammiert. Aufgrund der Beobachtungen sollen für die Beurteilung der Ionenfreisetzung die Tage 5-7 und 40-42 der Einlagerung die Aussagekräftigsten sein. Eine initiale große Löslichkeit vom 2.-4. Tag

verursacht häufig eine Fehlinterpretation des Langzeitverhaltens im Mund. (Schwickerath 2000)

Für Lenz (2002) stellt das Löten ein „werkstoffliches, technologisches und biologisches Risiko“ dar. Lötbarkeit und Lötergebnis stehen im Widerspruch zueinander. Durch unedle Bestandteile kommt es zu Potentialdifferenzen zwischen Lot und Legierung, aufgrund dessen Ionen schneller aus dem Metallverband herausgelöst werden können. Es kommt zu einer erhöhten Korrosion. Diese potentiell toxischen Elemente (Ni, Cu etc.) können zu biologischen Reaktionen führen. Weiterhin zeigt er, dass das Löten nicht standardisierbar ist, da die Verarbeitungsweise häufig variiert: Form und Breite des Lötspalts ändern sich, ebenso die Vorbereitung und Sauberkeit der Fügeflächen, die Löteinbettung, der Flussmitteleinsatz, sowie die Wärmeführung und Abkühlung. (Lenz 2002)

Al-Hyasat (2002) untersuchte die Ionenabgabe bei hochgoldhaltigen, CoCr-, NiCr- und Cu-Basis-Legierungen. Die Proben wurden bei 37°C für 72 bzw. 168 Stunden in destilliertem Wasser gelagert. Die Elementabgabe verhielt sich proportional zur Lagerungszeit. Die höchsten Werte wurden bei der Cu-Basis-Legierung und einigen NiCr-Legierungen gemessen. Die hochgoldhaltige Legierung zeigte die geringsten Korrosionsanzeichen, wobei lediglich Zn im Korrosionsmedium nachgewiesen werden konnte. Die Korrosion bei den NiCr-Legierungen war abhängig vom jeweiligen Cr- und Mo-Anteil, d.h. je mehr dieser Elemente enthalten war, um so größer war der Korrosionsschutz. Cu hingegen verstärkte die Korrosionsprozesse. (al-Hyasat 2002)

In der Studie von Rincic (2003) wurden CoCr-Legierungen verschiedenen Korrosionsmedien mit unterschiedlichen pH-Werten ausgesetzt. Die Einwirkzeit betrug bis zu 30 Tagen. Mittels ICP konnte nachgewiesen werden, dass sich vornehmlich Co, Cr, Zn und Ni im Medium befanden. Die Menge der gemessenen Ionen war natürlich abhängig von der Lösung und der Zeitdauer, d.h. je niedriger der pH-Wert und je länger die Lagerungszeit war, um so höher waren die Messergebnisse. (Rincic 2003)

6. Prüfmethode

6.1 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

Die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) macht sich das Prinzip der Resonanzabsorption zu Nutze. Ein nicht angeregtes Atom wird dabei von einem Lichtquanten eines angeregten Atoms des gleichen Elements absorbiert. (Falbe 1992) Anhand der Absorption von Licht kann die Konzentration eines Stoffes, bevorzugt metallische Materialien, gemessen werden. Es wird für jedes zu bestimmende Element eine Lichtquelle benötigt, die dieses enthält, da jedes Element Licht einer spezifischen Wellenlänge absorbiert. (Striezel 1991) Die flüssige oder gelöste Probe wird in eine Mischkammer gepumpt und als Aerosol in die Flamme versprüht. (Welz 1983) Für die Messung wird monochromatisches Licht einer Hohlkathodenlampe durch den Dampf der zu analysierenden Probe geschickt. (Atkins 1992) Aufgrund der Erwärmung werden die Atomverbindungen aufgelöst und die Atome können in ihrem Gaszustand bestimmt werden. Dabei absorbieren die Atome des zu bestimmenden Elementes das ausgesandte Licht der Flamme mehr oder weniger stark. Ein Monochromator (Prisma oder Gitter mit anschließendem Spalt) filtert alle anderen Lichtintensitäten (z.B. Leuchten der Flamme) heraus, so dass ein Detektor die exakte Wellenlänge registrieren kann. Die verwendeten Wellenlängen liegen im sichtbaren und ultravioletten Bereich. (Wachter 1989)

Grundlage für diese Analyse bildet das Lambert-Beersche-Gesetz:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon * d * c$$

„Das LAMBERT-BEERSCHE-Gesetz verknüpft die Extinktion (=A, Absorbans) mit der Schichtdicke (d) und der Konzentration (c). „ ε “ ist der Absorptionskoeffizient, „I“ die gemessene Intensität, während „ I_0 “ die Lichtintensität beim Eintritt in das Medium darstellt“ (Striezel, 1991). „Die messbare Extinktion ist proportional der Konzentration der freien Teilchen und damit der Konzentration des Elementes in der zerstäubten Lösung.“ (Falbe 1992)

Es werden zwei Methoden unterschieden: Die Proben können mittels Flamme im Flammenatomabsorptionsspektrometer (FAAS) oder durch ein Graphitrohr elektrothermal im Graphitrohratomabsorptionsspektrometer (GAAS) bestimmt werden. (Striezel 1991) Beim FAAS werden Brenngase verwendet, die Gemische aus Luft mit H_2 , Propan/Butan oder Acetylen bzw. aus Lachgas und Acetylen bestehen.

Die GAAS benutzt elektrisch beheizte Graphitöfen oder Kohlestäbe, die durch Kathodenzerstäubung und einem schnellen Erhitzen die Atomisierung bewirken. (Falbe 1992) Diese Methode bietet einige Vorteile gegenüber der FAAS: Zum einen besitzt sie eine höhere Empfindlichkeit. Zum anderen kann ein Temperaturprogramm erstellt werden, das auf jedes einzelne Element abgestimmt werden kann. (Striezel 1991) Zunächst wird die Probe getrocknet, das Lösungsmittel verdampft. Es folgt die Veraschungsphase, in der die Matrix entfernt wird. Zuletzt kommt es zur Atomisierung des Elementes und zur Ausbildung seines charakteristischen Linienspektrums. (Welz 1983, Wachter 1989)

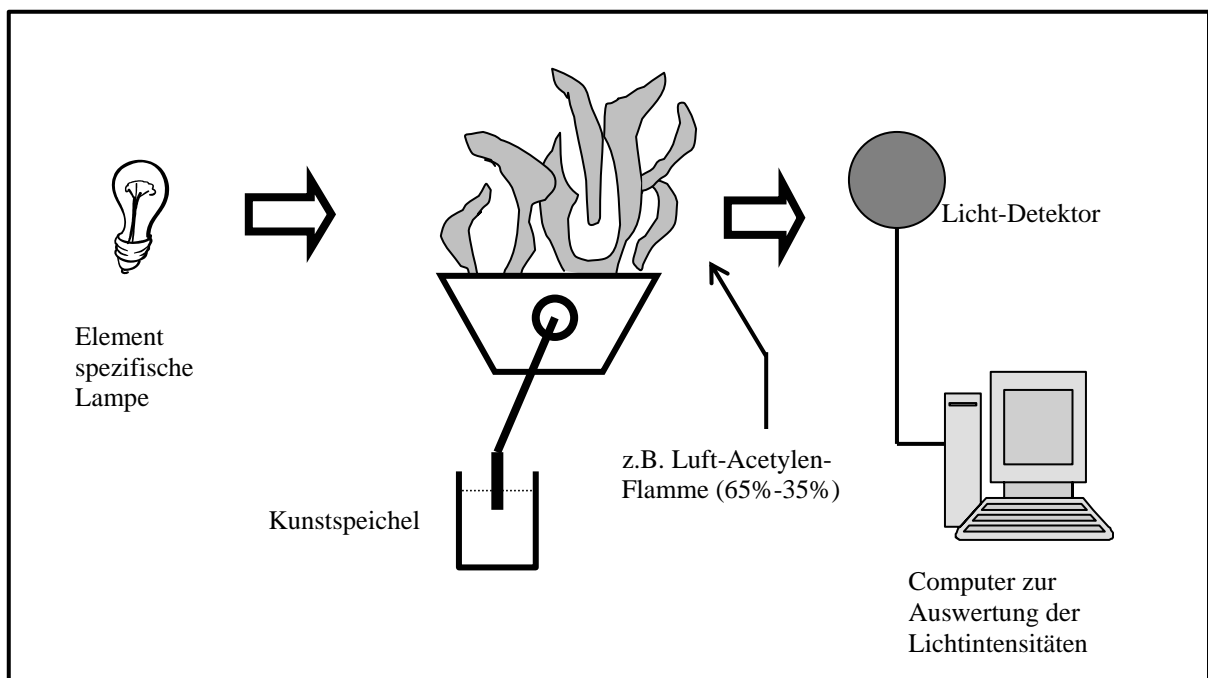


Abb.6 Vereinfachte Darstellung eines Flammenatomabsorptionsspektrometers

6.2 Induktiv verbundene Plasmaatomemissionsspektrometrie (ICP-AES)

Die induktiv verbundene Plasmaatomemissionsspektrometrie (ICP) ist eine häufig genutzte Multielement-Analysetechnik. Hierbei wird ein induktiv verbundenes Plasma (meistens Argon, da es leicht zu ionisieren ist) als Anregungsquelle verwendet, das die Proben in ihre Ionen und Atome dissoziiert. Die Elektronen werden dabei auf ein höheres Energieniveau angehoben und emittieren Licht einer elementspezifischen Wellenlänge, sobald sie in ihren Grundzustand zurückfallen. Ein Monochromator trennt die spezifischen Wellenlängen und lenkt sie zu einem Detektor, der deren Intensität berechnen kann. Dabei ist die Intensität der Energie proportional der Konzentration des Elementes in der Probe. (Welz 1983)

Das ICP besteht aus 3 Hauptbestandteilen, dem Einleitungssystem, der Fackel und dem Spektrometer. Durch das Einleitungssystem wird mittels Zerstäuber zunächst ein Aerosolnebel, bestehend aus Argon und der Probe, erzeugt, von dem nur ein geringer Teil in die Fackel gelenkt und in das Plasma eingespritzt wird. Der Hauptteil des Aerosols ist nutzlos. Im Plasma werden Temperaturen von 6000–10000°C erreicht, die eine effiziente Atomarisierung der meisten Elemente verursacht. Für eine Emission ist die Zufuhr von viel Energie notwendig. Mit steigenden Temperaturen erhöht sich auch die Zahl der Emissionslinien, so dass das ICP eine gute Voraussetzung für die Abdeckung des gesamten Spektralbereiches darstellt. (Welz 1983, Wachter 1989) Sowohl die hohen Temperaturen, als auch die lange Verweildauer der Probe im Plasma sind entscheidend für die Effektivität der Energieübertragung von dem ionisierten Gas auf die Probe. Auf Grund dessen liegen die Nachweisgrenzen sehr niedrig bei ca. 1-10ppm. Aus diesem Plasma werden die Ionen durch zwei Blenden, Sampler und Skimmer genannt, gelenkt, in der Ionenoptik fokussiert und schließlich in das Massenspektrometer überführt, das einem Prisma analog ist. Dieses optische Raster verschiebt sequentiell jede Wellenlänge in den Detektor. Ein Computer kontrolliert die Arbeitsweise des Detektors und vergleicht die gemessenen Intensitäten mit Bezugsstandards. (Welz 1983)

Das ICP ist eine ergänzende Analysemethode zur AAS, da es einen großen linearen Messbereich aufweist und geringste Konzentrationen an schwer atomarisierbaren Elementen bestimmen kann. Es kann mehr als 8 Elemente gleichzeitig analysieren und unterliegt geringen chemischen Störungen aufgrund der hohen Plasmatemperatur. (Lindon 2000)

Das ICP hat die Möglichkeit auch Elemente, wie z.B. Erdalkali-Elemente, Bor, Silicium, die eine hohe Affinität zu Sauerstoff besitzen, zu analysieren. Aufgrund des niedrigen Partialdruckes an Sauerstoff, der nur durch die Dissoziation des mit der Probe eingebrachten

Wassers entsteht, werden keine Oxide oder Hydroxid-Radikale gebildet. Die Atomisierung der Elemente wird nicht eingeschränkt. (Welz 1983)

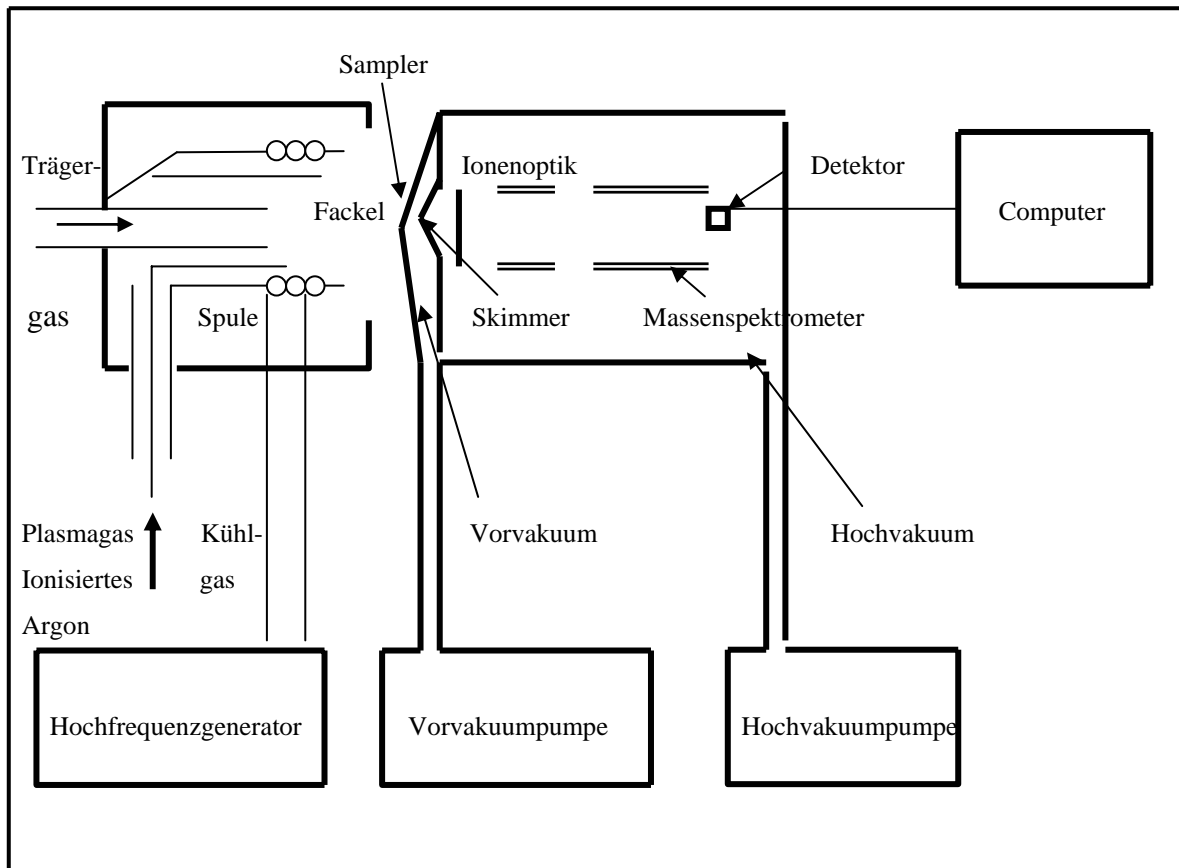


Abb.7 Vereinfachte Darstellung eines induktiv verbundenen Plasmaatomemissionsspektrometers

7. Fragestellung und Hypothesen

Ziel dieser Arbeit ist, vier verschiedene Dentallegierungen (Orplid H, Orplid Keramik 4, REM CS und REM 2000) im ungefügten und gefügten Zustand (Lasergefügen und Löten) auf ihre Korrosionsneigung hin zu untersuchen. Gravimetrie bzw. Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) und Induktiv verbundene Plasmaatomemissionsspektrometrie (ICP) dienen als Untersuchungsmethode.

Folgende Hypothesen sollen überprüft werden:

1. Es ist zu erwarten, dass die ungefügten Probekörper geringere Korrosionsanzeichen aufweisen werden als die lasergefügten Proben. Die gelöteten Legierungen werden die höchsten Korrosionsraten zeigen.
2. In Bezug auf die Legierungsart ist zu vermuten, dass die EM-Legierungen in den Kategorien „Lasergefügen und Löten“ korrosionsresistenter sein werden als die beiden NEM-Legierungen.
3. Sowohl bei den unbehandelten Proben der EM- und als auch bei denen der NEM-Legierungen wird die Korrosionsrate vergleichbar niedrig sein.
4. Bei EM-Legierungen werden die unedlen Nebenbestandteile, wie z.B. Ag, Cu, Zn, für den Korrosionsabtrag verantwortlich sein und erhöht in Lösung gehen.
5. Bei den NEM Legierungen werden fast alle Elemente, insbesondere die die einen höheren Massenanteil in der Legierung einnehmen, wie z.B. Ni, Co, Cr, Mo, Si, im Kunstspeichel nachweisbar sein.

III. Material und Methode

1. Legierungen

Für den Korrosionsvergleich wurden vier unterschiedliche Legierungen untersucht: Remanium CS und Remanium 2000 von der Fa. Dentaurum, und Orplid H und Orplid Keramik 4 von der Fa. Hafner.

1.1 Technische Daten

Orplid H: Au 70,0%, Pt 3,9%, Pd 2,0%, Ag 13,0%, Cu 9,5%, Zn 1,5%, Ir 0,1%,
weniger als 0,1%: In, Sn, Ga, Fe, Ru, Ta

Orplid Keramik 4: Au 74,5%, Pt 10,2%, Pd 10,0%, Ag 1,7%, Cu 0,1% In 2,9%, Sn 0,5%,
Ir 0,1%, weniger als 0,1%: Zn, Ga, Fe, Ru, Ta

Remanium 2000: Co 61%, Cr 25%, Mo 7%, W 5%, Si 1,5%, Elemente unter 1%: Mn, C,
Ce, N

Remanium CS: Ni 61%, Cr 26%, Mo 11%, Si 1,5%, Elemente unter 1%: Fe, Ce, Al, Co

1.2 Physikalische Daten

	<u>Orplid H</u>	<u>Orplid Keramik 4</u>
Dichte (g/cm ³)	15,4	17,8
Schmelzintervall (°C)	960 – 940	1275 - 1130
Härte (HV5) w/a/g	170 / 260 / 250	150 / 260 / 200
Gießtemperatur (°C)	1200	1450
0,2% Dehngrenze (N/mm ²)	w 385; a 640	w 220; a 535
Bruchdehnung (%)	w 20; a 9	w 23; a 535
WAK 25 – 500°C (µm/mk)	-	14,3

Tab.1 Physikalische Eigenschaften der EM-Legierungen

	<u>Remanium 2000</u>	<u>Remanium CS</u>
Dichte (g/cm ³)	8,2	8,6
Schmelzintervall (°C)	1415 - 1290	1350 - 1260
Härte (HV5) w/a/g	340	195
Gießtemperatur (°C)		
0,2% Dehngrenze (N/mm ²)	600 MPa	340
Bruchdehnung (%)	7	15
WAK 25 – 500°C (µm/mk)	14,0 x 10 ⁻⁶ K ⁻¹	14,0 x 10 ⁻⁶ K ⁻¹

Tab.2 Physikalische Eigenschaften der NEM-Legierungen

2. Lote

Für den Lötvorgang wurden folgende Lote verwendet:

Für Orplid H:	Orplid Lot 825 (Fa. Hafner) Au 75%, Ag 7,5%, Cu 9,5%, Zn 8,0%
Für Orplid Keramik 4:	Orplid Keramik Lot 1050 (Fa. Hafner) Au 82,2%, Pt 5,8%, Ag 10,0%, Zn 2,0%
Für Remanium 2000:	CoCr – Sold 1 (Fa. Dentaurum) Co 63,5-67%, Cr 16-22%, Mo 4-7%, Si 3-6%, B 0,8-1,5%
Für Remanium CS:	NiCr – Sold 1 (Fa. Dentaurum) Ni 65-68%, Cr 18-19,5%, Mo 4-5%, Si 4-5%, B 2-4%

3. Laserschweißgerät

Für das Laserfügen wurde ein Nd:YAG-Laser des Typs Connexion der Fa. Degussa verwendet. Der Schweißvorgang von Metallen und Metallegierungen wird unter Verwendung des Schutzgases Argon durchgeführt. Durch ein Mikroskop oder das Sichtschutzfenster kann der Arbeitsvorgang beobachtet und am Display können die Systeminformationen (Parametersatznummer, Parametersatzname, Pulshöhe, Pulsdauer, Fokusbereich und Schutzgassorte) abgelesen werden. Mit dem Fußpedal werden die Laserimpulse ausgelöst.

4. Korrosionsmedium

Da natürlicher Speichel stets gewissen Schwankungen, die die Zusammensetzung und den pH-Wert betreffen, unterliegt, sollen die Versuche mittels Kunstspeichel durchgeführt werden, um reproduzierbare Verhältnisse gewährleisten zu können. (Striezel 1991) Der verwendete künstliche Speichel, nach einer Rezeptur der Fa. Degussa, wurde für die Untersuchung neu angesetzt und besteht aus:

- $\text{Na}_2\text{S} \times \text{X} \text{H}_2\text{O}$ (X = 7-9) 0,005g/l
- NaCl 0,4g/l
- KCl 0,4g/l
- $\text{CaCl} \times \text{H}_2\text{O}$ 0,8g/l
- $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ 0,7g/l
- $\text{CH}_4\text{H}_2\text{O}$ (Harnstoff) 1,0g/l

5. Methodik

Um festzustellen, ob lasergefügte und gelötete EM- bzw. NEM-Legierungen durch Einwirkung von Kunstspeichel korrodieren, wurden zwei Versuchsreihen gestartet. Zunächst sollte mit Hilfe der Gravimetrie ermittelt werden, ob ein Gewichtsverlust durch Lagerung der Proben in Kunstspeichel bei den entsprechenden Legierungen auftritt. Im zweiten Schritt sollte der Kunstspeichel untersucht werden, um sowohl eine qualitative Aussage über die abgelösten Legierungsbestandteile machen zu können, also auch die Quantität der einzelnen Elemente zu bestimmen. Die Untersuchungen waren folgendermaßen aufgebaut:

Im 1. Versuchsteil wurden pro Legierung jeweils 28 Probeplättchen mit 10x5mm Kantenlänge und 1mm Dicke nach Angaben des Herstellers angefertigt und verarbeitet. Pro Legierung wurden 14 Proben gelötet und 14 Proben lasergefügt, so dass am Ende jeweils 2x7 Prüfkörper mit einer Fläche von 10x10mm entstanden. Weiterhin wurden für die Kontrollgruppen pro Legierung 7 Probekörper direkt mit einer Fläche von 1x10x10mm gegossen. Diese Proben blieben unbehandelt.

Zur Vorbereitung des Lötvorganges wurden die Längsflächen der Probekörper aneinander gelegt und in Löt einbettmasse eingebettet, wobei ein Gusskanal unter der Verbindungsnaht als Platzhalter diente, um einen möglichen Abfluss des Lotes gewährleisten zu können. Für das Laserschweißen wurde ein Fixierungssockel aus Abdruckgips hergestellt. Um eine gute Verschweißungstiefe zu erzielen, ohne jedoch die bestrahlten Areale zu überhitzen, wurde der Laser des Typs Connexion der Fa. Degussa, als Resultat von Vorversuchen, für die verschiedenen Legierungen mit folgenden Parametern programmiert: Für die beiden Legierungen Orplid H und Orplid Keramik 4 wurde die Pulshöhe (Laserlampenstrom) auf 190A, einer Pulsdauer von 8,0ms und einem Fokusdurchmesser von 0,9mm eingestellt.

Für die Bearbeitung der Legierungen REM 2000 und REM CS wurden folgende Parameter eingestellt: Pulshöhe von 150A, Pulsdauer von 10,0ms und Fokusdurchmesser von 0,7mm. Die Probeplättchen wurden nun jeweils von beiden Seiten mit 26 sich überlappenden (zu ca. 2/3) Laserimpulsen zusammengefügt. Um allerdings ein Verziehen der Proben zu vermeiden, wurde die jeweilige Probe nach 3 Impulsen gewendet. (Trautmann 2000) Die bearbeiteten Proben (Unbehandelt, Laserfügen und Löten) wurden in einem Kunststoff, Technovit 4071 der Firma Heraeus-Kulzer, eingebettet und mit einem Bearbeitungsdruck von 4 bar in einem Drucktopf auspolimerisiert. Lediglich eine 10x10mm große Oberfläche des

jeweiligen Metallplättchens blieb frei von Kunststoff, welche dem Korrosionsmedium ausgesetzt werden sollte. Diese wurden mit einer Poliermaschine und SiC-Naßschleifpapier in den Körnungen 180 / 320 / 600 / 1200 bearbeitet und poliert.

Anschließend wurden alle Probekörper mit einer Präzisionswaage ausgewogen. Die Waage besitzt eine Genauigkeit von 10^{-5} g. Aufgrund dieser hohen Empfindlichkeit können Ergebnisse schnell verfälscht werden. Kleine Staubverschmutzungen reichen bereits aus, um die Werte zu verändern. Jede Messung wurde deshalb 8x wiederholt, um eventuelle Messvariationen, bzw. -fehler zu kompensieren.

Für den Korrosionsvorgang wurden nun die Versuchsobjekte jeweils in ein separates Glasgefäß mit 30ml Kunstspeichel gegeben, mit Klarsichtfolie abgedeckt und in einen Brutkasten bei einer Durchschnittstemperatur von 37°C für 7 Tage gelagert.

Nach Ablauf der Korrosionszeit wurde mittels Gravimetrie festgestellt, ob aufgrund von Korrosion Ionen abgelöst wurden und somit ein Gewichtsverlust stattgefunden hat. Die Proben wurden deshalb erneut gewogen. Die Mittelwerte der „Vorher-“ und „Nachher-Messungen“ wurden miteinander verglichen und deren Differenzen ermittelt.

Im 2. Versuchsteil wurde für die Analyse des Kunstspeichels die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) bzw. die induktiv verbundene Plasmaatomemissionsspektrometrie (ICP) eingesetzt.

AAS und ICP sind in der Lage kleinste Spuren von in Lösung gegangenen Ionen zu messen. Jedoch ist die Bestimmung von Elementen stark abhängig von der Matrix. Eine rein wässrige Lösung stellt kein Problem für eine Analyse dar; bei der Verwendung von Kunstspeichel kommt es allerdings zu einer Verschiebung der Eichkurve. Die Eichlösung musste daher aus Kunstspeichel hergestellt werden. Grund hierfür ist die höhere Viskosität des Kunstspeichels. Es wird in der gleichen Zeiteinheit weniger Probenlösung in die Brennerkammer und Flamme gezogen als bei einer wässrigen Lösung. Dieses hat zur Folge, dass das Signal erniedrigt ist. Nach der Eichung der Geräte wurden nun die einzelnen Kunstspeichelproben auf ihren Inhalt hin untersucht. Wichtig war hierbei nicht nur der qualitative Nachweis von Legierungsbestandteilen, sondern auch die Menge der abgelösten Ionen. Die Ergebnisse wurden durch Integration der Peakflächen der Analysesignale ausgewertet, wobei der Durchschnitt aus drei Wiederholungsmessungen berechnet wurde. Die Reproduzierbarkeit der Bestimmungen liegt bei 5%.

Die Versuchsreihen mittels AAS fanden im geologischen Institut der EMAU Greifswald statt. Verwendet wurde das Atomabsorptionsspektrometer SIMA 6000 der Firma Perkin Elmer, das

mit einer longitudinalen ZEEMAN-Untergrundkorrektur und einem querbeheizten Graphitrohrföfen arbeitet.

Die naturwissenschaftliche Fakultät der Uni Rostock führte die Versuche mit dem ICP 3410 der Firma ARL Fisons durch.

6. Statistische Auswertung

Um das Datenmaterial beschreiben und auswerten zu können, müssen die vorhandenen Informationen durch Maßzahlen wie Mittelwert, Standardabweichung etc. zusammengefasst werden.

Die Daten werden anhand von Stichproben erhoben und auf die Grundgesamtheit übertragen, d.h. die Ergebnisse sind die Basis, um die Werte für die Grundgesamtheit zu schätzen. Bei den Untersuchungen dieser Arbeit wurden für jede Stichprobe mehrere Messungen durchgeführt und anschließend der jeweilige arithmetische Mittelwert \bar{x} mit der dazugehörigen Standardabweichung berechnet. Die Messwerte, bedingt z.B. durch Messfehler und natürliche Variabilitäten in der Technik, unterliegen einer gewissen Streuung. Es handelt sich hier um eine Normal- oder Gaußverteilung; d.h. jede Normalverteilung definiert sich über ihren Mittel- bzw. Erwartungswert und ihre Standardabweichung (Varianz). (Harms 1992)

In dieser Studie sollen die verschiedenen Verarbeitungsmethoden (Unbehandelt, Laserschweißen, Löten), sowie die einzelnen Legierungsarten (Orplid H, Orplid Keramik 4, REM CS und REM 2000) miteinander verglichen werden. Für diesen Zweck wird der Zweistichproben-Gaußtest für unabhängige einfache Stichproben angewandt. Dieses ist ein parametrischer Signifikanztest, dessen Voraussetzung die Normalverteilung ist und bei dem die Varianzen der Stichprobenmittelwerte bekannt sind. (Bamberg 1998)

Die graphische Darstellung der Ergebnisse erfolgt in Säulendiagrammen. Diese zeigen den Massen- bzw. den Ionenverlust der einzelnen Legierungen (Y-Achse) in Abhängigkeit von der Bearbeitungsmethode (X-Achse).

V. Ergebnisse

1. Gravimetrische Untersuchungen

Untersucht wurden 21 Probekörper je Legierung (Orplid H, Orplid Keramik 4, REM 2000 und REM CS), von denen jeweils 7 Proben unbehandelt, 7 lasergefügt und 7 gelötet waren. Diese wurden für eine Woche in Kunstspeichel gelagert und in einen Klimaschrank bei 37°C deponiert.

Die folgenden Tabellen zeigen die jeweiligen Mittelwerte \bar{x} der Messdaten der Gravimetrie vor und nach dem Korrosionseingriff bei einer der Korrosion ausgesetzten Legierungsoberfläche von 7 cm² mit den dazugehörigen Standardabweichungen +/-SD, den ermittelten Mittelwert des Gewichtsverlustes der Proben in µg/cm² bezogen auf 1cm² Legierungsoberfläche, sowie den prozentualen Anteil des Massenverlustes in Abhängigkeit vom Atomgewicht der Elemente (1cm² Legierungsoberfläche) und der entsprechenden Standardabweichung +/- SD %.

	Gewicht vor Korrosion g (*)	Gewicht nach Korrosion g (*)	+/- SD (g) von \bar{x}	Gewichts- verlust µg/cm ²	Gewichts- verlust \bar{x} %	+/- SD von \bar{x} %
Orplid H	29,9035	29,90343	0,000017	10	0,00068	0,00016
Orplid Keramik 4	27,103923	27,10386	0,000015	9	0,00061	0,00014
REM 2000	22,074317	22,074274	0,000032	5,8	0,00099	0,00029
REM CS	18,39907	18,39895	0,000021	7,1	0,0012	0,00021

Tab.3 Messdaten des Gewichtsverlustes (Mittelwert und Fehlerbreite der Messwerte) durch Korrosion in der Kategorie „Unbehandelt“; SD: Standardabweichung
Gewichtsverlust \bar{x} %: Gewichtsverlust der Legierungen in Abhängigkeit von ihrem Atomgewicht (Mittelwert)

	Gewicht vor Korrosion g (*)	Gewicht nach Korrosion g (*)	+/- SD (g) von \bar{x}	Gewichts- verlust $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Gewichts- verlust $\bar{x} \%$	+/- SD von $\bar{x} \%$
Orplid H	25,92807	25,92794	0,000016	18,6	0,0013	0,00016
Orplid Keramik 4	31,68054	31,68004	0,00002	71,4	0,0049	0,0002
REM 2000	21,93356	21,93323	0,000015	47,1	0,0073	0,00032
REM CS	22,61729	22,61719	0,000018	14,3	0,0022	0,00039

Tab.4 Messdaten des Gewichtsverlustes (Mittelwert und Fehlerbreite der Messwerte) durch Korrosion in der Kategorie „**Laserfügen**“; SD: Standardabweichung

Gewichtsverlust $\bar{x} \%$: Gewichtsverlust der Legierungen in Abhängigkeit von ihrem Atomgewicht (Mittelwert)

	Gewicht vor Korrosion g (*)	Gewicht nach Korrosion g (*)	+/- SD (g) von \bar{x}	Gewichts- verlust $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Gewichts- verlust $\bar{x} \%$	+/- SD von $\bar{x} \%$
Orplid H	33,06323	33,06266	0,000022	81,4	0,0058	0,00022
Orplid Keramik 4	28,6552	28,65423	0,000016	97,1	0,0068	0,00087
REM 2000	27,39251	27,3918	0,000019	101,4	0,0156	0,0041
REM CS	21,42103	21,41999	0,000016	148,6	0,0245	0,0036

Tab.5 Messdaten des Gewichtsverlustes (Mittelwert und Fehlerbreite der Messwerte) durch Korrosion in der Kategorie „**Löten**“; SD: Standardabweichung

Gewichtsverlust $\bar{x} \%$: Gewichtsverlust der Legierungen in Abhängigkeit von ihrem Atomgewicht (Mittelwert)

(*) Pro Legierung und Kategorie wurden 7 Probepfättchen in Kunststoff eingebettet, so daß jeweils 7 x 1cm² Legierungsfläche dem Korrosionsmedium ausgesetzt war. Die Probekörper wurden mitsamt dem Kunststoff gewogen. Da der Kunststoff, nach Herstellerangaben, gegenüber Kunstspeichel unempfindlich ist und sich in diesem nicht auflöst, lässt sich der Gewichtsverlust auf die Legierungen beziehen.

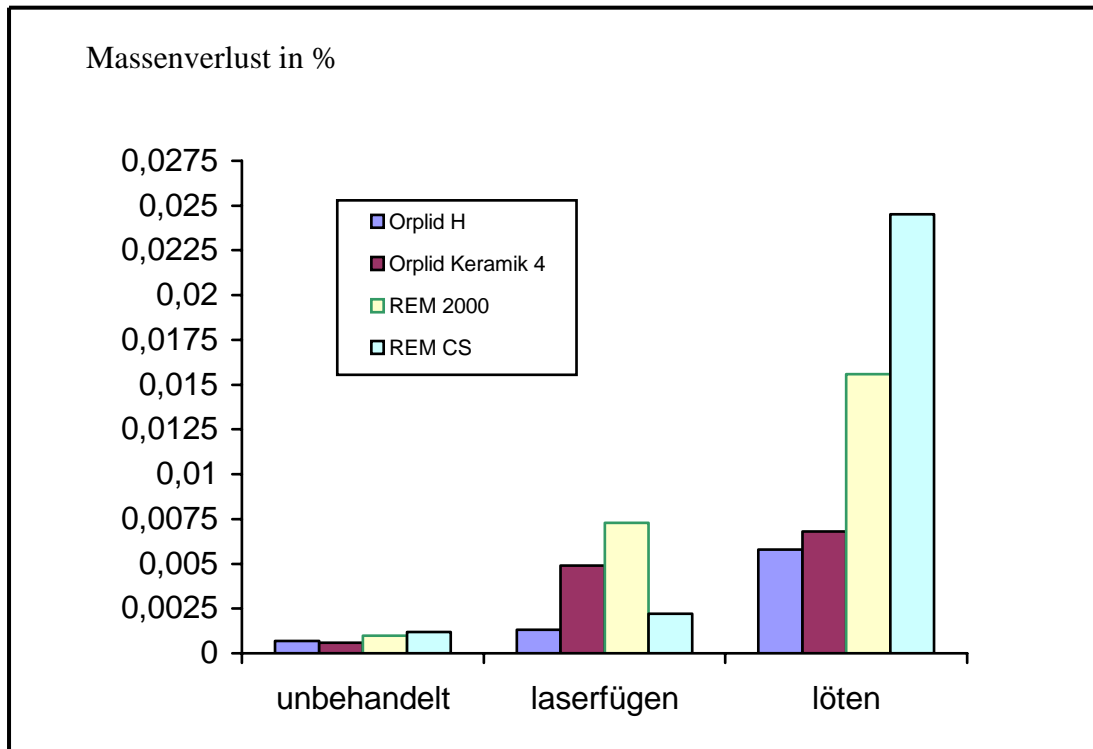


Abb.8 Prozentualer Massenverlust der einzelnen Legierungen durch Korrosion in Zusammenhang mit ihrem Atomgewicht

			Signifikanz p
Orplid H	unbehandelt vorher	unbehandelt nachher	$p < 0,0001$
	laserfügen vorher	laserfügen nachher	$p < 0,0001$
	löten vorher	löten nachher	$p < 0,0001$
Orplid Keramik 4	unbehandelt vorher	unbehandelt nachher	$p < 0,0001$
	laserfügen vorher	laserfügen nachher	$p < 0,0001$
	löten vorher	löten nachher	$p < 0,0001$
REM 2000	unbehandelt vorher	unbehandelt nachher	$p < 0,0001$
	laserfügen vorher	laserfügen nachher	$p < 0,0001$
	löten vorher	löten nachher	$p < 0,0001$
REM CS	unbehandelt vorher	unbehandelt nachher	$p < 0,0001$
	laserfügen vorher	laserfügen nachher	$p < 0,0001$
	löten vorher	löten nachher	$p < 0,0001$

Tab.6 Bei allen verwendeten Legierungen zeigen sich signifikante Unterschiede zwischen den Messergebnissen vor und nach dem Korrosionseingriff, unabhängig von der Behandlungsart (Unbehandelt, Laserfügen, Löten).

Die Messwerte der Gravimetrie zeigen, dass der Massenverlust der einzelnen Proben in erster Linie abhängig ist von der Verarbeitungsmethode (Unbehandelt, Laserfügen, Löten) und sekundär auch von der Legierungsart (EM- und NEM-Legierungen). In allen Fällen wurden bei der unbehandelten Form die geringsten Abscheidungswerte gemessen. Die durch den Laser bearbeiteten Proben korrodierten zwar stärker als die unbehandelten Legierungsplättchen, allerdings war der Gewichtsverlust nicht so gravierend wie bei den gelöteten Proben.

In Bezug auf die Legierungsart weisen die Edelmetallegierungen Orplid H und Orplid Keramik 4 in fast allen 3 Versuchsreihen einen geringeren relativen Massenverlust auf als die NEM-Legierungen REM 2000 und REM CS. Einzige Ausnahme stellt die Kategorie „Laserfügen“ dar, bei der Orplid Keramik 4 einen außergewöhnlich hohen Wert erreicht.

Absolut gesehen zeigen die NEM-Legierungen im unbehandelten Zustand einen geringeren Massenverlust als die EM-Legierungen. REM 2000 erreicht mit $5,8\mu\text{g}/\text{cm}^2$ den kleinsten Messwert, gefolgt von REM CS mit $7,1\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Orplid Keramik 4 verliert $9\mu\text{g}/\text{cm}^2$ und Orplid H $10\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Wird der prozentuale Gewichtsverlust betrachtet, hat der Kunstspeichel den geringsten Einfluss auf das Ionengefüge von Orplid Keramik 4. Diese Legierung verliert nur $0,00061\%$ seiner Gesamtmasse. Aber auch Orplid H, mit einem relativen Wert von $0,00068\%$, unterscheidet sich nur minimal davon.

REM CS hingegen verzeichnete einem prozentualen Gewichtsverlust von $0,0012\%$ und erreicht somit das höchste Ergebnis. Es werden doppelt so viele Ionen aus dem Metallgefüge gelöst wie bei Orplid Keramik 4. REM 2000 mit $0,00099\%$ liegt an 2. höchster Stelle. Grundsätzlich lässt sich feststellen, dass die Korrosionsrate bei allen 4 Legierungen im unbehandelten Zustand auf einem niedrigen Niveau liegt. Die Messwerte sind signifikant, d.h. es gibt deutliche Differenzen zwischen den Werten, die vor und nach der Lagerung im Kunstspeichel ermittelt wurden.

Die mit dem Laser zusammengefügteten Proben reagierten im Vergleich zu denen im unbehandelten Zustand mit einer verstärkten Korrosion auf den Kunstspeichel. Die niedrigste Korrosionsrate erreichte Orplid H mit einem prozentualen Wert von $0,0013\%$. Dieses bedeutet eine 2-fache Steigerung in Bezug auf die Kategorie „Unbehandelt“. Mit einer prozentualen Ionenabgabe von $0,0022\%$ verdoppelte sich auch bei REM CS der Messwert.

Auffallend ist die verhältnismäßig starke Ionenabgabe bei Orplid Keramik 4. Der Gewichtsverlust steigerte sich um den 8-fachen Wert und lag bei 0,0049%. Das höchste Ergebnis allerdings erreichte REM 2000; mit einer Steigerungsrate von 7,4 konnte ein Wert von 0,0073% berechnet werden. Die Ergebnisse der lasergefügten Probekörper sind signifikant und damit statistisch gesichert.

Die gelöteten Proben zeigen mit Abstand den größten Massenverlust von den 3 untersuchten Kategorien. Der hierbei geringste gewogene Messwert wurde bei der hochgoldhaltigen Legierung Orplid H mit 0,0058% festgestellt, obwohl es in Bezug auf die lasergefügten Proben zu einer Steigerungsrate von ca. 500% kam.

Orplid Keramik 4 verlor 40% mehr Ionen im Vergleich zu den lasergefügten Plättchen und hat mit 0,0068% den 2. kleinsten Wert.

REM 2000 verdoppelte ungefähr den Gewichtsverlust und liegt mit 0,0156% auf dem 3. Platz. REM CS hat sowohl den größten Ionenverlust als auch die höchste Steigerungsrate zu verzeichnen. Dieses bedeutet eine 10,4-fache Erhöhung des Vergleichswertes „Laserfügen“ und liegt mit 0,0245% weit oberhalb des Wertes von REM 2000.

Auch beim Löten gibt es signifikante Unterschiede zwischen den Werten vor und nach dem Korrosionseingriff.

2. Speichelanalyse mittels AAS und ICP

Anhand der Speichelanalyse kann festgestellt werden, welche Ionen sich in welchem Maße aus den einzelnen Legierungsarten aufgrund von Korrosion abgelöst haben. Mittels Flammen-AAS wurden die Elemente Co, Cr, Ni und Cu untersucht, mittels ICP wurden Au, Ag, Pt, Pd, Mo, Zn, Ir und Sn bestimmt. Obwohl das ICP ein sehr empfindliches Gerät ist und schon geringste Ionenmengen aufgespürt werden können, lagen die Elemente Au, Ag, Pt, Pd, Mo, Ir und Sn unterhalb der Nachweisgrenze.

Die folgende Tabelle zeigt die Nachweisgrenzen der zu untersuchenden Elemente mittels ICP.

Au	0,006 ppm
Ag	0,002 ppm
Pt	0,03 ppm
Pd	0,05 ppm
Mo	0,004 ppm
Ir	0,02 ppm
Sn	0,01 ppm

Tab.7 Bei diesen Angaben der Nachweisgrenze handelt es sich um Idealwerte, die bei optimalen Laborbedingungen mit der aktuellsten Generation von Geräten bestimmt wurden.

In der folgenden Tabelle sind die Nachweisgrenzen der zu untersuchenden Elemente mittels FAAS aufgeführt:

Co	1,0 ppm
Cr	0,50 ppm
Ni	2,0 ppm
Cu	0,05 ppm

Tab.8 Die Nachweisgrenzen beziehen sich auf Messungen in Kunstspeichel.

	Co µg/l	Cr µg/l	Ni µg/l
REM 2000			nicht
Unbehandelt	319	(3)	nachweisbar
REM 2000			nicht
Laserfügen	1250	<3	nachweisbar
REM 2000			nicht
Löten	11700	<3	nachweisbar
REM CS	nicht		
Unbehandelt	nachweisbar	<3	391
REM CS	nicht		
Laserfügen	nachweisbar	<3	542
REM CS	nicht		
Löten	nachweisbar	22	12400

Tab.9 Ionenverlust der NEM-Legierung in µg/l

Die Ergebnisse zeigen den Durchschnittswert aus drei Wiederholungsmessungen.

Die Reproduzierbarkeit der Bestimmungen liegt bei 5%.

	Cu µg/l	Zn µg/l
Orplid H		
Unbehandelt	309	0,317
Orplid H		
Laserfügen	454	0,875
Orplid H		
Löten	854	5,9
Orplid Keramik 4		
Unbehandelt	(5)	Unterhalb der Nachweisgrenze *
Orplid Keramik 4		
Laserfügen	18	Unterhalb der Nachweisgrenze *
Orplid Keramik 4		
Löten	33	Unterhalb der Nachweisgrenze *

Tab.10 Ionenverlust der EM-Legierung in µg/l

Die Ergebnisse zeigen den Durchschnittswert aus drei Wiederholungsmessungen.

Die Reproduzierbarkeit der Bestimmungen liegt bei 5%.

*Orplid Keramik 4 enthält kein Zn. Lediglich das Orplid Keramik Lot 1050 besitzt einen Massenanteil von 2,0%.

Bei den oben angegebenen Ergebnissen handelt es sich um Mittelwerte. Die Reproduzierbarkeit der Bestimmungen liegt bei 5%.

Da die einzelnen Elemente ein unterschiedliches Atomgewicht besitzen und in unterschiedlicher Konzentration in den Legierungen enthalten sind, war es notwendig den prozentualen Anteil des Ionenverlustes zu berechnen und aufzuführen. Die Ergebnisse lassen sich dadurch besser vergleichen und interpretieren.

Die folgenden Werte sind vom jeweiligen Mittelwert (s.o.) abgeleitet und in verschiedenen Diagrammen graphisch dargestellt worden.

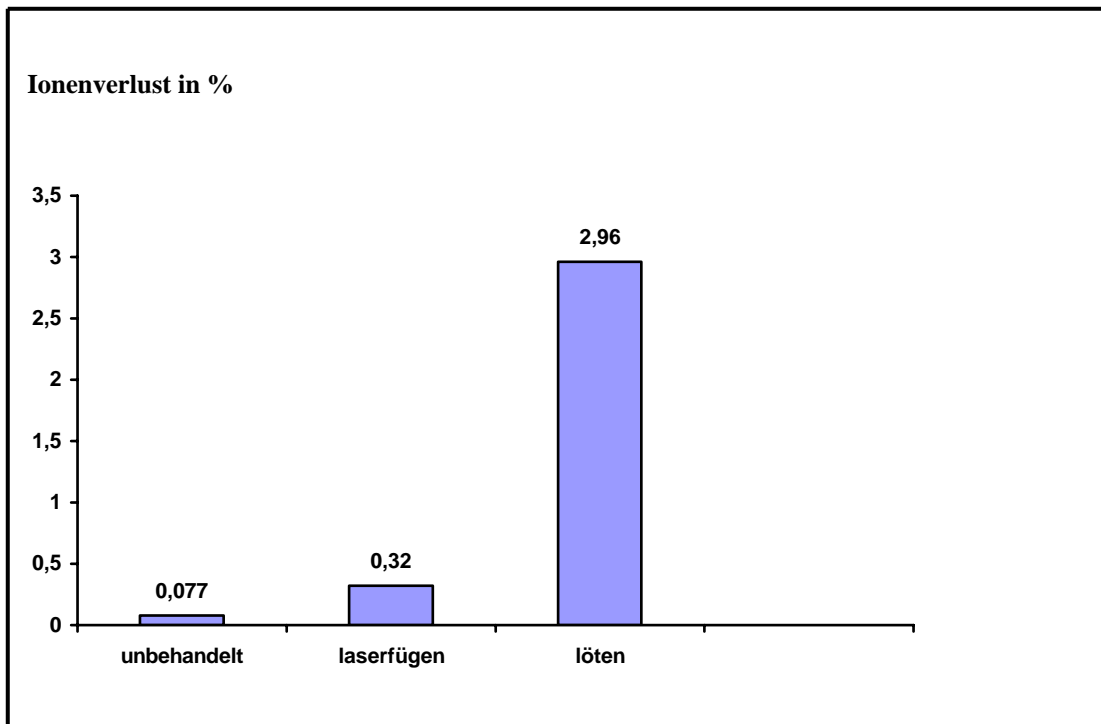


Abb.9 Prozentualer Ionenverlust von Co bei REM 2000

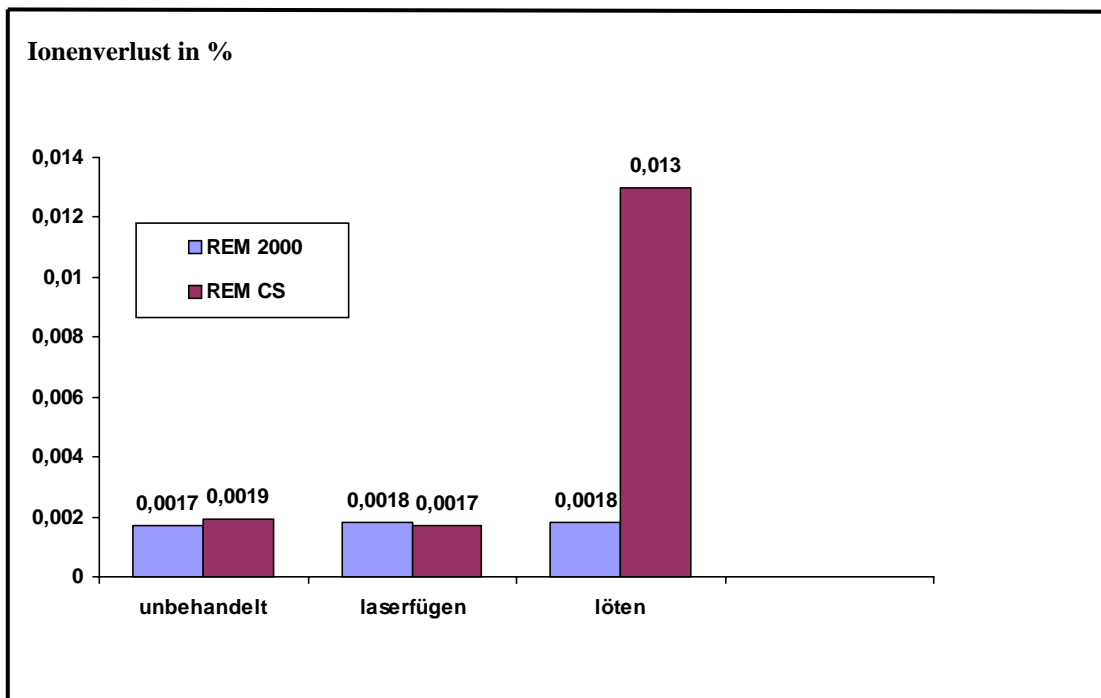


Abb.10 Prozentualer Ionenverlust von Cr bei REM 2000 und REM CS

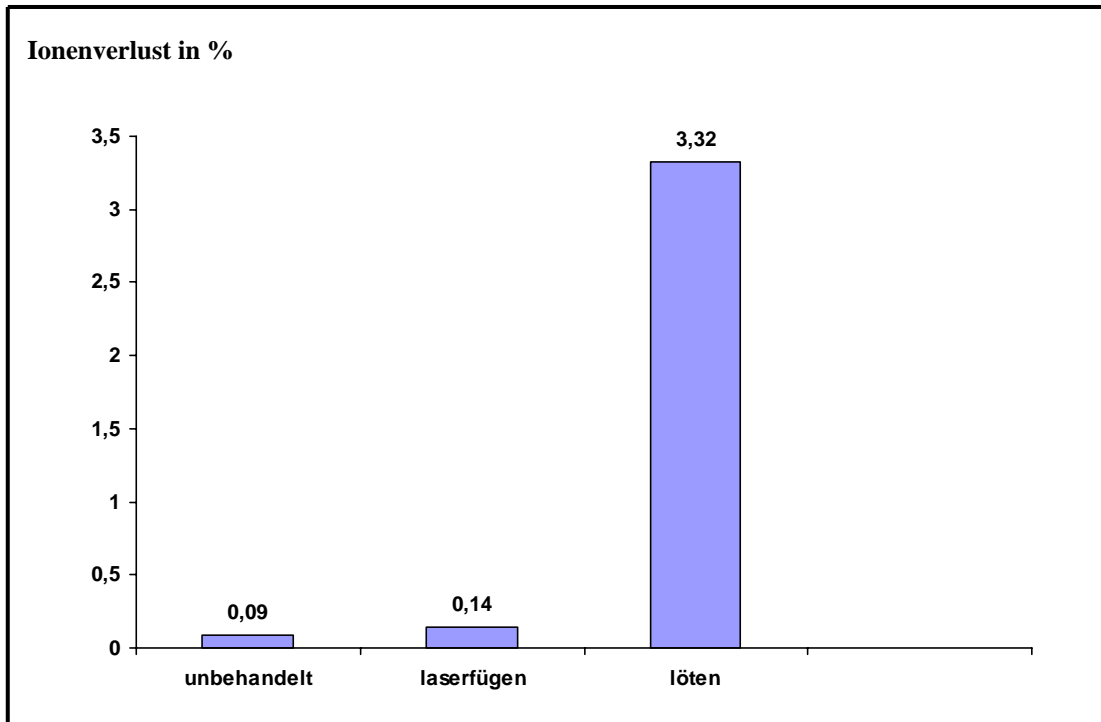


Abb.11 Prozentualer Ionenverlust von Ni bei REM CS

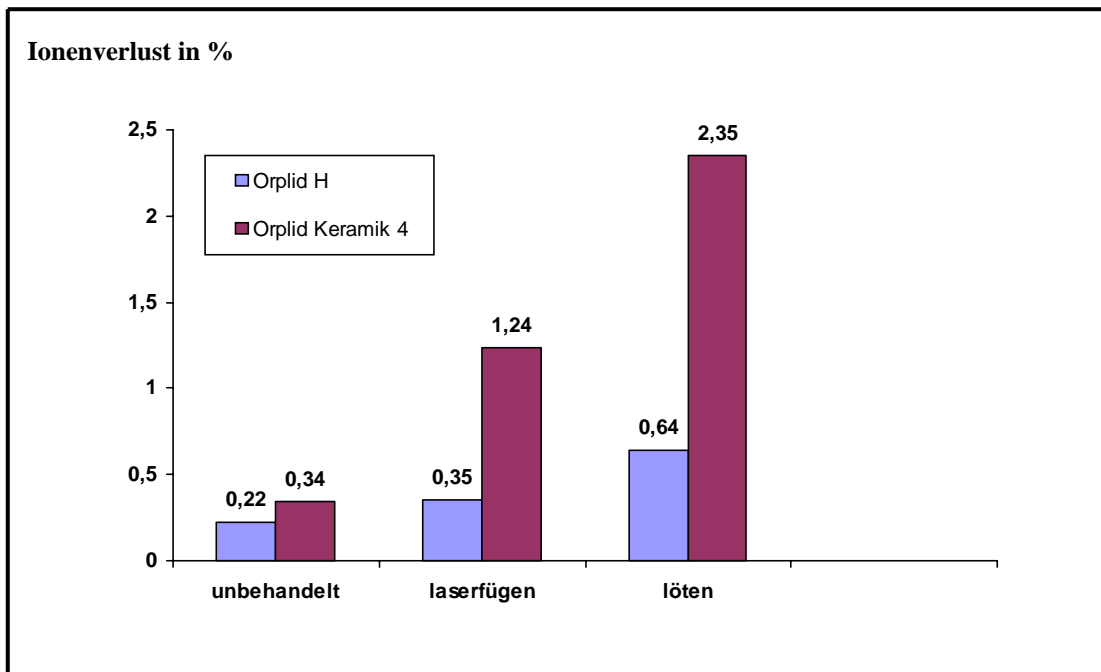


Abb.12 Prozentualer Ionenverlust von Cu bei Orplid H und Orplid Keramik 4

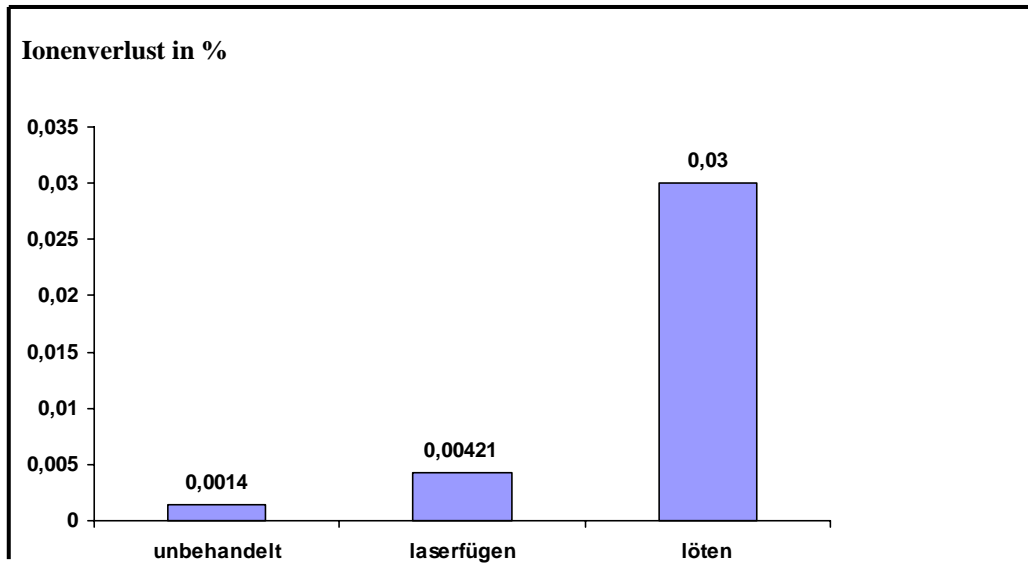


Abb.13 Prozentualer Ionenverlust von Zn bei Orplid H und Orplid Keramik 4
Orplid Keramik 4 enthält kein Zn als Legierungsbestandteil. Nur das verwendete Orplid Keramik Lot 1050 besitzt einen Zn Anteil von 2%. Falls sich Zn-Ionen aus der gelöteten Probe herausgelöst haben sollten, lag der Wert unterhalb der Nachweisgrenze.

Analog zu den Massenverlustmessungen zeigen sich Unterschiede bei den einzelnen Legierungstypen und dessen Verarbeitungsarten.

Co ist Hauptbestandteil von REM 2000 mit 61 Massen% .In dessen Lot ist Co mit 63,5-67 Massen% enthalten. Im unbehandelten Zustand lösten sich nach 7 Tagen Kunstspeicheleinwirkung 0,077 Atom% der Co-Ionen heraus. Bei den lasergefügten Proben befanden sich 0,32 Atom% der Co-Ionen und bei den gelöteten Plättchen sogar 2,96 Atom% der Co-Ionen im Speichel. In Bezug auf die unbehandelte Form ist dies jeweils eine Steigerungsrate um ca. das 4-fache bei der lasergefügten Werkstücken bzw. um das 38-fache bei den gelöteten Proben.

Der Hauptbestandteil von REM CS ist Ni mit 61 Massen%. Das dazugehörige NiCr-Sold 1 Lot hat einen Nickelanteil von 65-68 Massen%. Bei den drei untersuchten Kategorien lässt sich eine Zunahme der abgelösten Ionen, beginnend bei den unbehandelten, über die lasergefügten bis hin zu den gelöteten Proben erkennen.

Den geringsten Einfluß übt der Kunstspeichel auf die unbehandelte Form aus. Es werden nur 0,14 Atom% der Ni-Ionen aus dem Legierungsverband herausgelöst. Dem gegenüber steht eine Ionenabgabe bei der lasergefügten Form von 0,09 Atom%.

Auffallend ist der extrem hohe Messwert bei der gelöteten NiCr-Legierung. Er liegt bei 12400 ppm, d.h. bei einem prozentualen Anteil von 3,32 Atom%. Im Vergleich zum Laserschweißen bedeutet dieses eine Steigerungsrate von ca. 3700%. Der Messwert beträgt hier nur 391 ppm.

Sowohl bei REM 2000 als auch bei REM CS wird das Ionengefüge durch den Lötprozess instabiler und dadurch anfälliger für Korrosionserscheinungen. Dieses äußert sich jeweils in dem stark erhöhten Messwert an herausgelösten Ionen.

Cr ist Legierungsbestandteil beider NEM-Legierungen. In REM 2000 ist Cr mit 25 Massen% (Lot: 16-22 Massen%), in REM CS mit 26 Massen% (Lot:18-19,5 Massen%) vertreten. Die Messdaten des Chroms bei beiden Legierungen weichen nicht sonderlich stark voneinander ab. Der einzige Wert, der aus dem Rahmen fällt, ist den gelöteten Proben von REM CS zuzuordnen. Er beträgt 0,013 Atom% und ist eine Steigerung um ca. 1000%. Die übrigen Messungen betragen 0,0017 Atom% (bei REM 2000 unbehandelt und REM CS laserfügen), 0,0018 Atom% (bei REM 2000 laserfügen und löten) und 0,0019 Atom% (bei REM CS unbehandelt).

Beide hochgoldhaltigen Legierungen enthalten Kupfer. Orplid H und dessen Lot bestehen zu jeweils 9,5 Massen% aus Cu. Bei Orplid Keramik 4 beträgt der Massenanteil 0,1%. Sein Lot ist kupferfrei.

Beim unbehandelten Orplid H werden im Speichel bereits 0,22 Atom% Cu-Ionen gemessen. Die gelaserten Proben verlieren aufgrund des Korrosionsprozesses weitere 50%, d.h. 0,35 Atom% Cu. Die Ionenabgabe bei den gelöteten Proben ergibt wieder den höchsten Messwert. Im Vergleich zur unbehandelten Kategorie verlieren diese die doppelte Anzahl an Ionen wie die lasergefügten Proben.

Trotz des geringen Cu-Anteils in der Legierung wird bei Orplid Keramik 4 schon im unbehandelten Zustand ein größerer Teil der Ionen aus dem Legierungsgefüge herausgelöst (0,34 Atom%). Durch das Laserschweißen vervierfachen sich die Messdaten in Bezug auf den unbehandelten Zustand und liegen bei 1,24 Atom%.

Für das Löten ergibt sich auch dieses Mal mit 2,35 Atom% der höchste Wert. Er steigert sich im Vergleich zum Laserschweißen um den Faktor 1,9.

Zn ist mit 1,5 Massen% ein kleiner Legierungsbestandteil von Orplid H. Im Lot ist Zn mit 8 Massen% vertreten. Orplid H hat im unbehandelten Zustand den geringsten Zn-Verlust mit 0,0014 Atom% zu verzeichnen. Die Werte beim Laserfügen erhöhen sich um den Faktor 3 auf 0,00421 Atom%, beim Lötten kommt es zu einer Steigerung um das 7,5-fache auf 0,03 Atom%.

Orplid H und Orplid Keramik 4 zeigen in Bezug auf das Kupfer abweichende Tendenzen verglichen mit den anderen Messdaten der NEM-Legierungen bzw. des Zn bei Orplid H. Es treten keine großen Unterschiede bei den einzelnen Behandlungsformen auf. Bereits im unbehandelten Zustand verursacht der Kunstspeichel eine ziemlich starke Ionenabgabe. Die Steigerungsrate ist häufig nie größer als das 4-fache.

Bei den anderen Legierungsarten bewegen sich die Werte der Kategorien „Unbehandelt“ und „Laserfügen“ in meistens niedrigen Bereichen. Nur in wenigen Ausnahmefällen (z.B. bei Orplid Keramik 4) werden, nachdem die mit dem Laser bearbeiteten Proben im Korrosionsmedium gelagert wurden, größere Ionenmengen aus dem Metallgefüge herausgelöst. Erst bei den gelöteten Formen der Legierungen kommt es zu einem sprunghaften Anstieg der Messdaten. In all diesen Speichelproben der unterschiedlichen Metalle werden die meisten Ionen gefunden.

V. Diskussion

Im folgenden Kapitel wird erörtert, welchen Einfluss die verschiedenen Verarbeitungsmethoden (Unbehandelt, Laserfügen und Löten) auf das Korrosionsverhalten der verschiedenen Dentallegierungen haben. Die Auswertung und Charakterisierung der Ergebnisse wird zeigen, ob es zu einer Bestätigung der aufgestellten Hypothesen kommt. Zuvor wird in der Methodenkritik eine Fehleranalyse durchgeführt und anschließend ein Vergleich mit ähnlichen Studien vorgenommen, um die Ergebnisse objektiver bewerten zu können. Darüber hinaus soll diskutiert werden, welche Bedeutung diese Resultate der einzelnen Verarbeitungsmethoden und Legierungen für den täglichen Einsatz in der Zahnmedizin haben.

1. Methoden- und Fehlerdiskussion

1.1 Gravimetrie, AAS und ICP

Die Gravimetrie ist ein bewährtes Verfahren, durch das eine quantitative Aussage über einen Gewichtsverlust, der z.B. durch Korrosion entstanden ist, gewonnen werden kann. Jedoch gibt diese Messmethode nur Aufschluss über den absoluten Massenverlust. Legierungen besitzen, aufgrund ihrer unterschiedlichen Elementzusammensetzung, ein unterschiedliches Eigengewicht. Für einen Vergleich von verschiedenen Metallen sind deshalb diese Messungen alleine nicht aussagekräftig. Es müssen weitere Berechnungen vorgenommen werden, um das jeweilige Atomgewicht der einzelnen Elemente mit einzubeziehen. Erst wenn der prozentuale Massenverlust der Prüfobjekte ermittelt ist, kann eine endgültige Auswertung geschehen.

Bei der Durchführung der Gravimetrieuntersuchung können bereits Messfehler auftreten, da es sich bei der verwendeten Waage um ein sehr sensibles Gerät handelt. Obwohl die Untersuchungen in der Regel reproduzierbar sind, können schon leichte Staubverschmutzungen ausreichen, um die Werte zu verfälschen. Mittels Gravimetrie lässt sich jedoch nicht feststellen, welche Ionen aus dem Metallverband

herausgelöst werden. Für eine exaktere Aussage wird die Kunstspeichelanalyse mittels AAS (bzw. ICP) genutzt. Obwohl AAS und ICP präzise Ergebnisse liefern und ein weites Analysespektrum für Elemente besitzen, können sich einige Eigenschaften problematisch und eventuell fehlerhaft auf die Messwerte auswirken.

Da das Korrosionsmedium keine wässrige Lösung sondern Kunstspeichel ist, können dessen Bestandteile, wie z.B. Natriumchlorid (das mit 0,4g/l im verwendeten Kunstspeichel enthalten ist), mit einigen der zu untersuchenden Elementen in Wechselwirkung treten. Es entstehen spektrale Störungen, aber auch Verteilungsinterferenzen, die die Reproduzierbarkeit herabsetzen können. Bei den spektralen Interferenzen handelt es sich um variierende Störungen durch Strahlungsstreuung, hervorgerufen durch eine Primärstrahlung, die von den Molekülbanden verdampfender Begleit- und deren Zersetzungsprodukte absorbiert wird. Die Resonanzlinien überlappen sich direkt. (Guillaum 1966; Massmann 1976) Die Verteilungsinterferenz beruht auf einer Umverteilung der Probe innerhalb der Flamme, d.h. es ändert sich die Strömungsrate und -richtung, sowie das Volumen des Gasgemisches. Aufgrund der plötzlichen Erhitzung in der Flamme expandieren die Teilchen, werden horizontal und vertikal in den Randzonenbereich ausgelenkt und treten somit, da sie nun größer als die NaCl-Partikel sind, aus dem Lichtstrahl aus. Dieser Effekt tritt vor allem bei sehr hohen Salzkonzentrationen auf. (L'Vov 1970)

Manche Elemente, wie z.B. Molybdän, Wolfram, etc., besitzen einen sehr hohen Schmelzpunkt sowie die ausgeprägte Neigung, thermisch stabile Carbide zu bilden. Die Empfindlichkeit der AAS wird dadurch deutlich herabgesetzt. Dieses Phänomen ist stark abhängig von dem verwendeten Medium, wobei NaCl wieder eine große Rolle spielt. NaCl entzieht der Flamme Wärme. Es ist deshalb notwendig, eine hohe Brenneinstellung zu wählen, um das Salz zersetzen zu können. Daraus resultiert eine Verzögerung der Atomisierung des Molybdäns, d.h. das Extinktionsmaximum tritt zeitlich versetzt auf. (Striezel 1991)

Sowohl bei der AAS und dem ICP können Fehler auftreten, wenn die entsprechenden Lagerungszeiten der zu untersuchenden Medien nicht beachtet werden. Insbesondere bei den Edelmetallen wie z.B. Au kann es zu einer Adsorption an den Gefäßwänden kommen. Die Analyse der Elemente, wie Ni, Cr und Co, verläuft relativ störungsfrei. Sie sind über mehrere Wochen lagerfähig, ohne dass es zu messbaren Verlusten durch Adsorption kommt. (Striezel 1991)

Kritisch ist die Bearbeitungsweise von den Legierungen zu beurteilen. Fehlerhafte Vorversuche könnten dazu führen, dass die Laserparameter falsch gewählt werden, wie z.B. eine zu große Pulshöhe, eine zu lange Pulsdauer oder ein zu großer Fokusbereich. Die fehlerhafte Laserintensität bewirkt eine zu hohe Wärmezufuhr. Die Aufschmelzzone wird zu intensiv bestrahlt, so dass ein grobkörniges Gefüge entsteht, welches nun anfälliger auf das Korrosionsmedium reagiert. Aufgrund einer intensiv betriebenen vorangegangenen Testreihe und der Einbeziehung der Studie von Trautmann (Trautmann 2000) kann diese Fehlerquelle weitestgehend ausgeräumt werden.

Die Ausführung der verschiedenen Fügeverfahren lässt weitere Fehlermöglichkeiten zu. Obwohl die Erhitzung der lasergefügten Areale nur punktförmig ist, werden die betroffenen Bezirke aufgeschmolzen. An den Nahtstellen findet keine ausreichende Verschmelzung statt und Luftblasen werden eingeschlossen. Es bilden sich Lunker; minder resistente Zonen sind entstanden. Dieses Belüftungselement begünstigt dann ein Auflösen des Metalls. Beim Löten ist dieses Phänomen verstärkt, da das gesamte Werkstück erhitzt wird. Zusätzlich kann auch eine nicht ausreichende Benetzung der Legierungsoberfläche durch das Lot zur Lunkerbildung beitragen. Einschränkend ist jedoch zu sagen, dass keine Lunkeranalyse durchgeführt wurde. Es handelt sich lediglich um eine spekulative Fehleranalyse.

Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse besser festlegen zu können, ist es wichtig, eine ausreichende Stichprobenzahl pro Legierung und Kategorie (hier jeweils sieben Proben) zu wählen. In der Kategorie „Unbehandelt“ lagen 82-76% der Messdaten in den entsprechenden Intervallen der Standardabweichungen. Die Fehlerbreite der Kategorie „Laserschweißen“ war geringer. Hier lagen 95-85% der Messdaten innerhalb der Standardabweichung. Beim „Löten“ variierte die Messdatenstreuung innerhalb der Kategorie. Bei Orplid H und REM CS lagen 96% der Werte im Abstand der Standardabweichung, bei Orplid Keramik 4 und REM 2000 nur 75%. Trotz der kleinen Stichprobenzahl haben die Werte eine geringe Streuung, d.h. es treten keine starken Abweichungen bei der Durchführung der Messungen auf.

Nachteilig kann sich auch das gemeinsame Einbetten der gesamten Proben einer Kategorie in einen Kunststoffblock auf das Endergebnis auswirken. Würden die Probenplättchen zusätzlich einzeln in Kunststoff eingebettet und in separaten Korrosionsmedien gelagert werden, wäre die Korrosion für jeden cm^2 Legierung besser zu beurteilen und Schwankungen innerhalb der einzelnen Kategorien leichter zu erkennen. Treten z.B. Verarbeitungsfehler während des Lötens oder Laserfügens bei bestimmten Plättchen auf, so dass nur diese im Verhältnis zu den

Vergleichsproben stärker korrodieren, könnten diese statistisch besser erfasst werden. „Ausreißer“ sind leichter zu lokalisieren und können in Zusammenhang mit dem Gesamtergebnis bewertet werden. Gleichzeitig wäre aber die Temperaturkontrolle des Versuches erschwert. In dieser Studie ist nur der Absolutwert erkennbar. Ob die Korrosion gleichmäßig auf alle Proben verteilt ist oder ob einzelne Werkstücke die Hauptursache sind, bleibt offen. Es kann nur eine Tendenz angegeben werden.

1.2 In-vitro-Untersuchungen

Im Labor durchgeführte Untersuchungen sollen die Bedingungen, die in der Natur vorherrschen, simulieren. Dieses gilt auch für die Korrosionsversuche mit Dentallegierungen. Allerdings gibt es einen gravierenden Unterschied zwischen In-vitro- und In-vivo-Tests: In-vitro-Tests werden unter definierten und reproduzierbaren Verhältnissen durchgeführt, d.h. es liegen unphysiologische Bedingungen vor. Die Biokorrosion, die in der Mundhöhle stattfindet, ist jedoch von verschiedenen Faktoren abhängig. Durch die Nahrungsaufnahme wechselt ständig der pH-Wert des Mundmilieus, die Mundhygiene der einzelnen Patienten wird unterschiedlich intensiv betrieben, die Speichelmenge und seine Zusammensetzung variiert von Mensch zu Mensch, ebenso wie die Akkumulation von Plaques. Die natürlichen Parameter werden also nicht mit berücksichtigt. Durch das Essen z.B. sinkt der pH-Wert im Mund. Dieses hat zur Folge, dass der niedrige pH-Wert, bedingt durch eine hohe H^+ Konzentration, eine Säurekorrosion begünstigt. Wird nun die Nahrungsaufnahme für eine gewisse Zeit eingestellt, kann das saure Milieu abgepuffert werden und neutrale Werte erreichen. Die Korrosion schwächt sich ab. (Striezel 1991) Demnach variiert der Massenverlust in Abhängigkeit von den pH-Wert Schwankungen.

Verschiedene Studien haben herausgefunden, dass die größten Massenverluste, hervorgerufen durch Korrosion, in den ersten 7–10 Tagen auftreten. Anschließend kommt es zu Selbstpassivierungsprozessen, die das Herauslösen von Ionen aus dem Metallverband verlangsamen. (Geis-Gerstorfer 1986, 1989; Päßler 1998; Schwickerath 2000) Die Korrosionsvorgänge im natürlichen Mundmilieu unterscheiden sich jedoch von den oben genannten Studien. Obwohl sich eine Selbstpassivierungsschicht auf der Legierung bildet und sich pro Zeiteinheit weniger Ionen ablösen, steht die Korrosion nicht still.

Zusätzlich findet ein mechanischer Abrieb der Legierungsoberfläche inklusive der Passivierungsschicht, z.B. durch die Nahrungszerkleinerung oder Bruxismus, statt. Der Patient ist demnach den Korrosionsprodukten kontinuierlich ausgesetzt, d.h. je länger er mit dem Reiz konfrontiert wird, desto größer ist das Risiko sensibel auf den entsprechenden Legierungsbestandteil zu reagieren.

Das bedeutet für die In-vitro-Studie, dass die ermittelten Ergebnisse nur Näherungswerte sein können. Sie zeigen aber eine Tendenz an und können somit auf mögliche Korrosionspotentiale in der Mundhöhle hindeuten. Die orale Biokorrosion hängt von vielen individuellen Faktoren und unterschiedlichen chemischen Prozessen ab. Die Aussagekraft der In-vitro-Studie ist deshalb in Bezug auf den realen Ablauf im biologischen Milieu sehr begrenzt.

2. Vergleich mit ähnlichen Studien

Päßler (1998) z.B. beschäftigte sich mit der Korrosion von unbehandelten Legierungen, die mittels Gravimetrie gemessen und ausgewertet wurden. Er untersuchte eine Vielzahl von NEM- (REM CS, REM CD) und Goldbasis-Legierungen (Wiron 88, Bond-on 4 etc.). (Päßler 1998) Ein direkter Vergleich der Korrosionsergebnisse lässt sich bei REM CS herstellen. Nach 7 Tagen Kunstspeicheleinwirkung erhielt REM CS einen Messwert von $0,375\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Dieser Wert liegt weit unter dem in dieser Versuchsreihe gemessenen Ergebnis von $7,1\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Eine mit der CoCr-Legierung REM 2000 vergleichbare Legierung ist das REM CD (Co 63,8%, Cr 29,1%, Mo 4,7%, Si 1,5%, Fe, Mn). Auch in diesem Fall zeigt sich ein deutlich niedriger Wert von $0,3\mu\text{g}/\text{cm}^2$ als bei REM 2000 von $5,8\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Weitere bei Päßler (1998) untersuchte NiCr- und CoCr- Legierungen schnitten deutlich schlechter ab. Supranium (Ni 61,0%, Cr 21,5%, Mo 9,0%, Co 2,0%, Fe 1,5%, Si, Mn), Wiron 88 (Ni 61,2%, Cr 24,5%, Mo 10,4%, Fe 1,6%, Si 1,5%, Co, Ce, B) und Bondiloy (Co 65%, Cr 28,4%, Mo 5,0%, Fe, Mn, Si) verloren bereits nach 7 Tagen Kunstspeicheleinwirkung zwischen $25\mu\text{g}/\text{cm}^2$ und $31\mu\text{g}/\text{cm}^2$. (Päßler 1998)

Für die starken Unterschiede bei den Untersuchungen sind folgende Faktoren verantwortlich: Das Korrosionsverhalten von Dentallegierungen ist zum einen abhängig von der atomaren Zusammensetzung der Legierung. Der Co- und Ni-Gehalt variiert bei den verglichenen

Legierungen, aber auch die korrosionshemmenden Nebenbestandteile wie Cr und Mo sind in unterschiedlichen Mengen vorhanden. Bestätigt werden kann, dass Legierungen mit einem erhöhten Massenanteil von Cr eine geringere Korrosion aufweisen, da die Selbstpassivierung der Legierung einer Korrosion entgegen wirkt. Bei REM CD z.B. liegt der Cr-Anteil bei 29,1 Atom%, bei REM 2000 hingegen nur bei 25 Atom%. Der geringere Massenverlust von REM CD ist daher eine logische Konsequenz der chemischen Grundlage. Auch Mo kann eine wichtige Rolle bei Korrosionsprozessen spielen. Bondiloy enthält zwar 28,4% Cr, korrodiert aber trotzdem ziemlich stark. Allerdings beträgt der Gehalt an Mo nur 5% im Gegensatz zu REM CS mit 11% und REM 2000 mit 7%. Daraus lässt sich schließen, dass die Anwesenheit von Cr und Mo mitentscheidet, wie stark eine Legierung korrodiert. Zum anderen wurden verschiedene Verfahrenstechniken angewandt, bzw. unterschiedliche Messinstrumente verwendet. Die äußeren Rahmenbedingungen sind somit nicht identisch. Weiterhin wäre eine ungleiche Bearbeitung der Werkstücke, wie z.B. eine unterschiedliche Politur denkbar. Eine rauhere Oberfläche vergrößert die Angriffsfläche für den Kunstspeichel und kann eine Korrosion begünstigen. Ionen ließen sich leichter aus dem Gitterverband herauslösen. Eine zusätzliche Ursache für die geringere Ionenabgabe von REM CS und REM CD bei Päßler im Vergleich zu REM CS und REM 2000 in dieser Studie könnte das Auftragen einer kristallkeimhaltigen Emulsion sein. Das Metallgefüge wird feinkörniger, so dass sich die mechanische Festigkeit verbessert. (Päßler 1998)

Obwohl die Messdaten der beiden Studien stark differieren, lässt sich tendenziell eine Gemeinsamkeit feststellen: Die CoCr-Legierung weist jeweils eine geringere Ionenabgabe auf als die NiCr-Legierung.

Fa. Hafner (2002) führte mit den beiden hochgoldhaltigen Legierungen Orplid H und Orplid Keramik 4 einen statischen Immersionstest nach EN ISO 1562 durch. Dieses ist eine Untersuchungsmethode, die „die Löslichkeit eines Prüfkörpers in einem Bad unterschiedlicher Zusammensetzung (Elektrolytlösungen oder künstlicher Speichel) und unterschiedlichen pH's innerhalb einer vorgegebenen Zeitspanne bestimmt. Als Maß der Löslichkeit gelten der Massenverlust der Probe oder die Menge freigesetzter Ionen in das Inkubationsmedium. Nach der Norm E DIN 13927 dürfen aus einer Probe nur $< 100 \mu\text{g Ionen} / \text{cm}^2 / \text{Oberfläche}$ in 7 Tagen gelöst werden.“ Dieser Wert gilt als Richtwert. Der ermittelte Gewichtsverlust für Orplid H liegt bei $1,13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ und für Orplid Keramik 4 bei $1,80 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. (Fa. Hafner 2002, Reisert 2002)

Im Vergleich zu Untersuchungen von Hafner wurden in dieser Studie wesentlich höhere Werte gemessen. Bei Orplid H kommt es zu einer Steigerung um den Faktor 9 ($10\mu\text{g}/\text{cm}^2$), bei Orplid Keramik 4 steigert sich der Gewichtsverlust um das 5-fache ($9\mu\text{g}/\text{cm}^2$). Obwohl beide Legierungen ein sehr geringes Korrosionspotential aufweisen, zeigt sich bei der Untersuchung von Hafner, dass Orplid H in Gegenwart eines Korrosionsmediums beständiger ist als Orplid Keramik 4, d.h. es werden weniger Ionen aus dem Metallverband herausgelöst. Das hier vorliegende Versuchsergebnis ist umgekehrt. Im Vergleich zum Immersionstest reagiert Orplid Keramik 4 in diesem Fall korrosionsunempfindlicher auf die Kunstspeicheleinwirkungen. Es verliert $1\mu\text{g}/\text{cm}^2$ weniger Masse als Orplid H. Die Ursache für die Differenzen kann auch hier an ein unterschiedlicher Versuchsaufbau liegen, da geringe Abweichungen z.B. im pH-Bereich andere Werte hervorrufen können. Der pH-Wert hat Einfluss auf das Normalpotential der Metalle. Je niedriger der pH-Wert, desto negativer wird das Potential (gemäß der Spannungsreihe der Metalle). Das Metall kann nun leichter oxidiert werden. Umgekehrt können sich Nichtedelmetalle bei einem sehr hohen pH-Wert sogar wie Edelmetalle verhalten. Protonen haben keine Möglichkeit Metalle mit positivem Standardpotential zu oxidieren. (Striezel 1991)

Päßler (1998) untersuchte ebenfalls hochgoldhaltige Legierungen, wie z.B. Degudent U (Au 77,3%, Pd 8,9%, Pt 9,8%, sonstige Ir, Re, Fe) und Rx IV (Au 68,0%, Pd 6,0%, Cu 6,0%, Ag 12,0%, Zn 3,0%), welche ebenfalls einen geringen Massenverlust aufzeigen: Degudent U ($0,03\mu\text{g}/\text{cm}^2$) und Rx IV ($1,0\mu\text{g}/\text{cm}^2$). (Päßler 1998) Die Vergleichswerte von Orplid H und Orplid Keramik 4 weisen höhere Korrosionswerte auf. Auch in diesem Fall variieren die Elementzusammensetzungen stark. Der Edelmetall-Gehalt (Au-Pt-Pd) von Degudent U und Orplid Keramik 4 ist bis auf einen Unterschied der Massenprocente von 1,3% zugunsten von Degudent U, miteinander vergleichbar. Bei Orplid Keramik 4 ist jedoch zu bemerken, dass mehr NEM-Elemente beigefügt wurden. Neben den gleich verwendeten Elementen Ir und Fe treten zusätzlich noch Ag, Cu, In, Sn, Zn, Ga, Ru, Ta auf.

Die chemische Zusammensetzung in Bezug auf den EM-Gehalt unterscheidet sich bei Orplid H und Rx IV nur geringfügig, wobei der von Orplid H leicht erhöht ist. Allerdings sind die Ag- und Cu-Anteile bei Rx IV vermindert, Zn ist erhöht. Die Nichtedelmetalle bestimmen die Korrosion.

Da bekannterweise die Festigkeit und Dauerhaftigkeit von gelöteten Werkstoffen stark von dem Korrosionsverhalten abhängt, untersuchte Wirz (1991) die Korrosionsanfälligkeit von Kobalt- und Nickelbasis-Legierungen und deren artgleichen Lötverbindungen.

Nachdem die Proben in unterschiedlich aggressiven Elektrolyten (10% FeCl_3 -Lösung, 0,9% NaCl -Lösung, synthetischer Speichel) für 100 Tage gelagert und mittels AAS analysiert wurden, stellte sich heraus, dass die Nickelbasis-Legierung eine deutlich höhere Korrosion erreichte als die Kobalt-Legierung. (Wirz 1991) In Bezug auf die vorliegende Arbeit tendieren beide Studien in eine gemeinsame Richtung. Die Nickelbasis-Legierung korrodiert in allen Fällen stärker als die Kobaltlegierung, unabhängig von der Einwirkungsdauer und dem Lösungsmedium. Allerdings war der Unterschied nicht sehr gravierend. Bei Wirz war die Ni-Legierung 10mal korrosionsanfälliger als die Co-Legierung (Wirz 1991); der Gewichtsverlust bei REM CS im Vergleich zu REM 2000 hingegen vergrößerte sich nur um das 2-fache. Eine erklärende Vermutung, abgesehen von einem abweichenden Versuchsaufbau (z.B. Lagerungszeit, Elektrolytlösung), könnte sein, dass das Lot bei REM 2000 die Oberfläche nicht richtig benetzt hat und ein inhomogenes Gefüge, mit eventuellen Luftporen (Lunker), entstanden ist. Bei Wirz wurde zusätzlich zur Kontrolle neben der AAS-Analyse ein Schlibbild der Lötung angefertigt, das eine homogene Struktur mit sehr guter Diffusion an den Phasengrenzen bei der Co-Legierung darstellte.

Nach einer Studie von Buch und Striezel (1996) wurden unbehandelte und lasergefügte CoCr- und NiCr-Legierungen durch das Korrosionsverhalten der Legierungshauptbestandteile Co bzw. Ni bestimmt, wobei die Messdaten der unbehandelten und lasergefügten Prüfkörper keine bemerkenswerten Unterschiede aufwiesen. Alleine die Lotproben verzeichneten eine bis zu 100-fach höheren Massenverlust. (Buch 1996) Bei den gelöteten Edelmetall-Legierungen wurden erhöhte Werte um das 10- bis 100-fache gemessen. Diese Messdaten bezogen sich auf die Nebenbestandteile Ni und Zn, welche vermehrt in Lösung gingen. (Buch 1996) Die hohen Ionenabgaben beim Löten lassen sich darauf zurückführen, dass artfremde Lote verwendet wurden. Insgesamt bestätigt sich auch hier die Tendenz, dass ungefügte und lasergefügte Legierungen ein geringes Korrosionsrisiko besitzen, gelötete hingegen haben ein großes Korrosionspotenzial. Dass die Werte für die Lötungen in dieser Studie nicht extrem ausfallen (Steigerung um maximal das 32-fache), liegt daran, dass artgleiche Lote benutzt wurden. Bei artfremden Loten kommt es, aufgrund unterschiedlicher elektrochemischer Potentiale, zu einer Kontaktkorrosion zwischen Lot und Grundlegierung. (Lenz 2002) Daraus lässt sich schlussfolgern, dass es wichtig ist, das Lot auf die zu löttende Legierung abzustimmen, um das Korrosionsrisiko so klein wie möglich zu halten. Auch bei Einhaltung dieser Vorschrift ist die Ionenabgabe im Vergleich zum Laserschweißen immer noch stark gesteigert.

Auch Geis-Gerstorfer (1986) schließt sich dem Tenor der voran gegangenen Studien an. Bei verschiedenen NiCr-Legierungen fiel ein sehr hoher Ni Verlust auf. Die Werte von Cr, Fe, Be, Mo lagen in einem 10- bis 100-fach niedrigeren Bereich im Vergleich zu Ni. Die getesteten CoCr-Legierungen wie z.B. Wirobond zeigten eine besonders gute Korrosionsbeständigkeit. Selbst Co wurde nur in geringem Maße aus dem Metallverband herausgelöst und bewegte sich im Bereich von Cr und Mn bei weniger als $0,5\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Unbehandelte CoCr-Legierungen besitzen ein ähnlich gutes Korrosionsverhalten wie Edelmetalle. (Geis-Gerstorfer 1986)

Eine aktuellere Studie von al-Hiyasat (al-Hiyasat 2002) untersuchte die Ionenabgabe bei hochgoldhaltigen, CoCr- und NiCr-Legierungen. Die geringste Ionenmenge wurde bei der hochgoldhaltigen Legierung herausgelöst. Lediglich Zn konnte nach der Lagerungszeit im destillierten Wasser (dem Korrosionsmedium) nachgewiesen werden. REM CS zeigte ähnlich gute Werte wie die hochgoldhaltige Legierung. Nur die CoCr-Legierung Wirobond C hatte signifikant höhere Korrosionsdaten, ebenso die Cu-haltige Legierung. Insgesamt lassen sich viele Parallelen ziehen. EM und NEM haben vergleichbare Korrosionswerte, wobei die unedlen Bestandteile wie Zn, Cu etc. im Korrosionsmedium nachgewiesen werden konnten. Cr und Mo wirken einer Auflösung entgegen.

Eine weitere Gemeinsamkeit ist mit der Untersuchung von Rincic (2003) zu erkennen. Obwohl er mehrere Korrosionsmedien mit unterschiedlichen pH-Werten verwendete und die Einwirkzeit bis zu 30 Tagen betrug, konnte mittels ICP nachgewiesen werden, dass sich vornehmlich Co, Cr, Zn und Ni im Medium befanden. Die Menge der gemessenen Ionen war natürlich abhängig von der Lösung und der Zeitdauer, d.h. je niedriger der pH-Wert und je länger die Lagerungszeit war, um so höher waren die Messergebnisse. (Rincic 2003)

Als Quintessenz lässt sich herausstellen, dass die Ergebnisse dieser Korrosionsuntersuchung mit den Angaben in der Literatur vergleichbar sind. Zwar differieren die Werte der einzelnen Studien, eine gemeinsame Tendenz kristallisiert sich jedoch heraus. Typischerweise sind die Nichtedelmetallzusätze der Edelmetall-Legierung, sowie die Hauptbestandteile der NEM-Legierungen mengenmäßig für die Korrosion verantwortlich.

3. Diskussion der Ergebnisse der Gravimetrie

Bei der Begutachtung der Ergebnisse lässt sich eine eindeutige Richtung feststellen. Der geringste Massenverlust tritt bei den unbehandelten Legierungen auf. Bei den Proben des Laserschweißens sind die Korrosionswerte minimal erhöht. Bei den gelöteten Legierungen kommt es zu einem sprunghaften Anstieg der Gewichtsabnahme. Wird die reine Legierung betrachtet, die nach Vorschrift gegossen und anschließend poliert wurde, so ist die Ionenabscheidung gering. Es treten keine großen Unterschiede in Bezug auf die Legierungsart (EM - NEM) auf. Absolut gesehen scheinen die beiden unedlen Legierungen REM 2000 und REM CS eine minimal bessere Korrosionsresistenz zu besitzen als die edlen Legierungen. Um aber einen direkten Vergleich durchführen zu können, ist es wichtig, das Atomgewicht der einzelnen Elemente mit einzubeziehen. Die hochgoldhaltigen Legierungen besitzen aufgrund ihrer Elementzusammensetzung im Gegensatz zu den NEM-Legierungen eine insgesamt höhere relative Atommasse. Das Ergebnis relativiert sich somit:

Der Korridor der prozentualen Korrosionsrate bewegt sich zwischen 0,00061% (Orplid Keramik 4) und 0,0012% (REM CS), wobei nun eine leichte Tendenz zugunsten der beiden EM-Legierungen zu erkennen ist. Die Korrosion von Orplid H und Orplid Keramik 4 ist minimal geringer. Der zunächst angenommene Schluss, NEM-Legierungen seien geringfügig korrosionsresistenter, kehrt sich unter Einbeziehung des Atomgewichtes um. Anhand dieser Ergebnisse lässt sich schlussfolgern, dass alle hier verwendeten Legierungen in ihrem Grundzustand biokompatibel sind, d.h. es treten kaum Wechselwirkungen zwischen Metallgefüge und Korrosionsmedium auf, unabhängig von der Legierungsart.

Der durch das Laserschweißen bedingte Massenverlust zeigt nicht dieselbe Kontinuität wie der Gewichtsverlust der unbehandelten Proben. Zwar ist die Korrosionsrate durch den Laserprozess erhöht, jedoch ist sie unabhängig vom Legierungstyp. Sowohl die hochgoldhaltige Legierung Orplid H mit 0,0013 Massen% als auch die NiCr-Legierung REM CS mit 0,0022 Massen% verlieren weniger Masse. Im Vergleich zum Ausgangszustand allerdings verdoppelt sich der Korrosionsabtrag bei beiden Versuchsgruppen. Orplid Keramik 4 und REM 2000 wurden mehr durch die Einwirkung des Lasers beeinflusst, und erhöhten ihre Ionenabgabe um ein Vielfaches. REM 2000 mit 0,0073% bildet gegenüber Orplid Keramik 4 mit 0,0049% den höchsten Wert. Beide Legierungen steigerten ihren Massenverlust um den Faktor 8. Trotz der verstärkten Gewichtsabnahme scheint der Laserprozess nur einen geringen Einfluss auf die Korrosionsanfälligkeit der unterschiedlichen

Legierungen zu haben. Dieses verdeutlicht sich in der geringen Erhöhung der abgeschiedenen Ionen. Die Werte bewegen sich auf einem leicht gesteigerten Niveau im Vergleich zu den unbehandelten Legierungen. Verwunderlich ist die anscheinend zufällige Verteilung des Gewichtsverlustes bei den unterschiedlichen Legierungsarten. Eine Abgrenzung zwischen EM und NEM ist nicht möglich.

Es stellt sich nun die Frage, welche Faktoren dafür verantwortlich sind, dass die Werte für REM 2000 und Orplid Keramik 4 aus dem Rahmen fallen. Dieses soll im zweiten Teil der Kunstspeichelanalyse mittels AAS bzw. ICP genauer beleuchtet werden.

Die Versuchsreihe mit den gelöteten Probekörpern zeigt eindeutig, dass aufgrund der Lötung ein erhöhtes Korrosionspotential entsteht. Es treten mit Abstand die höchsten Messwerte auf. Zusätzlich besteht eine Abhängigkeit zwischen Legierungsart und Gewichtsverlust. EM und NEM können eindeutig voneinander getrennt werden, d.h. den beiden NEM-Legierungen werden die höheren Korrosionswerte, den EM-Legierungen die geringeren Massenverluste zugeordnet. Bei den Messungen erreicht REM CS einen Spitzenwert von $148,6\mu\text{g}/\text{cm}^2$ absolut (Steigerungsrate im Vergleich zum unbehandelten Zustand: 20,9-fach). Diesem folgt REM 2000 mit $101,4\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Vom unbehandelten Werkstück ausgehend, ist dies eine Steigerung um das 17,4-fache. Zum Vergleich liegen die Korrosionsraten bei Orplid H bei $81,4\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (Steigerungsfaktor 8) und bei Orplid Keramik 4 bei $97,1\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (Steigerungsfaktor 11). Die Diskrepanz zwischen EM und NEM wird bei der Betrachtung des relativen Massenverlustes noch deutlicher. Bei der absoluten Gewichtsabnahme ist der Unterschied nicht gravierend – der Wert von REM CS ist nur 1,8-fach größer als der von Orplid H. Die prozentualen Korrosionsergebnisse aber zeigen, dass REM CS mit einem Wert von 0,0245% fast die 5-fache relative Masse im Vergleich zu Orplid H (kleinster Wert) mit 0,0058% verliert.

3.1 1. Hypothese

Ungefügte Prüfkörper weisen geringere Korrosionszeichen auf als die lasergefügten Proben. Die gelöteten Legierungen zeigen die höchsten Korrosionsraten.

Die reinen, gegossenen Legierungen zeigen die geringsten Korrosionsanzeichen, gefolgt von den lasergefügten Proben. Die gelöteten Probekörper korrodieren mit Abstand am stärksten. Ursache für diese großen Korrosionsunterschiede beim Löten ist die zusätzliche Verwendung einer zweiten Legierung, dem Lot. Es ist in seiner Zusammensetzung zwar auf das zu lötenden Metall abgestimmt, weist aber Modifikationen auf, um bestimmte Kriterien erfüllen zu können, wie z.B. niedrigerer Schmelzpunkt als die Grundlegierung, gute Fließ- und Benetzungseigenschaften etc.. In der Regel werden unedle Elemente hinzulegiert, um diese Eigenschaften erfüllen zu können. Somit treten zwei unterschiedliche Legierungen in Kontakt, die zwei unterschiedliche elektrochemische Potentiale aufweisen. Diese sind über das Mundmilieu als Ionenleiter miteinander elektrisch verbunden - ein galvanisches Element entsteht. Der Ionenfluss bewegt sich von der Anode, dem unedleren Lot, zur Kathode, der edleren Gusslegierung. An der Anode findet eine Oxidation statt, d.h. „an der Grenzfläche Lot/Mundmilieu gehen elektrochemisch angreifbare Elemente aus der Lotlegierung in Lösung. Die freigesetzten Elektronen fließen im Metallverbund zur edleren Gußlegierung ab und können an der Grenzfläche zum Elektrolyten (Mundmilieu) gelöste Metallionen entladen (kathodische Reaktion = Reduktion).“ (Lenz 2002) Aufgrund der Spannungsreihe der Elemente können Elemente mit positivem Normalpotential solche mit negativerem Normalpotential oxidieren. Sauerstoff besitzt das positivste Potential aller aufgeführten Elemente, der somit die Haupttriebkraft für die Korrosion darstellt. (Striezal 1991) Hingegen wird beim Laserschweißen kein weiteres Zulegmaterial benötigt und somit ein Hinzufügen von unedlen Bestandteilen vermieden. Potentialdifferenzen, hervorgerufen durch zwei unterschiedlichen Legierungen und die damit verbundene Entstehung eines galvanischen Elementes, sind somit ausgeschlossen. Dieses erklärt auch die nur wenig differierenden Werte des Massenverlustes im Vergleich zu den unbehandelten Proben.

Ein weiteres Kriterium für die geringere Korrosionsbeständigkeit der Legierung nach dem Löten kann die komplette Erwärmung des Werkstücks sein. Um eine vollständige Benetzung der gesamten Legierungsoberfläche zu erreichen, muss das gesamte Metall erhitzt werden. Aufgrund der großflächigen Wärmezufuhr durch die Flamme kann eine Veränderung des dendritischen Metallgefüges eintreten – heterogene, grobkörnige Gefüge sind die Folge.

Der Zusammenhalt des Ionenverbundes wird herabgesetzt und ein Herauslösen der einzelnen Ionen erleichtert. Im Gegensatz dazu werden beim Laserschweißen immer nur punktförmige Areale des Metalls aufgeschmolzen. Nicht das gesamte Ionengefüge wird durcheinander gebracht, sondern eben nur bestimmte kleine Bezirke. Die Chance, dass Porositäten bzw. Lunker entstehen, ist dabei minimiert und die Bildung eines feinkörnigen Gefüges ist verbessert.

Ein weiterer Vorteil des Laserschweißens liegt in der kurzen Schmelz- und Erstarrungszeit der bestrahlten Legierungsareale. Folglich bildet sich ein feinkörniges Gefüge, welches eine stabile Ionenbindung darstellt.

Problematisch wirkt sich beim Löten die vollständige Benetzung der Oberfläche der Grundlegierung durch das Lot aus. Dieses funktioniert z.B. dann nicht, wenn die Löttemperatur zu niedrig war, so dass das Lot nicht die richtigen Fließeigenschaften erhält und somit nicht vollständig in die Legierungsoberfläche hinein diffundiert. Es kommt zu Lufteinschlüssen (Lunker). Gerade diese Anteile sind prädestiniert für Korrosionsvorgänge, da ein unterschiedlicher O_2 -Gehalt zwischen Lunkerinnenseite und der Metalloberfläche an der Grenze zur Mundhöhle vorherrscht. Hierbei kommt es zu einem Elektronensog zwischen dem O_2 -reichen Milieu der Mundhöhle und dem O_2 -armen Milieu des Lunkers kommt. Die Metalloberfläche der Lunkerinnenseite wird oxidiert – das Metall löst sich auf. (Striezel 1991) Aufgrund der vorangegangenen Analyse lässt sich nun die erste Hypothese verifizieren.

3.2 2. Hypothese

EM-Legierungen sind in den Kategorien „Laserfügen und Löten“ korrosionsresistenter als die NEM-Legierungen.

In der Regel besitzen die EM-Legierungen ein besseres Korrosionsverhalten als die NEM-Legierungen. Allerdings bezieht sich das in dieser Studie auf die Verarbeitungsmethoden „Unbehandelt“ und „Löten“. Hier lässt sich klar, insbesondere bei der Betrachtung des relativen Gewichtsverlustes, eine Abgrenzung zwischen Edelmetall und Nichtedelmetall feststellen. Nur die Kategorie des Laserschweißens fällt aus dem Rahmen. Sowohl die NiCr-Legierung REM CS als auch die hochgoldhaltige Legierung Orplid H korrodieren geringer als die CoCr-Legierung REM 2000 und das Edelmetall Orplid Keramik 4. Nur mit Einschränkung kann die zweite Hypothese deshalb bestätigt werden.

3.3 3. Hypothese

Die unbehandelten Proben der EM- als auch der NEM-Legierungen weisen eine vergleichbare niedrige Korrosionsrate auf.

Die Korrosionswerte der unbehandelten EM- und NEM-Legierungen befinden sich auf einem ähnlichen niedrigen Niveau und variieren nur geringfügig voneinander. Orplid Keramik 4 mit 0,00061 Massen% verliert prozentual gesehen das geringste Gewicht. REM CS mit 0,0012 Massen% verzeichnet in dieser Gruppe den höchsten Massenverlust. Die dritte Hypothese bewahrheitet sich ebenfalls. Sowohl die EM- als auch die NEM-Legierungen weisen eine vergleichbare niedrige Korrosionsrate auf.

4. Diskussion der Ergebnisse der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) und der Induktiv verbundenen Plasmaatomemissionsspektrometrie (ICP)

Es stellt sich nun die Frage, warum NEM-Legierungen, vor allem beim Löten, aggressiver korrodieren als EM-Legierungen, zumal im unbehandelten Zustand beide Legierungsarten gute, vergleichbare Werte zeigen. Und wieso passen die Ergebnisse des Laserschweißens nicht ins Schema? Eine Antwort kann die Kunstspeichelanalyse bringen: Im 2. Versuchsteil wurde der Kunstspeichel mittels AAS bzw. ICP untersucht, um herauszufinden, welche Ionen aus dem Metallgitter herausgelöst werden und somit tatsächlich für die Korrosion verantwortlich sind.

Das Korrosionsmedium der NEM-Legierungen wurde mit Hilfe der AAS getestet. In allen Kategorien (Unbehandelt, Laserfügen, Löten) konnte sowohl bei den EM- als auch bei den NEM-Legierungen nur die Nichtedelmetalle im Kunstspeichel nachgewiesen werden. Dabei handelt es sich vorwiegend um die Hauptbestandteile Ni bei REM CS und Co bei REM 2000 und um die Nebenbestandteile Cu und Zn bei Orplid H und Orplid Keramik 4. Cr, ein wichtiger Nebenbestandteil beider NEM-Legierungen spielt eine untergeordnete Rolle. Andere enthaltene Elemente lagen in zu geringen Konzentrationen vor und somit unterhalb der Nachweisgrenze.

Die Menge der in Lösung gegangenen Ionen verhält sich analog zu den Ergebnissen in der Gravimetrie. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die ungefügten Legierungen die geringste Ionenanzahl abscheiden. Durch das Laserschweißen steigert sich die abgegebene Menge in kleinem Maße, Spitzenwerte werden erst beim Löten erreicht.

Ni ist mit 61 Massen% Hauptbestandteil von REM CS. Sowohl im unbehandelten als auch im lasergefügten Zustand wurden niedrige Abscheidungswerte ($391\mu\text{g/l}$ bzw. $542\mu\text{g/l}$) für Ni gemessen. Der Laserprozess bewirkt nur eine leichte Erhöhung um den Faktor 1,3. Erst durch die Lötung kam es zu einem massiven Ionenverlust von $12400\mu\text{g/l}$. Die Korrosionsrate steigerte sich fast um das 32-fache im Vergleich zum unbehandelten Zustand. In Bezug auf andere Legierungsbestandteile ist Ni das korrosionsanfälligste Element. Bei REM 2000, mit einem Co Anteil von 61 Massen%, liegt der Wert für Co bei der unbehandelten Form auf ähnlichem Niveau ($319\mu\text{g/l}$) wie Ni bei REM CS. In der Kategorie des Laserfügens erhöhen sich die Co-Werte auf $1250\mu\text{g/l}$. Durch das Löten kommt es zu einem weiteren sprunghaften Anstieg der Messwerte. Im Vergleich zu den niedrigen Ausgangswerten der unbehandelten Proben beträgt die Ionenabscheidung sogar den 36-fachen

Wert und liegt bei $11700\mu\text{g/l}$. Obwohl bei REM 2000 die größte Steigerungsrate vorzufinden ist, ist der Absolutwert insgesamt geringer als für Ni bei REM CS. Gerade das Mundmilieu stellt eine gute Voraussetzung für Korrosionsprozesse dar. (Striezel 1991) Die Kombination aus Speichel (Elektrolytlösung) und metallischen Restaurationen kann zu einem galvanischen Element (z.B. gelötete Legierung zwischen Speichel und Randspalten) bzw. einem Belüftungselement (Lunker) führen. Verantwortlich hierfür ist ein unterschiedlicher O_2 -Gehalt in den Medien, sowie ein Konzentrationsunterschied der in Lösung gegangenen Metallionen. Es bildet sich eine Konzentrationskette. Je größer die Konzentrationsdifferenz, desto stärker ist die Triebkraft der Reaktion. Das Metall löst sich auf. (Körber 1993; Striezel 1991)

Begünstigend wirkt sich im Munde auch ein niedriger pH-Wert auf eine Korrosion aus. Der pH-Wert des Speichels schwankt in Abhängigkeit von der Nahrungszufuhr in mäßigen Grenzen um 7. Unter Plaques konnten allerdings pH-Werte bis 4,5 gemessen werden (Kropp 1979), in Wurzelkanälen stellten sich sogar pH-Werte bis 1,5 ein. (Wirz 1983) Mitentscheidend für eine solche Reaktion ist die Spannungsreihe der Elemente. Da Ni und Co ein miteinander vergleichbares negatives Normalpotential besitzen, sind sie sehr anfällig, insbesondere in einem wässrigen Milieu, durch Sauerstoff oxidiert zu werden. (Striezel 1991) Cr ist ein wichtiger Nebenbestandteil der beiden NEM-Legierungen. Die Cr-Abgabe bewegt sich bei beiden Legierungen bei $<3\mu\text{g/l}$. Einzige Ausnahme stellt die gelötete REM CS Legierung dar. Hier kam es zu einer erhöhten Cr-Abgabe von $22\mu\text{g/l}$.

Obwohl Cr ein negatives Normalpotential (sogar negativer als Ni und Co) hat, wird es im Verhältnis nur im geringen Maße aus dem Metallverband gelöst. Aufgrund seiner Eigenschaft Chromoxid, eine abriebfeste Oxidhaut, zu bilden, die nur sehr schwer durch Kunstspeichel zu lösen ist, kann einer Oxidationsreaktion entgegengewirkt werden. Die Metalloberfläche wird passiviert und korrosionsfest gemacht (Biffar 1999) Um eine Selbstpassivierung gewährleisten zu können, soll der Cr-Gehalt mindestens 20% betragen. (Striezel 1991) REM CS und REM 2000 erfüllen dieses Kriterium (26% bzw. 25%).

Bei den gelöteten Proben findet trotz des hohen Chromanteils eine verstärkte Korrosion statt. Bei REM CS hat der Lötprozess einen erheblichen Einfluss auf die Legierung, so dass das Cr selbst aus dem Metallverband heraus gelöst wurde. Verantwortlich hierfür ist wahrscheinlich wieder die Verwendung eines Zulegmetalls (Lot). Beide Lote enthalten einen höheren Gewichtsanteil von Ni (bis zu 68%) bzw. von Co (bis zu 67%), wobei der Cr-Anteil jeweils unter 20% liegt. Die Passivierungsschicht scheint eine Korrosion nicht mehr verhindern zu können.

Durch die intensive und komplette Erwärmung des Werkstücks entsteht zusätzlich ein grobkörniges Gefüge – die Bindungskräfte unter den einzelnen Atomen sind gelockert. Ein Herauslösen der Ionen aus dem Metallverband wird begünstigt. (Lenz 2002)

Der Kunstspeichel der beiden hochgoldhaltigen Legierungen Orplid H und Orplid Keramik 4 wurde mit Hilfe des ICP untersucht. Au als Hauptbestandteil der Dentallegierungen konnte nicht nachgewiesen werden. Die Analyse lieferte Ergebnisse über den Cu und Zn Gehalt. Allgemein lässt sich bei den EM-Legierungen ein ähnliches Korrosionsverhalten wie bei den NEM-Legierungen erkennen. Sowohl die unbehandelte als auch die lasergefügte Form gaben weniger Ionen ab als die gelöteten Proben.

Wird zunächst die Legierungszusammensetzung betrachtet, so fällt auf, dass Orplid Keramik 4 im Vergleich zu Orplid H einen höheren Edelmetallanteil besitzt. Da Orplid Keramik 4 zu den klassischen Edelmetall-Aufbrennlegierungen zählt, beträgt der Au-Pt-Pd-Massenanteil 94,7 Massen%. Für einen keramischen Brand muß der Soliduspunkt der Legierung oberhalb von 1000°C liegen. Durch den hohen Schmelzpunkt der Platinmetalle wird die Solidustemperatur erhöht, Kupfer und Silber würden sie zu weit absenken. (Biffar 1999) In Orplid H hingegen sind 75,3 Massen% edle Elemente enthalten, der Restgehalt wird durch Nichtedelmetalle, wie z.B. Ag, Cu, Zn bestimmt.

Da Dentallegierungen aus unterschiedlichen Phasen bestehen und jede Phase aufgrund des unterschiedlichen Potentials eine Halbzelle bildet, kommt es zu einem ungleichmäßigen Korrosionsabtrag, wobei die unedlen Phasen bevorzugt korrodieren. Die Einteilung in edle und unedle Metalle, und die damit in Zusammenhang stehende Korrosionsanfälligkeit, ist abhängig von der Spannungsreihe der Elemente (negatives Standardpotential – unedel; positives Standardpotential – edel). Je negativer das Potential ist, desto höher ist die Korrosion. Unedle Metalle lösen sich in Säure auf, edle Metalle weniger. Letztere sind abhängig vom Potential des Oxidationsmittels (Sauerstoff). Eine oberflächliche Passivierung durch Oxidschichten hemmt die Reaktion. (Striezel 1991)

Die unedlen Bestandteile einer EM-Legierung entscheiden über das Korrosionsverhalten. Sowohl bei Orplid H und als auch bei Orplid Keramik 4 treten erhöhte Cu und Zn Werte im Kunstspeichel auf. Die Ergebnisse basieren somit auf den chemischen Eigenschaften der Elemente. Das Standardpotential von Zn zählt zu den negativsten. Cu besitzt ein geringes positives Normalpotential. Es liegt nahe dem Nullpunkt (Wasserstoff). Die Spannung von Au, Pt und Pd ist wesentlich positiver.

Orplid H, ebenso wie sein Lot, enthalten einen Massenanteil von 9,5% Cu, Orplid Keramik 4 nur 0,1%; dessen Lot ist sogar kupferfrei. Mengemäßig liegt die Cu-Abgabe bei Orplid H weit oberhalb der Werte von Orplid Keramik 4. Werden z.B. die Ergebnisse der gelöteten Proben miteinander verglichen, so kommt es zu einer Cu-Abscheidung in einem Verhältnis von 26:1. Wird jedoch bedacht, dass Cu bei der chemischen Zusammensetzung einen weitaus größeren Massenanteil bei Orplid H einnimmt, relativiert sich das Ergebnis. Prozentual gesehen lösen sich bei Orplid Keramik 4 2,35 Atom% der in der Legierung befindlichen Cu-Ionen im gelöteten Zustand aus dem Metallverband heraus, bei Orplid H sind es nur 0,64 Atom%. Cu ist zwar ein wichtiger Bestandteil einer Legierung, da es auf der einen Seite die Härte des Metalls verbessert und dessen Schmelzpunkt erniedrigt. Andererseits besitzt es auch die Eigenschaft bereits im flüssigen Zustand Sauerstoff aufzunehmen. Dadurch wird es porös, und stellt somit die Basis für eine Halbzelle und der daraus resultierenden Korrosion dar. (Siebert 1990) Wie aus den Ergebnissen ersichtlich ist, reichen schon geringe Massenanteile an Cu im Grundwerkstoff aus, um eine Korrosion hervorzurufen.

Zn ist mit 1,5 Massen% Bestandteil der chemischen Zusammensetzung von Orplid H und mit 8,0 Massen% seines Lotes. Bei der ICP-Messung konnten Zn-Spuren im Kunstspeichel nachgewiesen werden. Auch in dieser Testreihe manifestiert sich die Tendenz der bisherigen Untersuchungen. Im gelöteten Zustand kommt es zu einer Erhöhung der Ionenabgabe um fast das 19fache im Vergleich zum unbehandelten Zustand. Orplid Keramik 4 enthält weniger als 0,1 Massen% Zn. In seinem Lot ist es mit 2,0 Massen% vertreten. Die Analyse ergab keine Werte, da die Zn Abgabe unterhalb der Nachweisgrenze lag.

Zn, welches den Schmelzpunkt und die Härte einer Legierung absenkt und die Schmelze dünnflüssig macht, ist ebenfalls ein Element, das am Korrosionsprozess beteiligt ist. In der Spannungsreihe der Elemente hat es ein sehr niedriges Normalpotential und ist daher relativ anfällig für eine Oxidation. Dieses Element kann gut aus dem Metallverband herausgelöst werden.

4.2 4. Hypothese

Bei EM-Legierungen sind die unedlen Nebenbestandteile, wie z.B. Ag, Cu, Zn für den Korrosionsabtrag verantwortlich und gehen vermehrt in Lösung.

4.2 5. Hypothese

Bei NEM-Legierungen sind alle Elemente, insbesondere die, die einen höheren Massenanteil in der Legierung einnehmen, wie z.B. Ni, Co, Cr im Korrosionsmedium nachweisbar.

Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, dass bei den EM-Legierungen die Korrosionsrate stark von den Nebenbestandteilen der Legierung, wie Cu und Zn, abhängt. Sowohl Cu als auch Zn zählen zu den unedlen Elementen und werden gemäß der Spannungsreihe der Elemente aus dem Metallverband herausgelöst. Die edlen Hauptbestandteile wie Au, Pd oder Pt lagen unterhalb der Nachweisgrenzen.

Bei den NEM-Legierungen stellen die Legierungshauptbestandteile Ni und Co die Hauptträger der Korrosion dar. Nebenelemente, wie Mo, Si oder W konnten nicht nachgewiesen werden.

Somit bestätigen sich die vierte und fünfte Hypothese.

Als **Fazit** lässt sich sagen, dass gelötete Legierungen ein weitaus größeres Korrosionspotential besitzen als lasergefügte. Nicht gefügte Legierungen, unabhängig davon, ob sie zu den EM- oder NEM-Legierungen zählen, weisen die geringste Tendenz zur Korrosion auf. Da das Löten im Gegensatz zum Laserschweißen nur mit einer zusätzlichen Legierung, dem Lot möglich ist, kommt es zur Ausbildung von Konzentrationsunterschieden und somit zu Potentialdifferenzen. Wie stark eine Legierung jedoch nach dem Löten korrodiert ist abhängig von der Legierungszusammensetzung. Da NEM-Legierungen ausschließlich aus unedlen Elementen bestehen, sind die Hauptelemente, in diesem Fall Ni und Co, Hauptträger der Korrosion, die massiv aus dem Ionenverband herausgelöst werden.

Hingegen besitzen die beiden verwendeten EM-Legierungen einen edlen Anteil (Au-Pt-Pd) von 76% (Orplid H) und 95% (Orplid Keramik 4). Gerade aber die Nebenbestandteile wie Cu und Zn konnten in größeren Mengen im Kunstspeichel nachgewiesen werden. Da gerade diese Elemente (Ni, Co, Cu, Zn) allergische Reaktionen auch im Mundbereich hervorrufen könnten, und für den Patienten eine gute Biokompatibilität gewährleistet sein sollte, wäre es ratsam auf das Löten als Füge-technik im Hinblick auf die Korrosionsanfälligkeit in Zukunft zu verzichten und sie durch das Laserfügen zu ersetzen. Bei der Wahl der Legierung sollte noch bedacht werden, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, dass der Zahnersatz gefügt werden muß. Besteht keine unbedingte Notwendigkeit Legierungen zu fügen (z.B. bei Kronen oder Brücken), sollte die Wahl der Legierung durch andere Kriterien, wie z.B. den finanziellen Möglichkeiten des Patienten, Ästhetik usw., bestimmt werden.

5. Relevanz für den Praxisalltag

In der heutigen Zeit werden hohe Anforderungen an den Zahnarzt, den Zahntechniker und den Zahnersatz gestellt. Der Patient hat hohe ästhetische und funktionelle Ansprüche, die über einen langen Zeitraum gewährleistet werden sollen. Ein bedeutender Faktor für die Langlebigkeit des Zahnersatzes ist die Korrosionseigenschaft der verwendeten Materialien. Je geringer die Korrosion der prothetischen Versorgung ist, desto höher ist die Biokompatibilität. Es wurden in der Literatur bereits zahlreiche orale Unverträglichkeitssymptome (z.B. Kontaktstomatitiden, lokale Gingivitiden / Parodontitiden, periimplantäre Entzündungen, sogar Knochennekrosen) beschrieben, die auf toxische Korrosionsprodukte zurückzuführen sein könnten. (Wirz 1991, Lenz 2002)

Die unedlen Elemente, wie z.B. Ni, sind häufig verantwortlich für allergische Reaktionen auch außerhalb der Mundhöhle (Modeschmuck, Jeansknöpfe etc.). Im Mundmilieu z.B. konnte bei Jugendlichen mit festsitzenden kieferorthopädischen Geräten (aus Ni-haltigen V₂A-Stählen) erhöhte Ni-Konzentrationen im Speichel nachgewiesen werden. Die meisten von ihnen litten außerdem an einer nicht Plaque bedingten Gingivitis. (Wirz 1999) Nach Auffassung von Wirz und Lenz ist die Symptomatik bei gelöteten Versorgungen sogar noch verstärkt. (Wirz 1998; Lenz 2002)

Auch in dieser Arbeit zeigt sich, dass die Korrosionsanfälligkeit der gelöteten Proben im Vergleich zur reinen oder der gelaserten Legierung messbar erhöht ist. Außerdem spielt noch die Legierungsart eine wichtige Rolle. Um die Kosten für den Patienten niedrig zu halten, werden für Modellguss-, Teleskop- bzw. Geschiebearbeiten vermehrt NEM-Legierungen eingesetzt. CoCr- aber auch NiCr-Legierungen weisen in ihrer ursprünglichen Form ein niedriges Korrosionspotential auf und sind deshalb unbedenklich in ihrer Verwendung. Durch Reparaturen müssen z.B. metallische Bruchstücke wieder aneinander gefügt oder im Zuge von zahntechnischen Arbeitsschritten z.B. Sekundärteleskope an das Prothesengerüst angebracht werden. Das bisherige Mittel der Wahl ist das Löten. Es ist ein sehr aufwendiges Verfahren, das technologisch schwer standardisierbar ist. Bei den Lötgergebnissen treten häufig Schwankungen auf, da der Lötvorgang, angefangen bei der Form und Breite des Lötspalts, Vorbereitung und Sauberkeit der Fügeflächen, Lötteinbettung, Flussmitteleinsatz, bis hin zur Wärmeleitung und Abkühlung sehr individuell und tolerant gestaltet wird. (Lenz 2002, Heidemann 2002) Außerdem kann die Schmelze des Lotes nur unvollständig ausfließen und dabei die Oberfläche des zu lötenden Metalls nur unzureichend benetzen. Es kann zu Lufteinschlüssen (Lunker) kommen.

Da das Lot und die zu lötende Grundlegierung, trotz Feinabstimmung, zwei unterschiedliche Legierungen darstellen, kommt es von Anfang an zu einer Potentialdifferenz. Ausschlaggebend dafür ist die Verwendung von unedlen Elementen. Alle diese Faktoren können zu einer erhöhten Korrosion beitragen. Hinzu kommt, dass sich die Bruchfestigkeit verschlechtert, da häufig ein heterogenes, grobkörniges Gefüge entsteht und die Diffusion an den Phasengrenzen unzureichend ist. (Heidemann 2002)

Insbesondere sollte darauf geachtet werden, dass NiCr-Legierungen möglichst vermieden werden, da hier die Korrosionsanfälligkeit im gelöteten Zustand am größten ist. Bessere Materialeigenschaften hingegen zeigen die hochgoldhaltigen Legierungen, die zwar auch korrodieren, aber wesentlich günstigere Ergebnisse bringen. Das Laserschweißen stellt die beste Alternative zum Löten dar. Es bietet viele Vorteile und mindert die beim Löten aufgezählten Nachteile merklich. Zum einen ist die Anwendung einfacher, weniger aufwendig und annähernd reproduzierbar. Die einzelnen Parameter bezüglich der Laserintensität etc. können genau auf die Legierung abgestimmt und im Gerät gespeichert werden. Zum anderen ist auch die Qualität des Endergebnisses im Vergleich zum Löten verbessert. Die Korrosionsneigung ist wesentlich geringer, selbst bei NEM-Legierungen. Das Risiko für den

Patienten allergisch im Mundbereich zu reagieren ist aufgrund des geringen Korrosionspotentials minimiert.

Reparaturen, sogar in der direkten Nachbarschaft zu verblendeten Bereichen, lassen sich mit dem Laser problemlos durchführen. Hohe Energieintensitäten auf ein kleines Areal konzentriert, ermöglichen gezieltes, präzises und schnelles Arbeiten. Durch dieses schnelle Erhitzen und Wiedererstarren, entstehen feinkörnige Gefüge. Die Zugfestigkeit erreicht gute Werte und ist sogar mit denen der Grundwerkstoffe vergleichbar. Die guten Ergebnisse bezüglich der Korrosionsrate und der Zugfestigkeit erklären sich auch aus der Tatsache, dass kein Zusatzmaterial verwendet wird. (Dielert 1978; Wirz 1990)

Ein Nachteil stellen die hohen Anschaffungskosten des Lasers dar. Natürlich sollte die Qualitätssicherung für den Patienten oberste Priorität sein. Das Verhältnis zwischen ökonomischen Rahmenbedingungen und alltäglichem Nutzen sollte daher ausgeglichen, und die Relation zueinander realistisch und ausgewogen sein.

Empfehlenswert ist es, das Lötten durch das Laserschweißen zu ersetzen. Die wesentlich bessere Korrosionsfestigkeit beim Laserschweißen, unabhängig von der Legierungsart, ist ein bedeutender und beachtenswerter Faktor, der klar im Vordergrund stehen sollte.

VI. Zusammenfassung

Als Fügetechnik ist heute das Löten immer noch weit verbreitet. Abgesehen von der verminderten Zugfestigkeit, Vickers-Härte und Biegefestigkeit an der zusammengefügt Nahtstelle werden häufig Korrosionserscheinungen beobachtet. Die aus dem Metallverband herausgelösten Ionen treten mit der Mundschleimhaut in Wechselwirkung. Immer öfter beklagen sich Patienten über Unverträglichkeitsreaktionen, wie z.B. Rötungen und Brennen der Mundschleimhaut (Kontaktstomatitiden). Um diese Symptome zu vermeiden und eine gute Biokompatibilität zu erzielen, wird nach Alternativen gesucht. Das Laserschweißen stellt eine Option dar.

Mit dieser Studie soll das Korrosionsverhalten ungefügter, lasergefügter und gelöteter Legierungen (EM: Orplid H und Orplid Keramik 4; NEM: REM 2000 und REM CS) verglichen werden. Für die Versuchsdurchführung wurden insgesamt 84 Prüfkörper verwendet (pro Legierung 7 unbehandelte, 7 lasergefügte und 7 gelötete Probekörper). Diese wurden für 7 Tage in Kunstspeichel bei 37°C gelagert.

Im ersten Teil der Versuchsreihe wurde mittels Gravimetrie der Gewichtsunterschied der Probeplättchen nach Lagerung im Korrosionsmedium bestimmt. Im zweiten Teil wurden mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) bzw. der Induktiv verbundenen Plasmaatomemissionsspektrometrie (ICP) die in Lösung gegangenen Ionen analysiert. Für die Auswertung ist der Unterschied zwischen den gemessenen Werten ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$ bzw. $\mu\text{g}/\text{l}$) und den Daten in Abhängigkeit vom Atomgewicht der einzelnen Legierungen (Massen% bzw. Atom%) wichtig. Da die Legierungen aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung ein unterschiedliches spezifisches Gewicht besitzen, können die Ergebnisse erst unter Einbeziehung des Atomgewichtes bewertet werden. Es lassen sich folgende Zusammenhänge erkennen:

Die unbehandelten Probekörper, unabhängig vom Legierungstyp, zeigten die geringsten Korrosionserscheinungen. Auch die lasergefügten Proben brachten zufriedenstellende Ergebnisse, die annähernd mit denen der unbehandelten Proben vergleichbar sind. Nur bei den gelöteten Proben war ein großes Korrosionspotential zu erkennen. Im Gegensatz zu den unbehandelten und lasergefügten Proben traten bei dieser Versuchsreihe auch Unterschiede in Bezug auf die Legierungsart auf. Die gelöteten NEM-Legierungen korrodierten wesentlich stärker als die gelöteten EM-Legierungen.

Den größten Gewichtsverlust erreichte die NiCr-Legierung REM CS mit $148,6\mu\text{g}/\text{cm}^2$, bzw. mit dem prozentualen Anteil von 0,0245 Massen% des Gesamtgewichtes, gefolgt von der

CoCr-Legierung REM 2000 mit $101,4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (0,0156 Massen%)
Im Vergleich zu den Werten der lasergefügten Proben (REM 2000 - 0,0073 Massen%; REM CS - 0,0022 Massen%) bedeutet dies eine Steigerungsrate um das 2–10fache. Bei den beiden hochgoldhaltigen Legierungen kommt es durch die Lötung zu einer verhältnismäßig geringen Korrosion. Der prozentuale Massenverlust liegt zwischen 0,0058 Massen% bei Orplid H und 0,0068 Massen% bei Orplid Keramik 4. Jedoch bedeutet dieses immer noch eine Erhöhung des Wertes um das 5-fache bei Orplid H. Orplid Keramik 4 steigert sich nur minimal um das 0,13-fache.

Die Kunstspeichelanalyse ergab folgende Ergebnisse:

Hauptträger der Korrosion bei den NEM-Legierungen sind die Hauptbestandteile der jeweiligen Legierungen: Ni bei REM CS und Co bei REM 2000. Auffällig sind die extrem erhöhten Werte beim Löten. Insbesondere im Korrosionsmedium von REM CS ließen sich $12400 \mu\text{g}/\text{l}$ Ni-Ionen (3,32 Atom%) feststellen. Auch für Co bei REM 2000 wurde ein Wert von $11700 \mu\text{g}/\text{l}$ (2,96 Atom%) gemessen.

Bei den lasergefügten Proben hingegen wurden vergleichsmäßig wenige Ni- bzw. Co-Ionen aus dem Legierungsverband gelöst. Die Ergebnisse bewegten sich in etwa auf dem Niveau der unbehandelten Proben.

Für die EM-Legierungen gilt, dass die unedlen Nebenbestandteile, wie Cu und Zn, für die Korrosion verantwortlich sind. Auch hier treten nach dem Löten die höchsten Werte auf. Bei Orplid Keramik 4 lösen sich $33 \mu\text{g}/\text{l}$ (2,35 Atom%) der Cu-Ionen aus dem Metallverband, bei Orplid H sind es $854 \mu\text{g}/\text{l}$ (0,64 Atom%). Cu ist mit 9,5 Massen% in Orplid H vertreten, bei Orplid Keramik 4 sind es nur 0,1 Massen%. Es reichen bereits Spuren von Cu als Bestandteil einer Legierung aus um eine Korrosion hervorzurufen.

Zn besitzt ein negatives Normalpotentials und geht ebenfalls bei Korrosionsvorgängen in Lösung, insbesondere nachdem die Legierung gelötet wurde.

Der Laserprozess hat keinen großen Einfluss auf das Herauslösen von Cu- und Zn-Ionen aus dem Legierungsgefüge. Die Abscheidungswerte bewegen sich in einem vergleichbaren Rahmen wie die der unbehandelten Legierungen.

Da in der Zahnmedizin prothetische Arbeiten zusammengefügt werden müssen, sei es aus arbeitstechnischen Gründen während der Herstellung oder bei Reparaturen, bietet das Laserschweißen gegenüber dem Löten Vorteile in Bezug auf die Biokompatibilität und Praktikabilität. Zum einen ist die Korrosionsrate z.T. um das 10-fache verringert, die unedlen

in Lösung gegangenen Ionen sind also stark minimiert. Das Risiko einer allergischen Reaktion ist damit gesenkt.

Des Weiteren besteht die Möglichkeit den Laserprozess zu standardisieren. Die Laserparameter können exakt auf jede Legierung eingestellt und gespeichert werden, und sind somit ständig reproduzierbar. Die Wärmezufuhr konzentriert sich auf kleine abgegrenzte Bezirke, so dass präzise, lokale Arbeiten vorgenommen werden können, ohne dass große Erneuerungen des Zahnersatzes nötig sind. Das Löten jedoch erfordert einen erheblich höheren Arbeitsaufwand. Durch den Lötvorgang, der individuellen Schwankungen unterliegt (Form und Breite des Lötspaltes, Wärmezufuhr und Abkühlung etc.) wird das gesamte Werkstück erhitzt.

VII. Literaturverzeichnis

- 1 Adrian J, Huget E: Laser Welding of a Nickel-Chromium Dental Alloy. *Military Medicine*. USA 1977; (4): 299-301
- 2 Al-Hyasat AS, Bashabsheh OM: Elements from dental casting alloys and their cytotoxic effects. *Int J Prosthodont* 2002; 15 (5): 473-478
- 3 Arvidson K, Cottler-Fox M: Cytotoxic effects from cobalt-chromium alloys on fibroblasts derived from human gingiva. *Scand J Dent Res* 1986; 95: 356
- 4 Atkins P: Allgemeine Aspekte der Spektroskopie. *The Elements of Physical Chemistry*. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg 1992
- 5 Bamberg G, Baur F: Statistik. Oldenbourg Verlag München: 10. Auflage 1998
- 6 Benthem van H: Vorteile des Laserschweißens von Dentallegierungen – Ein neuer Weg in der dentalen Technologie. *Dtsch Zahnärztl Z* 1978; 33: 486-488 (b)
- 7 Benthem van H, Vahl J: Korrosionsversuche an Dentallegierungen vor und nach dem Laserschweißen, I. Hochgoldhaltige Dentallegierungen. *Dtsch Zahnärztl Z* 1985; 40: 286-289
- 8 Benthem van H, Vahl J: Zum Korrosionsverhalten lasergeschweißter Dentallegierungen (2. Mitteilung). *Dtsch Zahnärztl Z* 1985; 40: 1114-1117
- 9 Benthem H: Vorteile des laserschweißens im Vergleich zu konventionellen Fügeverfahren. *Quintessenz Zahntech* 1991; 17: 1178-1193
- 10 Bertrand C, Le Petitcorps Y: The laser welding technique applied to the non precious dental alloy procedure and results. *Br Dent J* 2001; 190 (5): 255-257
- 11 Biffar R, Körber E: Die prothetische Versorgung des Lückengebisses. Deutscher Zahnärzte Verlag DÄV – Hanser Köln München 1999
- 12 Böhm U: Die Einordnung von Dentallegierungen. *Die Zahnarzt Woche – Legierungen in der Zahnheilkunde (Sonderausgabe)* 2002: 5-6
- 13 Borning W, Müller G: Allgemeine physikalische Grundlagen – Aufbau der Materie. Müller-Ertl: Angewandte Laserzahnheilkunde. ecomed Verlagsgesellschaft Berlin 1995
- 14 Busch M: Die Befestigung von Edelmetall-Präzisionsgeschieben an Arbeiten aus NEM-Legierungen. *Quintessenz Zahntech* 1988; 14: 1079-1088
- 15 Cheng A, Chai, JY: Investigation of stiffness and microstructure of joints soldered with gas-oxygen torch and infrared methods. *J Prosth Dent* 1994; 72: 8-15
- 16 Cobalt, Monograph: Edited by centre d'information du cobalt, Brussels, Belgium 1960
- 17 Craig RG: Restorative Dental Materials. Mosby Verlag Ullstein 1993

- 18 Degussa: Gebrauchsanweisung Connexion Version 2.05. Berlin 1996
- 19 Der Brockhaus: F.A. Brockhaus GmbH Verlag: 8. Auflage 1993
- 20 Dielert E: Mechanisch-technologische und metallographische Untersuchungen an Lötungen von Dentallegierungen. Dtsch Zahnärztl Z 1978; 33: 543
- 21 Dielert E: Werkstoffprüfungen an mikroplasmageschweißten und gelöteten Dentallegierungen – ein Vergleich der beiden thermischen Verbindungsverfahren. Dtsch Zahnärztl Z 1979; 34: 23-26
- 22 Dielert E, Kasenbacher A: Lötungen, Mikroplasma- und Laserstrahlschweißungen an Dentallegierungen. Dtsch Zahnärztl Z 1987; 42: 647-653
- 23 Dielert E, Kasenbacher A: Werkstoffprüfungen an laserstrahlgeschweißten bzw. gelöteten Gold- und Co/Cr/Mo- Dentallegierungen. Dtsch Zahnärztl Z 1988; 43: 400-403
- 24 DIN 50900: Korrosion der Metalle, Begriffe, Teil 1 – Allgemeine Begriffe. Beuth Vertrieb Berlin 1982
- 25 DIN 8528: Schweißbarkeit, Blatt 1. Beuth Vertrieb Berlin und Köln 1973
- 26 DIN: Normen und Norm-Entwürfe der Dentaltechnik. Beuth Vertrieb Berlin 1980
- 27 DIN EN 29333: Dentallote (ISO 9333: 1990). Beuth Vertrieb Berlin 1991
- 28 Dobberstein H: Laserbearbeitung von Dentallegierungen mit einem Festkörperlaser – ein Beitrag zu den Grundlagen der Laseranwendung in der Zahnmedizin. Dissertation; Berlin 1990
- 29 Dobberstein H: Schweißen von Kobalt-Chrom, Nickel-Chrom- und Silber-Palladium-Legierungen mittels Festkörperlaser. Zahn-, Mund-, Kieferheilkunde 1990; 78: 259-261
- 30 Dobberstein H, Dobberstein H: Rasterelektronische Untersuchungen von Bruchflächen der Dentallegierung „Sipal 306“ nach Lötung bzw. Laserschweißung. Zahn-, Mund-, Kieferheilkunde 1990; 78: 513-515
- 31 Dobberstein H: Laserbearbeitung von Dentalkeramik und Dentallegierungen. Berlin; Müller-Ertl: Angewandte Laserzahnheilkunde. ecomed Verlagsgesellschaft Berlin 1995
- 32 Dörschel K: Der Laserprozeß.; Müller-Ertl; Angewandte Laserzahnheilkunde. ecomed Verlagsgesellschaft Berlin 1995
- 33 Dong H, Nagamatsu Y: Corrosion behaviour of dental alloys in various types of electrolyzed water. Dent Mater J 2003; 22 4: 482-493
- 34 Eichner K: Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung. Grundlagen und Verarbeitung. Band 1 und 2, Hüthig Verlag Heidelberg 1988
- 35 Ertl Th, Dörschel K: Laser und Laserstrahlung – Einleitung und Übersicht. Müller-Ertl: Angewandte Laserzahnheilkunde. ecomed Verlagsgesellschaft Berlin 1995

- 36 Falbe J: Rompp. Chemie Lexikon. 9. Auflage, Thieme Verlag Stuttgart 1992
- 37 Fernandez J.P, Veron C: Nickel allergy to dental prostheses. Contact Dermatitis 1986; 14: 312
- 38 Frentzen M: Laser in der Parodontaltherapie – eine kritische Übersicht. Schweiz Monatsschr Zahnmed 1993; 103: 1585-1595
- 39 Frentzen M, Körner K: The effects of Nd:YAG laser radiation in periodontal pocket therapy. In: Powell G.L. (ed): Proceedings of the 6th International Congress on Lasers in Dentistry, University of Utah, Printing Services, Utah 1999: 228-229
- 40 Ganter B: Zur Anreicherung der Haftoxide in metallkeramischen Systemen abhängig von der Anzahl der Brände. Inauguraldissertation, FU-Berlin 1996
- 41 Gasser F, Känzi HU, Henning G: Metalle im Mund. Quintessenz-Verlag Berlin 1984
- 42 Geis-Gerstorfer J, Sauer KH, Weber H: In-vitro-Korrosionsuntersuchungen zum Massenverlust von Nichtedelmetalllegierungen. Dtsch Zahnärztl Z 1986; 41: 519-524
- 43 Geis-Gerstorfer J, Sauer KH, Weber H, Päßler K: Untersuchungen zum Massenverlust von EM-, NEM- und Pd-Basis-Legierungen. Dental-Labor 1989; 37: 1605-1609
- 44 Gerischer H: Anodisches Verhalten der Edelmetall-Legierungen und die Frage der Resistenzgrenzen. Korrosion 14, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1962, 59
- 45 Groenewold U: Gebündelte Kraft des Lichts. Welt am Sonntag, Axel Springer Verlag 12.12.2004; 73
- 46 Guillaumin R: Atomic Absorption. Newsletter 1966; 7: 19
- 47 Haemers H.G: Kobalt-Chrom-Legierungen. Dent Lab 1964; 12: 153
- 48 Halbach H: Stahl- und Kobalt-Chrom-Legierungen. Dent Lab 1961; 9: 3
- 49 Harms V: Biomathematik, Statistik und Dokumentation. 6. Auflage, Harms Verlag Kiel 1992
- 50 Heidemann J: Orthodontic soldering techniques: aspects of quality assurance in the dental laboratory. Orofac Orthop 2002; 63 (4): 325-338
- 51 Hermann D: Allergien auf zahnärztliche Werkstoffe. In: Voß R, Meiners H (Hrsg): Fortschritte der zahnärztlichen Prothetik und Werkstoffkunde. Bd 4; Hanser Verlag, München 1989
- 52 Hohmann A, Hielscher W: Lehrbuch der Zahntechnik. Band 3, Quintessenz Verlag Berlin 1993
- 53 Huang HH: Surface characterization of passive film on NiCr-based dental casting alloys. Biomaterials 2003; 24 (9):1575-1582

- 54 Institut der Deutschen Zahnärzte: Das Dental-Vademekum. 7. Auflage, Deutscher Zahnärzteverlag Köln 2001
- 55 Jung W: Physik, Das Abiturwissen. Fischer Taschenbuchverlag GmbH, Frankfurt am Main 1985
- 56 Kar H: CO₂-Laser. Müller – Ertl: Angewandte Laserzahnheilkunde. ecomed Verlagsgesellschaft Berlin 1995
- 57 Kar H: Excimer-Laser. Müller-Ertl: Angewandte Laserzahnheilkunde. ecomed Verlagsgesellschaft Berlin 1995
- 58 Karov J, Sinclair A: Repassivation of a high chromium stainless steel orthopaedic alloy. Biomed Mater Eng 2002; 12 (4):375-86
- 59 Knosp H: Grundlagen des Lötens. Dental Labor 1992; (2): 249-255
- 60 Körber K, Ludwig K: Zahnärztliche Werkstoffkunde und Technologie. 2. Auflage, Thieme Verlag Stuttgart 1993
- 61 Kropp R: Die non-gamma-2-Amalgame – Ein wichtiger Fortschritt zur Verbesserung des Korrosionsverhaltens von Amalgamfüllungen. Degussa-Brief 1979, 45, 15
- 62 Kuhn A T: Corrosion of Co-Cr alloys in aqueous environments. Biomaterials 1981, Vol. 2, 68
- 63 Kyselova J, Kysela B: Das Verbinden von hochschmelzenden Legierungen mit Hilfe des Druckflußschweißens. Dtsch Zahnärztl Z 1961; (16): 27-36
- 64 Lindon J: Encyclopedia of Spektroskopie und Spektrometrie. Academic Press, San Diego 2000
- 65 Lenz E: Ist Löten noch zeitgemäß? Teamwork Interdisziplinäre Prothetik Zahnheilkunde 2002; (2): 168-181
- 66 Luthy H, Marinello CP, Reclaru L, Scharer P: Corrosion considerations in the brazing repair of cobalt-based partial dentures; J Prosth Dent 1996; (5): 515-524
- 67 L'Vov B V: Atomic Absorption Spectrochemical Analysis. Adam Hilger, London 1970
- 68 Marxkors R: Taschenbuch der zahnärztlichen Werkstoffkunde. Hanser Verlag München 1988
- 69 Massmann H, ElGohary Z, Gücer S: Spectrochim. Acta 31B, 399: 1976
- 70 Meiners H: Dentallegierungen. In: Voß R, Meiners H: Fortschritte der Zahnärztlichen Prothetik und Werkstoffkunde. Bd 3. Hanser Verlag, München – Wien 1987
- 71 Oehme P: Gesellschaftlicher Auftrag der medizinischen Forschung in unserer Zeit; Festvortrag, Festveranstaltung aus Anlaß der Verleihung des Rudolf-Virchow-Preises 1988

- 72 Päßler K: Darstellung, Prüfung und Eigenschaften von edelmetallfreien Dentallegierungen und Titan. Habilitationsschriften der Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde; Quintessenz Verlags GmbH Berlin 1998
- 73 Reisert M: Biokompatibilität – Was ist das? Die Zahnarzt Woche – Legierungen in der Zahnheilkunde (Sonderausgabe) 2002; 30
- 74 Reisert M: Über Korrosion und Biokorrosion. Die Zahnarzt Woche – Legierungen in der Zahnheilkunde (Sonderausgabe) 2002; 29-30
- 75 Rincic N, Baucic I; Corrosion behaviour of the Co-Cr-Mo dental alloy in solutions of different composition and different pH values. Coll Antropol 2003; 27 (2): 99-106
- 76 Ring M: Geschichte der Zahmedizin. Könenmann Verlagsgesellschaft mbH Köln 1997
- 77 Schaldach B: Nd:YAG-Laser. Müller-Ertl: Angewandte Laserzahnheilkunde. ecomed Verlagsgesellschaft Berlin 1995
- 78 Schwickerath H: Eigenschaften und Verhalten von aufbrennfähigen Palladium- und NEM-Legierungen. Phillip J 1989; 6: 357-367
- 79 Schwickerath H: Löten und Korrosion. Dental-Labor 2000; 5: 725-728
- 80 Siebert GK: Dentallegierungen in der zahnärztlichen Prothetik. Hanser Verlag München 1990
- 81 Striezel R: Bestimmung der Korrosionsraten von zahnärztlichen Gußlegierungen und Amalgamen in künstlichem Speichel. Dissertation, Berlin 1991
- 82 Tambasco J: Laser welding in the dental laboratory: an alternative to soldering. J Dent Technol. 1996; 13 (4): 23-31
- 83 Tammann G, Masing G: Lehrbuch der allgemeinen Metallkunde, Springer Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1950
- 84 Tofaute W: Die nichtrostenden und säurebeständigen Stähle und Legierungen in der Zahnheilkunde und der Chirurgie. Techn Mitt Krupp. 1962; 20: 181
- 85 Trautmann T: Untersuchung zum Verzug lasergeschweißter Probekörper bei Variation der Laserparameter, Spannung und Pulsdauer und der Länge der Prüfkörper unterschiedlicher Dentallegierungen. Dissertation Greifswald 2000
- 86 Wachter H: Chemie für Mediziner. 6.Auflage, de Gruyter Lehrbuch, Berlin 1989
- 87 Watanabe I, Liu J: Effect of welding method on joint strength of laser welded gold alloy. Am J Dent 2003; 16 (4): 231-4
- 88 Weber H: The clinical acceptance of dental nickel-chrome alloys. Int Dent J 1983; 33: 49-54
- 89 Welz B: Atomabsorptionsspektrometrie. 3.Auflage, Verlag Chemie, Basel 1983

-
- 90 Wirz J: Korrosion verursacht durch Wurzelschrauben oder –stifte. Zahnärztl Mitt 1983; 71: 1346
- 91 Wirz J: Korrosionsresistenz von Lötstellen nichtedelmetallhaltiger Legierungen. Quintessenz Zahntech 1991; 17: 1140-1150
- 92 Wirz J, Jungo M: Ist Löten ein Kunstfehler? Quintessenz Zahntech 1998; 49: 1233-1241
- 93 Wirz J, Schmidli F: Materialprobleme in der Kieferorthopädie. Quintessenz Zahntech 1999; 4: 389-398
- 94 Wiskott HWA: Mechanical and elemental characterization of solder joints and welds using a gold-palladium alloy. J Prosth Dent 1997; 6: 607-615
- 95 Zukunft D: Spezielle Metallkunde für Zahntechniker. VEB Verlag Berlin 1972
- 96 www.hafner.de/FürDentaleExzellenz.htm, 2002

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe.

Die Dissertation ist bisher keiner anderen Fakultät vorgelegt worden.

Ich erkläre, dass ich bisher kein Promotionsverfahren erfolglos beendet habe und dass eine Anerkennung eines bereits erworbenen Doktorgrades nicht vorliegt.

Ratingen, den 29.08.2005

Lebenslauf

Name: Sonja Kaspers
Geburtsdatum: 27.12.1974
Geburtsort: Hong Kong
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung:

1981-1985	Katholische Grundschule Im Grund in Düsseldorf
1985-1994	Theodor-Fliehdner-Gymnasium in Düsseldorf
1991-1992	Judson High School in Scottsdale, Arizona, USA

Studium:

1994-1995	Studium der Biologie an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
1995-2000	Studium der Zahnmedizin an der Ernst-Moritz-Arndt-Universität in Greifswald
Aug. 1999	Famulatur am Cebu City Medical Center in Cebu auf den Philippinen
Nov. 2000	Examen an der Ernst-Moritz-Arndt-Universität

Beruf:

Aug. 2001	Arbeitsbeginn als Assistenz Zahnärztin in Meerbusch
Jan. 2002-	
Dez. 2003	Assistentenstelle in Essen bei den Gebrüdern Hartmut und Volkmar Jakubeit
Jan. 2004-	
Dez. 2004	Assistentenstelle in Ratingen bei Dr. G. Pfeffer
Jan. 2005	Aufnahme der Selbständigkeit in der Gemeinschaftspraxis Dr. G. Pfeffer/ S. Kaspers in Ratingen

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. med. dent. R. Biffar, Direktor der Poliklinik für zahnärztliche Prothetik und Werkstoffkunde der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, für die Überlassung des Themas und für seine freundliche Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Außerdem danke ich Herrn OA Dr. med. dent. F. Mack sehr für seine konstruktive und geduldige Betreuung dieser Arbeit, sowie für die effektive Zusammenarbeit.

Weiterhin bin ich den Zahntechnikern Frau Hensch, Frau Prägert, Frau Langfort und Herrn Haak, sowie Frau Werner für die Hilfestellungen während der Versuchsdurchführungen verbunden. Auch möchte ich mich bei Dr. Eidam aus der geologischen Fakultät in Greifswald und den Mitarbeitern der naturwissenschaftlichen Abteilung der Universität Rostock bedanken.

Ebenfalls danke ich den Firmen Hafner und Dentaurum für das Bereitstellen der Materialien.

Zum Schluss möchte ich mich auch noch bei meiner Familie, Freunden und Arbeitskollegen für deren Geduld und Unterstützung bedanken.