

FREDY SCHMIDLI¹
MARKUS JUNGO¹
KURT JÄGER¹
HEINZ LÜTHY¹
MARKUS BÜCHLER²

¹ Institut für Werkstoffwissenschaft, Technologie und Propädeutik, Universitätskliniken für Zahnmedizin, Basel, Schweiz

² Schweizerische Gesellschaft für Korrosionsschutz, Zürich, Schweiz

Korrespondenzadresse

Dr. Markus Jungo
Universitätskliniken für Zahnmedizin
Hebelstrasse 3, CH-4056 Basel
Tel. 061 2672629, Fax 061 2672677
E-Mail: fredy.schmidli@unibas.ch

Schweiz Monatsschr Zahnmed 119:
584–588 (2009)

Zur Veröffentlichung angenommen:
18. Februar 2009

Bestimmung der Korrosionsbeständigkeit von Dentallegierungen mit einer neuartigen Messmethode

Schlüsselwörter: Dentallegierungen, Korrosion, metallurgische Reaktionen, Splittertest, AAS-Analyse, Stromdichtespannungsmessungen, Korrosionswiderstand, Impedanzmessung, ec-pen

Zusammenfassung Ein für die potentielle Anwendung in der Mundhöhle modifizierter neu entwickelter Korrosionssensor der Schweizerischen Korrosionsgesellschaft wurde in vitro untersucht. Dieser erlaubt per Impedanzmessung mit einer speziellen Messsonde in der Grösse eines Bohrhandstückes eine schnelle Bestimmung der Korrosionsbeständigkeit. Die Messungen wurden an sechs gebräuchlichen Dentallegierungen (2 EM-, 1 Pd-Basis- und 3 NEM-Legierungen) zur Beurteilung der Methode durchgeführt, deren Korrosionsbeständigkeit aus früheren Spaltkorrosionstests bekannt war. Die Ergebnisse decken sich qualitativ vollständig mit den bisherigen Korrosionsprüfungen. Der Einsatz dieser Korrosionsprüfmethode direkt in der Mundhöhle erscheint aufgrund der Resultate vielversprechend.

Einleitung

Die rekonstruktive Zahnmedizin kann auf den Einsatz von Metallen und Legierungen noch nicht verzichten. Überall wo Stabilität, Aufnahme hoher Kaukräfte, aber gleichzeitig Elastizität und grazile Gestaltung gefordert sind, kommen nach wie vor hauptsächlich Metalle und Legierungen zur Anwendung. Eine negative Eigenschaft dieser Werkstoffe ist die mögliche Korrosion (JUNGO ET AL. 1999; WIRZ ET AL. 1987; REULING 1992; WIRZ ET AL. 1993; WIRZ & SCHMIDLI 1993A; WIRZ & SCHMIDLI 1993B; WIRZ ET AL. 2003). Zahnärztliche Legierungen werden daher grundsätzlich in vitro auch im klassischen elektrochemischen Verfahren der Stromdichtespannungsmessungen auf ihre Korrosionsfestigkeit überprüft (GEIS-GERSTORFER ET AL. 1989; MEYER ET AL. 1993; KAPPERT ET AL. 1994; LUTHY ET AL. 1996; RECLARU ET AL. 2005; NASCIMENTO ET AL. 2007).

Korrosiv freigesetzte Produkte können zu Reaktionen an Gingiva und Parodont (GUINDY ET AL. 2004) und am Zahnersatz führen (WIRZ ET AL. 1993; WIRZ ET AL. 1996). Nicht immer lassen sich solche Reaktionen eindeutig einem metallurgischen Geschehen zuordnen. Daher sind Untersuchungsmethoden notwendig, die eine eindeutige Korrelation zwischen Reaktion und verwendetem Werkstoff beweisen. Bevor ein Kronenersatz

erfolgt, muss die Gewissheit vorliegen, dass die vorliegende Reaktion tatsächlich auf ein korrosives Geschehen zurückzuführen ist.

Die heute zur Verfügung stehenden Untersuchungsmethoden für klinische Abklärungen sind die EDX (Energiedispersive Röntgenmikroanalyse), die AAS (Atom-Absorptions-Spektroskopie) und die ICP (Inductive Coupled Plasma emission spectroscopy). Mittels EDX (Energiedispersive Röntgenmikroanalyse) von Splintern lässt sich die Zusammensetzung des verwendeten Werkstoffes an Rekonstruktionen ermitteln (WIRZ ET AL. 1996; WIRZ ET AL. 2003). Die Analyse von Hart- und Weichgeweben nach metallischen Elementen mittels AAS (Atom-Absorptions-Spektroskopie) ermöglicht eine Aussage bezüglich einer Belastung der marginalen Gingiva im Bereich der Krone. Wenn sich von beiden Untersuchungsmethoden die Resultate der metallurgischen Zusammensetzung entsprechen, kann davon ausgegangen werden, dass die fragliche Reaktion auf ein korrosives Geschehen zurückzuführen ist.

Der Splittertest ist ein einfaches und kostengünstiges Verfahren, das ein rasches und zweckmässiges Resultat über eine Legierungszusammensetzung und deren Klassifikation liefert. Dieser Test gehört zu den Standarduntersuchungsmethoden unseres Instituts. Die Untersuchung liefert allerdings keine

direkte Aussage über eine eventuell stattfindende Korrosion. Dazu braucht es die zusätzliche Anwendung der Gingivaanalyse (WIRZ ET AL. 1987; WIRZ ET AL. 1993) mittels AAS oder ICP-Massenspektrometrie. Die Gewebeanalyse mit den AAS-/ICP-Methoden ist allerdings eine aufwändige und teure Untersuchung; rasche Resultate sind somit nicht möglich. Der praktisch tätige Zahnarzt erwartet bei Vorliegen des Verdachts einer Reaktion auf ein korrosives Geschehen eine Hilfestellung und eindeutige Aussage über die notwendige Entfernung und Neuanfertigung einer fraglichen Rekonstruktion. Die heute zur Verfügung stehenden Untersuchungsmethoden liefern diese Aussagen nicht in kurzer Zeit zu günstigen Bedingungen.

Seit einiger Zeit tendiert deshalb die Forschung dazu, eine einfache, zweckmässige und günstige Untersuchungsmethode zu entwickeln, die eine eindeutige und rasche Aussage über ein mögliches korrosives Geschehen zahnärztlicher Rekonstruktionen *in vivo* erlaubt.

Die Korrosion von Metallen und Metalllegierungen ist ein chemischer und elektrochemischer Prozess. Dieser Vorgang kann mit Potentiostaten (elektrischer Spannungsgeber) und geeigneten Elektrolyten (Säuren) ausgelöst und gemessen werden. Die direkte Ermittlung der Korrosionsbeständigkeit ist mit klassischen elektrochemischen Methoden *in vitro* möglich. Dazu sind Prüfmuster mit einigen Zentimetern Grösse und einer flachen definierten Oberfläche erforderlich.

Prüfungen an komplexen Oberflächen und kleinen Prüfkörpern waren bisher nur mit sehr grossem Aufwand möglich. Von der Möglichkeit der Untersuchung mit einer Messfläche von nur 0,8 mm² unter Verwendung des Mini-Cell-Systems an Kobaltbasis-Legierungen wurde von (NASCIMENTO ET AL. 2007) berichtet.

Die elektrochemischen Untersuchungsmethoden *in vivo* waren daher auf Einzelanwendungen beschränkt. Gerade bei der Qualitätssicherung in biomedizinischen Anwendungen und bei Messungen *in vivo* ist aber die einfache und schnelle Erfassung der Werkstoffbeständigkeit erforderlich. Mit der vorliegenden *In-vitro*-Untersuchung wird eine Korrosionsmessmethode vorgestellt, die diese Möglichkeit erfüllen könnte.

Material und Methoden

Von BÜCHLER ET AL. (2003) wurde ein Korrosionssensor für elektrochemische Prüfungen unter Praxisbedingungen entwickelt, der sogenannte ec-pen (Abb. 1). Er ist mit integrierten Elektroden sowie einer Prüflösung ausgerüstet und zeichnet sich durch sehr einfache Handhabung und Transportfähigkeit aus. Dadurch kann der ec-pen an beliebig grossen und kom-

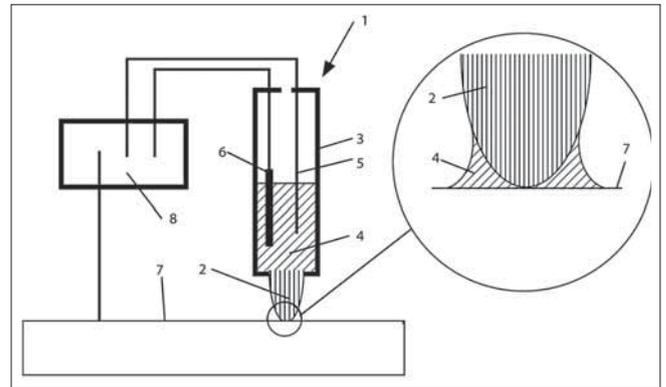


Abb. 2 Schematische Darstellung des Messaufbaus: 1: ec-pen, 2: Messspitze, 3: Gehäuse, 4: Elektrolyt, 5: Gegenelektrode, 6: Referenzelektrode, 7: Prüfkörper, 8: Potentiostat.

plexen Elementen zur schnellen Ermittlung der lokalen Werkstoffeigenschaften eingesetzt werden. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 2 dargestellt. Der ec-pen besteht aus einem Elektrolytreservoir, in welches die Referenz- und Gegenelektrode eintaucht. Beim Aufsetzen der Spitze des ec-pens auf das zu prüfende Bauteil fliesst Elektrolyt aus dem Reservoir nach und benetzt die Oberfläche. Dadurch wird unter Verwendung eines Potentiostaten die Durchführung von elektrochemischen Korrosionsmessungen mit minimaler Vorbereitung in kurzer Zeit ermöglicht.

Während die Aufzeichnung der Stromdichte-Potenzialkurven (Abb. 3) zeitintensiv und daher für Messungen *in vivo* nicht geeignet ist, wurde mittels Impedanzmessung bei einer Frequenz von 0,1 Hz innerhalb von 15 Sekunden Information über das Korrosionsverhalten ermittelt. Die Messung von Impedanzspektren ermöglicht grundsätzlich die Bestimmung des Polarisationswiderstandes und damit die Erfassung der Korrosionsgeschwindigkeit des Metalls (BARSOUKOV ET AL. 2005). Der Polarisationswiderstand zeigt den Widerstand des Werkstoffs gegen Metallauflösung. Je grösser der Polarisationswiderstand, desto geringer ist die Geschwindigkeit der Korrosion. Dazu ist aber die Messung eines Impedanzspektrums erforderlich, welche ebenfalls zeitintensiv ist. Die Messung bei einer einzigen Frequenz von 0,1 Hz stellt somit eine starke Beschleunigung der Impedanzmessung dar und erlaubt nicht die direkte Bestimmung des Polarisationswiderstandes. Dieser kann aber unter Vernachlässigung des ohmschen Spannungsfalls in der Zelle und unter Annahme einer Parallelschaltung von Doppelschichtkapazität und Polarisationswiderstand R_p entsprechend



Abb. 1 ec-pen zur lokalen Messung (Auflagefläche/Filzspitze 0,1 mm², Elektrolyt: Milchsäurelösung) mit Messanlage zur Messung der Stromdichtespannung wie Impedanz (Jaissle Potentiostat 1002 und Labtop)

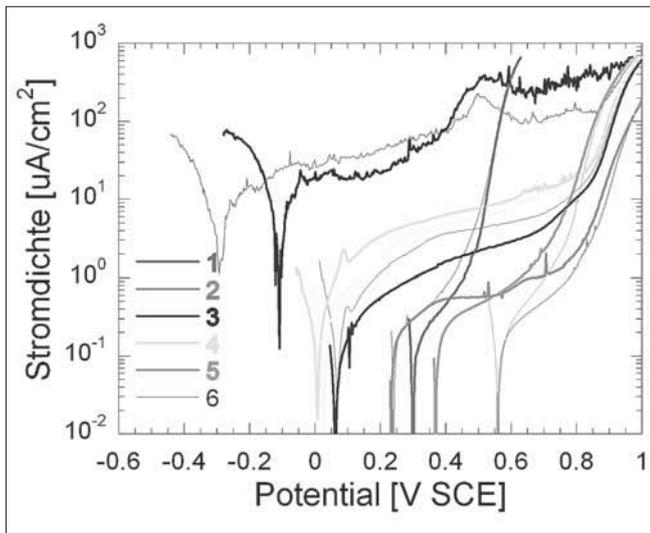


Abb. 3 Stromdichtespannungskurven: Je höher das Durchbruchpotential (VSCE), desto resistenter die Legierung

folgender Gleichung aus der gemessenen Impedanz Z und dem Phasenwinkel φ berechnet werden:

$$R_p = |Z| \sqrt{1 + \tan^2 \varphi}$$

Mit dieser neu entwickelten elektrochemischen ec-pen-Methode wurde der Korrosionswiderstand an 6 Dentallegierungen (Tab. I) bestimmt. Bei den verwendeten Dentallegierungen handelte es sich um eine hochgoldhaltige, eine goldreduzierte Edelmetalllegierung, eine Palladiumbasislegierung, zwei Ko-

baltbasislegierungen und eine Nickellegierung der Herstellerfirmen: Cendres & Métaux SA, CH, (Prüfkörper 1, 2 und 5), Dentaforum, D, (Prüfkörper 3 und 4) und M. Ahlden Edelmetalle GmbH, D, (Prüfkörper 6).

Diese Legierungen wurden bereits im Spaltkorrosionstest (WIRZ ET AL. 1987; WIRZ & SCHMIDL 1988) untersucht. Bei der Spaltkorrosionsmethode handelt es sich um eine chemische Korrosionsprüfung (WIRZ ET AL. 1987). In der vorliegenden Publikation wurden die AAS-Analysen-Messwerte der Expositionslösungen von künstlichem Speichel und von der Kochsalzlösung (0,9% NaCl) der Prüfkörper im polierten Zustand verwendet. Die gelösten Mengen der einzelnen Elemente pro Prüfkörper wurden addiert und in μg in der Tabelle II und in Abbildung 4 dargestellt.

Es wurden zwei Gussprüfkörper aus jedem Legierungs-Material ohne Altgold zahntechnisch nach Vorschrift vergossen.

Die Prüfkörpermasse waren bügelförmig:

10 mm×2 mm×1 mm.

Die Untersuchungen wurden im gegossenen und nachbearbeiteten Verarbeitungszustand vorgenommen (zahntechnische Poliermethoden nach Herstellerangaben).

Die Oberflächen der Proben entsprechen dem polierten Zustand wie bei den Spaltkorrosionsuntersuchungen (ASTM 1983) mit dem modifizierten Test von WIRZ ET AL. 1987.

Die Messungen erfolgten in der Versuchslösung entsprechend den Normen: UNI, EN, ISO 8891 (10,01 g/l Milchsäure, 0,1 M NaCl). Die Stromdichte-Potentialkurven wurden mit einer Messgeschwindigkeit von 1mV/s aufgezeichnet und sind in Abbildung 3 dargestellt. Die Messungen wurden mit 100 mV kathodisch vom Ruhepotential gestartet. Die Impedanzmessungen wurden mit einer Frequenz von 0,1 Hz und 5 sec vor-

Tab.I Nummerierung, Legierungstyp und Zusammensetzung der untersuchten Legierungen, Gehalt in Gewichts-% nach Herstellerangaben

Nr.	Legierungstypen	Au	Pd	Ag	Pt	Sn	In
1	Pd-Ag		54	38		8	
2	Au-hoch	81	2	3	12		1,7
		Co	Cr	Mo	Si	Ni	Ga
3	Co-Basis	65	28	4,5	*		
4	Ni-Basis	*	26	11	1,5	59	
		Au	Pd	Ag	Cu	Ga	In
5	Au-reduziert	44,6	39,5	5	*	1,4	8,6
		Co	Cr	Mo	Ni	Ga	In
6	Co-Basis (Ga)	52	25	4,5		6	5

Tab.II Vergleichende Liste der Korrosionsbeständigkeit der geprüften Legierungen (1–6) in Reihenfolge nach Messmethode

Korrosionsbeständigkeit	Stromdichte-Potenzialkurven	Impedanzmessung Nr. b	Spaltkorrosionstest Nr. a
hoch	2	2	2
	5	5	5
	1	1	1
	3	3	3
	4	4	4
niedrig	6	6	6

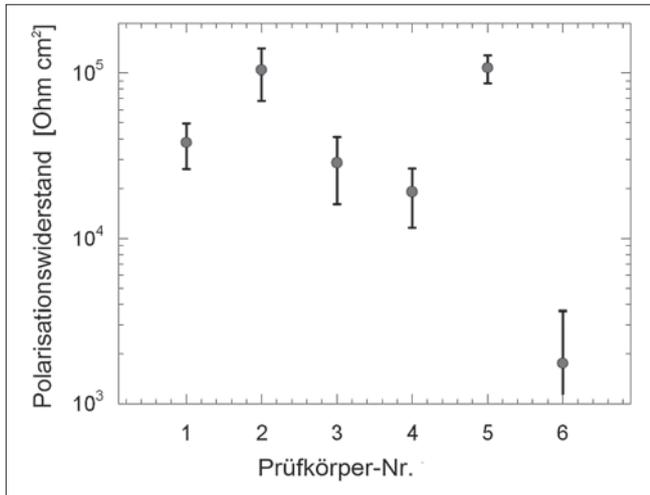


Abb. 4 Polarisationwiderstände aus der Impedanzmessung bei 0,1 Hz bestimmt auf dem Grundwerkstoff, extrapoliert auf 0 Hz unter Annahme einer Parallelschaltung von Polarisationwiderstand und Doppelschichtkapazität.

genommen. Verwendet wurde ein Jaissle-Potentiostat (Jaissle Elektronik GmbH, Waiblingen, Deutschland).

Mit einer speziell entwickelten Software (Polscan 7, Polres 6 der Corsensys AG, Cham, Schweiz) wurden die Messsignale ausgewertet. Jeder Probekörper wurde zweimal mit dem ec-pen ausgemessen.

Resultate

Die Resultate der Spaltkorrosionsuntersuchungen (WIRZ ET AL. 1987; WIRZ & SCHMIDL 1988) sind zum Vergleich zusammengefasst nochmals aufgeführt (Abb. 5). Die Ergebnisse der Stromdichte-Potentialmessungen und Impedanzmessungen mit dem ec-pen am Grundmaterial sind in den nachfolgenden Abbildungen 3 und 4 zu entnehmen.

Anhand der Messergebnisse in Abbildung 5 wurden die Austauschstromdichte sowie das Korrosionspotenzial bestimmt. Die Austauschstromdichte entspricht dem Korrosionsstrom, der durch Metallauflösung und Sauerstoffreduktion entsteht. Je grösser die Austauschstromdichte ist, desto grösser ist die zu erwartende Korrosionsgeschwindigkeit. Bei diesen Messungen

zeigt die Legierung 6 das schlechteste Verhalten, gefolgt von den Legierungen 4 und 3 (Abb. 3). Die Impedanzmessungen (Abb. 4) und die Untersuchung mittels Spaltkorrosionstest (Abb. 5) ergeben die gleichen Werte.

Aufgrund der Stromdichte-Potentialkurven und der Polarisationswiderstände lässt sich eine Reihenfolge der Korrosionsbeständigkeit der Legierungen aufstellen (Tab. II). Dabei zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Polarisationswiderständen aus der Impedanzmessung und den Ergebnissen der Stromdichte-Potentialkurven sowie des Spaltkorrosionstests.

Diskussion

Die Reproduzierbarkeit der elektrochemischen Messungen mittels ec-pen kann trotz der geringen Probenanzahl als gut bewertet werden. Eine Differenzierung der verschiedenen Werkstoffe bezüglich deren elektrochemischen Verhaltens ist möglich.

Die Stromdichte-Potentialkurven und die Impedanzmessungen ergaben qualitativ dieselbe Korrosionsbeständigkeit der Legierungen. Die Impedanzmessung bei einer Frequenz von 0,1 Hz weist eine höhere Messgeschwindigkeit auf als die Messung der Stromdichte-Potentialkurven. Das Überraschende an den Ergebnissen ist die Übereinstimmung der Korrosionsresistenz mit dem klassischen Spaltkorrosionstest (modifizierter ASTM-Test). Die Ergebnisse entsprechen auch der Klassifikation von MANARANCHE & HORNBERGER 2007 nach Korrosionsprüfung ISO 10271. Die Messungen an Rekonstruktionen am Patienten mit dieser Methode sind vielversprechend und werden inzwischen bereits rege im UZM Basel vorgenommen. Die Messanlage Mini-Cell-System um die Gruppe (NASCIMENTO ET AL. 2007) ist demgegenüber nicht geeignet, um Messungen am Patienten vorzunehmen.

Schlussfolgerungen

Das in der Untersuchung angewendete neue Messverfahren erlaubt eine Aussage über die Korrosionsbeständigkeit von Dentallegierungen, die mit den Ergebnissen herkömmlicher Labormethoden qualitativ übereinstimmt. Die Gestaltung der Messsonde und die angewendete, speziell schnelle Impedanzmessung lässt die neue Methode für die Anwendung in der Mundhöhle als geeignet erscheinen.

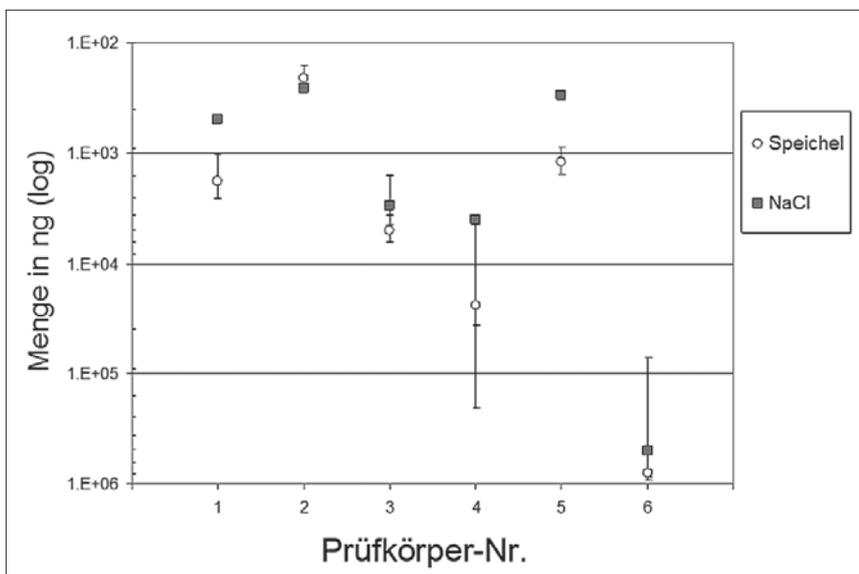


Abb. 5 Spaltkorrosionstest in NaCl und künstlicher Speichel; die gesamte gelöste Menge der Elemente ermittelt mit der AAS-Methode; logarithmische Aufzeichnung. Die geringste Menge entspricht der besten Korrosionsresistenz.

Summary

SCHMIDLI F, JUNGO M, JÄGER K, LÜTHY H, BÜCHLER M: •Bestimmung der Korrosionsbeständigkeit von Dentallegierungen mit einer neuartigen Messmethode• (in German). Schweiz Monatschr Zahnmed 119: 584–588 (2009)

A corrosion sensor newly developed by the Swiss Society for Corrosion, modified for a potential application in the oral cavity, was tested in vitro. By measuring the impedance with a special sensor in the size of a bur handpiece, it allows a quick determination of the corrosion resistance. For the evaluation of the method, measurements were done on six conventional dental alloys (two precious alloys, one Pd-based alloy and three non-precious alloys) which had been tested in crevice corrosion by the authors in an earlier stage. Qualitatively the results are quite in concordance with the ones got with the usual tests. On the base of the present results the use directly in the oral cavity of this corrosion test method appears to be very promising.

Résumé

Un senseur de corrosion, nouvellement développé par la Société Suisse de Corrosion, modifié pour une application potentielle dans la cavité buccale, a été testé in vitro. Par la mesure de l'impédance avec une sonde spéciale de la grandeur d'une pièce à main pour fraise, il permet une détermination rapide de la résistance à la corrosion. Pour l'évaluation de la méthode, des mesures ont été pratiquées sur six alliages dentaires courants (deux alliages précieux, un alliage à base palladium et trois alliages non-précieux), dont la résistance à la corrosion avait été déterminée antérieurement par les auteurs au moyen de tests de corrosion en crevasse. Du point de vue qualitatif, les résultats sont parfaitement en accord avec ceux obtenus avec les tests utilisés jusqu'ici. En conséquence, l'emploi de cette nouvelle méthode de test de corrosion, directement dans la cavité buccale, apparaît comme très prometteur.

Literatur

- ASTM: Pitting and crevice corrosion resistance of stainless steel and related alloys by use of ferric chloride solution. In: (Hrsg.): Annual book of ASTM standards. Metals Test Methods and Analytical Procedures, Philadelphia, G 48–76 (1983)
- BARSOUKOV E, MACDONALD, J. ROSS: Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment, and Applications. Second Edition, John Wiley & Sons, New York (2005)
- BÜCHLER M, VOÛTE C-H, BINDSCHIEDLER D, STALDER F: The ec-pen in quality control: Determining the corrosion resistance of stainless steel on-site. Non-Destructive Testing in Civil Engineering BB 85-CD (2003)
- GEIS-GERSTORFER J, SAUER K H, WEBER H, PASSLER K: Investigation of substance loss of gold, non-precious metal, and palladium-based alloys. Dent Labor (Munch) 37: 1605–1609 (1989)
- GUINDY J S, SCHIEL H, SCHMIDLI F, WIRZ J: Corrosion at the marginal gap of implant-supported suprastructures and implant failure. Int J Oral Maxillofac Implants 19: 826–831 (2004)
- JUNGO M, WIRZ J, SCHMIDLI F: Werkstoffbedingte Misserfolge unter besonderer Berücksichtigung der Metalle und Legierungen. Quintessenz 50 Nr. 10 (1999)
- KAPPERT H F, PFEIFFER P, SCHWICKERATH H: Zur Korrosionsfestigkeit aufbrennfähiger Edelmetalllegierungen. Dtsch Zahnärztl Z 49: 716–721 (1994)
- LUTHY H, MARINELLO C P, RECLARU L, SCHARER P: Corrosion considerations in the brazing repair of cobalt-based partial dentures. J Prosthet Dent 75: 515–524 (1996)
- MANARANCHE C, HORNBERGER H: A proposal for the classification of dental alloys according to their resistance to corrosion. Dent Mater 23: 1428–1437 (2007)
- MEYER R D, MEYER J, TALOUMIS L J: Intraoral galvanic corrosion: literature review and case report. J Prosthet Dent 69: 141–143 (1993)
- NASCIMENTO M L, MUELLER W D, CARVALHO A C, TOMAS H: Electrochemical characterization of cobalt-based alloys using the mini-cell system. Dent Mater 23: 369–373 (2007)
- RECLARU L, ESCHLER P Y, LERF R, BLATTER A: Electrochemical corrosion and metal ion release from Co-Cr-Mo prosthesis with titanium plasma spray coating. Biomaterials 26: 4747–4756 (2005)
- REULING N: Biokompatibilität dentaler Legierungen. Carl Hanser Verlag, München, Wien (1992)
- WIRZ J, JÄGER K, SCHMIDLI F: Metallionen im Gewebe. Quintessenz 44: 1833 (1993)
- WIRZ J, SCHMIDLI F: Corrosion behavior of cobalt based alloys for crowns and bridgework. Quintessenz 39: 1997–2008 (1988)
- WIRZ J, SCHMIDLI F: Unverträglichkeit gegenüber Modellgussprothesen (I). Quintessenz 44: 1033–1038 (1993a)
- WIRZ J, SCHMIDLI F: Unverträglichkeit gegenüber Modellgussprothesen (II). Quintessenz 44: 1189–1196 (1993b)
- WIRZ J, SCHMIDLI F, PETRINI M G: Metal intolerance. A frequent condition, but difficult to diagnose. Schweiz Monatschr Zahnmed 113: 284–295 (2003)
- WIRZ J, SCHMIDLI F, STEINEMANN S, WALL R: Fired alloys in the crevice corrosion test. Schweiz Monatschr Zahnmed 97: 571–590 (1987)
- WIRZ J, VOCK M, SCHMIDLI F: Splittertest – ein zuverlässiges Diagnosehilfsmittel bei Abklärungen von Metallunverträglichkeit. Quintessenz 47: 1373–1384 (1996)