

3.7. Korrosionsprüfung dentaler Legierungen

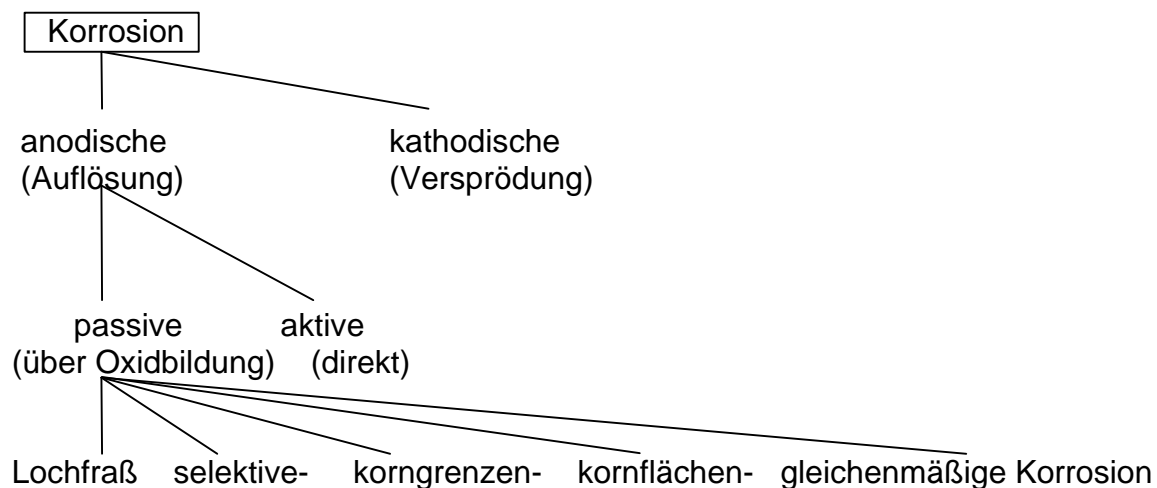
Metallische Materialien für den Einsatz in der Zahnheilkunde, wie z. B. Legierungen für Kronen, Brücken, Prothesen, Füllungen und orthopädische Arbeiten wie auch Implantate, müssen korrosionsstabil sein.

Sie sind in der Mundhöhle extremen Belastungen ausgesetzt, wie:

1. permanenter Feuchtigkeit
2. Temperaturschwankungen zwischen 5 und 55°C
3. wechselnden Belastungen (Kauen, Knirschen)
4. schwankende pH-Werte (9 - 2,5 in Spalten bis 1)
5. biologische Umgebung (Bakterien, Enzyme).

Unter Korrosion ist die Redoxreaktion des Substrates mit seiner Umgebung definiert und hat immer die Zerstörung des Substrates zur Folge.

Folgende Korrosionsarten können unterschieden werden:



Ursachen für korrosive Vorgänge können sein:

- ⇒ galvanische Elemente - Kontakt zwischen edlen und unedlen Materialien im Mund
- ⇒ Lokalelemente - Inhomogenitäten in den Legierungen, verarbeitungsbedingt
- ⇒ Belüftungselemente - in Spalten bei Paßungenauigkeiten, Randspalten von Füllungen
- ⇒ Ermüdungserscheinungen, die Festigkeit betreffend - zu starke Belastungen können die Korrosionsprozesse motivieren.

Die Korrosionsstabilität eines metallischen Körpers wird wesentlich bestimmt durch dessen Oxidationsfreudigkeit, d.h. die Bereitschaft Elektronen abzugeben. Entsprechend sind die Elemente in der elektrochemischen Spannungsreihe zusammengefaßt. Bezugspunkt bildet hier die Fähigkeit im Kontakt mit H⁺ Ionen (Protonen) diese zu H₂ zu reduzieren. (Wasserstoffkorrosion).

Da das Redoxpotential für die Reaktion $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ $E_0 = 0\text{ V}$ gesetzt wurde, ergibt sich somit die Unterscheidung in edle, d.h. Elemente mit positivem Redoxpotential (>0V), und unedle, d.h. Elementen mit negativem Redoxpotential (< 0V).

Korrosive Prozesse sind an die Kopplung von kathodischem, d.h. Elektronen liefernden, und anodischem, d.h. Elektronen verbrauchenden, Prozeß gebunden.

Die anodische Reaktion ist im Falle korrosiver Prozesse immer die Metallauflösung:

A: anodische Reaktion:



Als kathodische Reaktion sind in Abhängigkeit vom pH-Wert und dem Sauerstoffgehalt des Elektrolyten (O₂-Gehalt) folgende 4 Reaktionsgleichungen denkbar:

Tab.: K-1 **K: kathodische Reaktionen**

	sauer (s)		neutral/basisch (b)
1	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	3	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
2	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	4	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$

Zur Beschreibung des Zustandes werden die Nernst'sche Gleichung und das Faraday'sche Gesetz herangezogen. Ersteres gibt Auskunft über die thermodynamische Möglichkeit des Ablaufes korrosiver Prozesse, wohingegen letzteres direkt die Stoffbilanz beschreibt.

Die Nernstsche Gleichung für die Einstellung des Gleichgewichts - oder Ruhepotentials lautet:

$$E_{\text{eq}} = E_0 + \frac{RT}{zF} (2,3 \lg \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}})$$

c_{ox} = Konzentration der oxidierten Komponente

c_{red} = Konzentration der reduzierten Komponente

T = absolute Temperatur

R = Gaskonstante

F = Faradaykonstante

$$2,303 \cdot \frac{RT}{F} = 0,059\text{ V}$$

$$E_{\text{eq}} = E_0 + (0,059/z) \cdot \lg(c_{\text{ox}}/c_{\text{red}})$$

Faraday'sches Gesetz für die ablaufende Reaktion mit Auflösung des Metalls

$$i \cdot t = z \cdot n \cdot F$$

i = Korrosionsstromdichte [A/cm²]
 t = Reaktionszeit [s]
 z = Ladungszahl des Metalls
 n = umgesetzte Molmenge [mol] = m (Masse)/ M
(Molmasse)
 F = Faradaykonstante 96500 [As/mol]

Im Falle der Wasserstoffkorrosion, d.h. der Kopplung der Reaktion A mit den Reaktionen K1s bzw. K1b (siehe Tab.:K-1) liefern die gemessenen elektrochemischen Parameter unter Berücksichtigung des pH-Wertes direkte Informationen über den Korrosionsprozeß (siehe indirekte Methoden).

Faktoren, die die Korrosionsstabilität beeinflussen:

1. Art und Zusammensetzung der Legierung
2. Gefüge (homogen, heterogen, grob, fein)
3. Verarbeitung (überhitzt, verformt, gelötet, geschweißt)
4. Umgebungstemperatur (wechselnde Temperaturen, erhöhte Temperatur)
5. Zusammensetzung der Elektrolyten (Speichel)
 - Art und Konzentration der Anionen
 - pH-Wert
6. Zustand der Oberfläche (rauh, poliert, beschichtet)

Methoden zur Bestimmung der Korrosionsstabilität von Legierungen

Wie kann man die Korrosionsstabilität, d.h. das Korrosionsverhalten von dentalen metallischen Werkstoffen bestimmen?

Prinzipiell ist dies auf zwei Wegen möglich, auf direktem bzw. indirektem.

1. Direkte Verfahren

DIN Norm - Immersionstest

Danach werden die Proben 7 Tage in entsprechendem Elektrolyten gelagert. Durch Auswiegen der Proben vor und nach der Lagerung wird deren Gewichtsverlust bestimmt. Zur Sicherung der Ergebnisse ist eine Analyse der Lösung im Hinblick auf die in Lösung gegangenen Ionen erforderlich.

Bestimmung der korrodierten, d.h. der in Lösung gegangenen Bestandteile kann auf verschiedene Art und Weise erfolgen:

- polarographisch,
- photometrisch (Atom-Absorptions-Spektrometrie (AAS)/ICP)

Üblicherweise wird die AAS als Analysenmethode eingesetzt.

Vorteil des Immersionstests ist, daß er sehr einfach realisierbar ist.

Nachteile sind die Dauer des Versuches, die notwendige Menge an extra herzustellenden Proben für die Untersuchungen, mehr als 5, damit ein statistisch auswertbares Ergebnis erhalten werden kann, sowie die aufwendige Lösungsanalyse.

2. Indirekte Verfahren (ISO – Norm CD 10271)

Hierbei wird das elektro-chemische Verhalten dentaler Werkstoffe / ~stücke durch Simulation korrosiver Angriffe und der Bewertung des entsprechenden Reaktions- bzw. Antwortverhalten untersucht. Als theoretische Grundlagen dafür dienen die Nernst'sche Gleichung sowie das Faraday'sche Gesetz.

- **Bestimmung des Ruhepotential**, d.h. des Gleichgewichtspotentials eines Metalls/Legierung in der entsprechenden Lösung und der Verfolgung der Einstellung und Änderung des Gleichgewichtspotentials über einen langen Zeitraum (mehrere Stunden, Tage).
- **Aufnahme von Strom(I) – Spannungs(E) - Kurven**, d.h. einer für das elektrochemische Verhalten eines Metalls/Legierung in einem bestimmten Elektrolyten , z.B. physiologische Kochsalz – Lösung, typischen Kennlinie.
Damit verbunden sind die Simulation möglicher elektrochemischer Zustände, wie
 - die Ausbildung einer schützenden Oxid-, d.h. Passivschicht, auch als Passivierung bezeichnet,
 - aber auch der Ablauf von anodischen Auflösungsprozessen, auch als Korrosion bezeichnet.
- Korrosionsstrommessungen, d.h. die Messung des Stromflusses bei direktem Kontakt zweier unterschiedlicher Metalle, galvanisches Element.

Interpretation der I – E – Kurve:

Die folgenden Abbildungen zeigen den Verlauf der Strom – Spannungs – Kurven.

Wichtige Parameter sind :

1. Nullstrompotential $E_{I=0}$ (mV (SCE)) oder Korrosionspotential E_C (mV (SCE))
2. Passivstromdichte i_{300} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) bei $E=0,3\text{V}$ (SCE)
3. Durchbruchpotential E_D [mV (SCE)]
4. Stabilitätsbereich = $E_D - E_{I=0}$
(SCE – Saturated calomel Elektrode – gesättigte Kalomel Elektrode
Kalomel= Hg_2Cl_2)

Beispiel: I vs. E Kurve aufgenommen auf einer Co-Basis Legierung

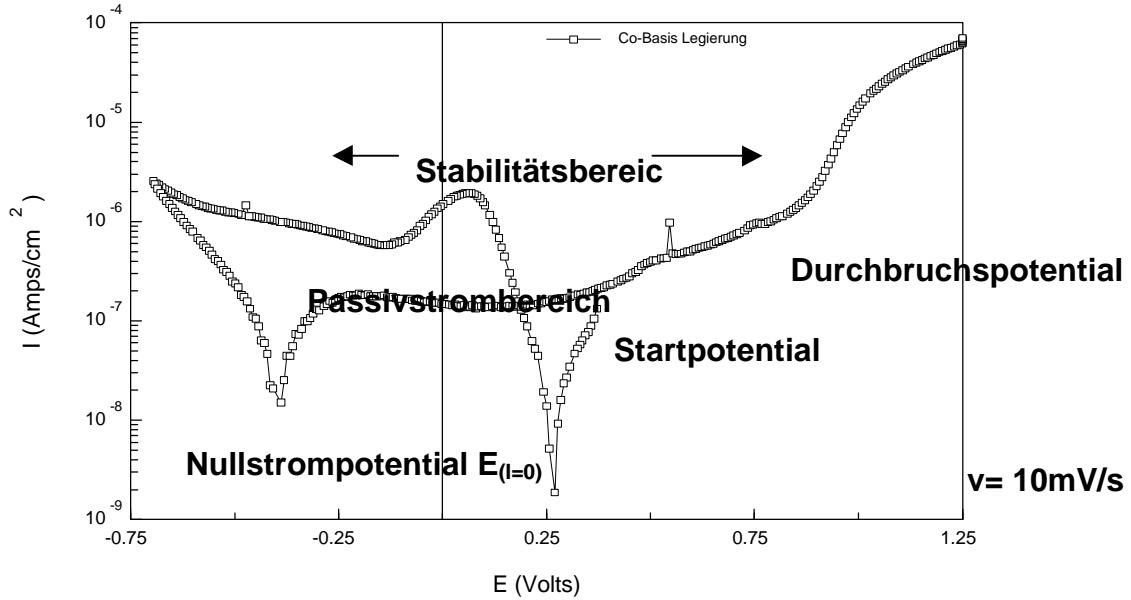
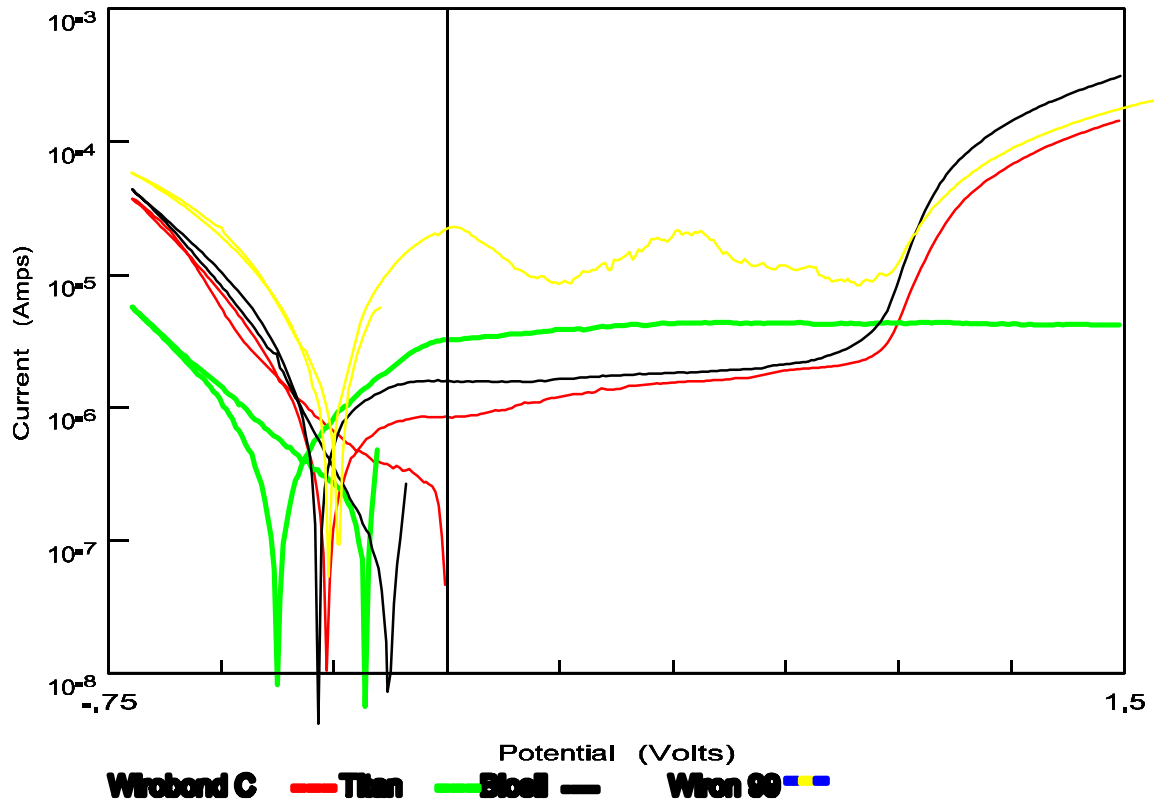


Abb. unten: I vs. E Kurven verschiedener Dentallegierungen in 1% NaCl, aufgenommen mit dem Mini-Cell- System



Häufigkeit der Elemente in der Erdrinde , Abgabe aus Dental – Legierungen , tägliche Aufnahme und Gehalt im menschlichen Körper

	Häufigkeit in der Erdrinde in %	aus Dentallegierungen in mg / (cm ² *d)	tägl.Aufnahme aus der Nahrung in mg / 70kg	Gehalt im menschlichen Organismus in mg / 70kg
Ag	0,00001	0,0076	0,010 – 0,040	keine Angabe
Al	7,57	n.d.	keine Angabe	50 - 150
Au	0,0000007	0,000063	keine Angabe	keine Angabe
Be	0,00053	n.d.	keine Angabe	keine Angabe
Co	0,0037	0,0018	0,150 – 0,900	1 - 3
Cr	0,019	0,025	0,080 – 0,125	6,0 – 12,0
Cu	0,01	0,003	0,05 – 5,0	80 - 250
Fe	4,700	0,0036	keine Angabe	4000 - 6000
Ga	0,0014	0,005	keine Angabe	keine Angabe
Hg	0,00004	0,0022	0,005 – 0,053	(mehrere 100µg)
In	0,0001	0,0007	keine Angabe	keine Angabe
Mn	0,085	n.d.	2,3 – 5,5	2 - 40
Mo	0,0014	0,003	0,09 – 0,50	5,0
Ni	0,015	0,033	0,16 – 0,90	0,5 -10
Pd	0,000001	0,0082	keine Angabe	keine Angabe
Pt	0,0000005	0,000004	keine Angabe	keine Angabe
Sn	0,0035	6,5	0,2 – 4,0	30
Ti	0,41	0,001	0,03 – 1,0	10 - 15
V	0,014	n.d.	0,01 – 0,1	20
Zn	0,012	0,107	13,0 – 15,0	2000 - 3000

pH - Werte des Speichels

Medium	pH - Wert
Tabak	8,0
Wasser	7,5
Tee	7,2
Milch	6,0
Milch, sauer	5,5
Wodka	5,0
Kaffee	4,5
Buttermilch	4,3
Tomaten	4,0
Gurken	3,9
Äpfel	2,5
Erdbeeren	2,5

