

Nachhaltige Verbesserungen bei den Nickel-Basis-Legierungen

Dagmar Kunzmann, Helke Döring, Elke Rahm und Rudolf Holze

Zur Beurteilung der Korrosionsstabilität von Nichte- edelmetalllegierungen, die in der Zahnheilkunde für verschiedene Zwecke verwendet werden, wurden elektrochemische Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse mit den Resultaten oberflächenanalytischer Untersuchungen vor allem der Elementverteilung an der Oberfläche kombiniert wurden. Zwischen dem Verhalten der Kobalt- und der Nickelbasis-Legierungen konnten signifikante Unterschiede bei dem für die Beurteilung herangezogenen Durchbruchpotential gefunden werden. Sie sind allerdings bedeutend geringer als die anderenorts berichteten Unterschiede; offenkundig konnte die Korrosionsstabilität der Nickel-Basis-Legierungen nachhaltig gesteigert werden.

Einleitung

Neben hochgoldhaltigen Legierungen für Kronen und Inlays, die aus Kostengründen teilweise durch Palladiumbasis-Legierungen und andere edelmetallreduzierte Legierungen verdrängt wurden, finden edelmetallfreie Legierungen bei der Herstellung von Zahnersatz (zum Beispiel als Tragekonstruktion bei Prothesen oder Teilprothesen oder für

die Kronenherstellung in Aufbrenntechnik) breite Verwendung. Eine Vielzahl von Legierungen in stark unterschiedlicher Zusammensetzung wird angeboten. Günstige Verarbeitungseigenschaften, vorteilhafte mechanische Daten und attraktive Oberflächenbeschaffenheiten werden als Vorteile herausgestellt. Bei einigen Legierungen wird das Fehlen biologisch problematischer Metalle wie Nickel oder Beryllium hervorgehoben. Eingehende und vergleichende Untersuchungen der Korrosionsstabilität der in Deutschland verwendeten Legierungen fehlen weitgehend.

Da vereinzelt klinische Mißerfolge berichtet werden erscheint eine vergleichende Charakterisierung der Korrosionsbeständigkeit mit möglichst einfachen experimentellen Methoden, die potentiell eine breit angelegte Untersuchung mit vertretbarem Aufwand ermöglichen, wünschenswert. Da die Korrosion dieser Werkstoffe, wie grundsätzlich jede Korrosion metallischer Stoffe, ein elektrochemischer Prozess ist, sind dabei elektrochemische Untersuchungsverfahren von naheliegender Interesse. Als besonders aussagestark und dennoch mit überschaubarem apparativem Aufwand behaftet hat sich die zyklische Voltammetrie empfohlen, die bereits anderenorts bei in vitro Untersuchungen von Palladium-Basis-Legierungen und von Amalgamen [1,2] verwendet wurde.

Wir haben aus der Vielzahl der angebotenen Legierungen Nickel-Basis- und Kobalt-Basis-Legierungen typischer Zusammensetzung (Tabelle 1) ausgewählt, die nach zahnärztlicher Erfahrung derzeit verwendet werden.

Experimente

Aus den Legierungen wurden unter Beachtung der Herstellerangaben zu Gusstemperatur, Gussverfahren, Einbettungsmasse Gusskörper hergestellt. Neben zwei zylindrischen Körpern (Masse 40 mm lang, 5 mm Durchmesser) für die elektrochemischen Untersuchungen wurde ein scheibenförmiger Körper (30 mm Durchmesser, 3 mm Dicke) für die elektronenstrahlmikroskopischen Untersuchungen hergestellt. Die Dimensionen dieser Scheibe erlaubten die Untersuchung der Elementverteilung an der Oberfläche an Orten mit unterschiedlicher

Die Autoren

Dagmar Kunzmann studierte nach einer Ausbildung als Zahn- technikerin Chemie an der Technischen Universität Chemnitz. Nach der Diplomarbeit in Polymerchemie wechselte sie zur Technischen Universität München in den Arbeitskreis Prof. Nuyken.

Helke Döring studierte ebenfalls Chemie an der Technischen Universität Chemnitz; nach Abschluß ihrer Diplomarbeit in Technischer Chemie führt sie derzeit Untersuchungen für ihr Doktorarbeit in China durch.

Elke Rahm ist Technikerin und seit vielen Jahren Experte für mikroanalytische Oberflächenuntersuchungen an Metalllegierungen.

Rudolf Holze studierte Chemie an der Universität Bonn. Nach Diplom- und Doktorarbeit zu Komponenten für Batterien und Brennstoffzellen habilitierte er sich 1989 an der Universität Oldenburg über spektroskopische Methoden in der Elektrochemie. Seit seiner Berufung an die Technische Universität Chemnitz 1993 ist er dort Professor für Physikalische Chemie/Elektrochemie.



Erstarrungs- und Abkühlungscharakteristik: Am Rand erfolgt die Erstarrung naturgemäß schneller und potenziell weiter entfernt von der thermodynamischen Gleichgewichtsverteilung der Elemente in der Legierung als in der Mitte.

Die Zylinder für die elektrochemischen Untersuchungen wurden vom Gussbaum abgetrennt und von Hand unter möglichst weitgehender Beachtung der Herstellerangaben poliert. Die Härte der Legierungen erlaubte nur in wenigen Fällen die Herstellung eines Gewindeloches zur Halterung der Probe in der elektrochemischen Zelle, in der Mehrzahl der Proben wurde ein Kupferdraht als Halter und elektrische Verbindung angebracht und sorgfältig abgedeckt; beim Lötten wurde auf eine möglichst geringe thermische Belastung der Probekörper geachtet. Die elektrochemischen Messungen wurden in einer Dreielektrodenanordnung mit einer gesättigten Kalomelbezugselektrode und einer Platingegenelektrode mit luftgesättigtem Fusayama-Kunstspeichel bei 37 °C mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 mV·s⁻¹ durchgeführt. Ein Eigenbaupotenzio- und ein Rechner mit Wandlertkarte und selbst entwickelter Software wurden verwendet.

Die Untersuchung der Elementverteilung an der Oberfläche der scheibenförmigen Proben wurde nach deren Politur mit einem Cameca SX 100 durchgeführt.

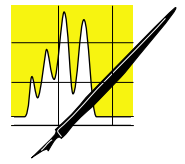
Resultate und Diskussion

Die tatsächliche durch Mittelung über eine ausreichend große Zahl von Messpunkten auf der Probenoberfläche mit der Elektronenstrahlmikrosonde bestimmte Zusammensetzung an der Oberfläche von Gusskörpern zeigte nur wenig auffällige Abweichungen von den Herstellerangaben. Die lokale Verteilung der verschiedenen metallischen Bestandteile an der Gussoberfläche wurde mit der gleichen Technik studiert. Bei Wirobond C zeigte sich eine sehr lokalisierte Cer-Abscheidung, dieses Element war nach Herstellerangaben nicht zu erwarten. Remanium 2000 zeigte erhebliche Schwankungen des lokalen Kobaltgehaltes (42 .. 68 At%, siehe Abbildung 1). Dabei war an kobaltarmen Stellen eine überdurchschnittliche Molybdän- und Wolframkonzentration festzustellen. Diese beispielhaft genannten Besonderheiten in der Oberflächenkonzentration der Metallbestandteile können auf das Korrosionsverhalten bedeutenden Einfluß haben.

Tabelle 1: Zusammensetzung der untersuchten Legierungen.

Hersteller: Austenal: 3, 4, 13; Dentaurum: 2, 8, 9; Bego: 1, 6, 7, 14; Krupp Medizintechnik (jetzt Austenal): 5, 11, 12; Schütz-Dental: 10

Aus den erhaltenen Voltammogrammen wurde das Durchbruchspotenzial durch Extrapolation des anodischen Stromanstiegs beim Erreichen des aktiven Bereiches der Metallauflösung ermittelt, außerdem wurden auffällige Strompeaks bei Elektrodenpotenzialen unterhalb des Durchbruchspotenzials identifiziert und mit der Oberflächenszusammensetzung der Legierungen in Bezug gesetzt. Bei der Legie-



AUFSÄTZE

		Massenprozent(%)					
Nickel-Basis-Legierungen		Ni	Cr	Mo	Si	W	Ce
1	Wiron 99	65	22,5	9,5	1	-	-
	gemessen	64,6	21,6	9,5	1,25	-	-
2	Remanium CS	61	26	11	1,5	-	-
	gemessen	57,1	23,8	12,6	2,1	-	0,13
						Ga	Fe
3	N/P ²	66,2	13,5	7	0,8	7,5	5
	gemessen	65,5	12,9	7,2	0,7	7,6	5,2
						Co	Nb
4	N/P ³	64	22	9	-	4	1
	gemessen	61,6	20,8	9,1	0,1	3,3	-
5	Supranium	61	21,5	9	2	4	-
	gemessen	62	22,2	9,1	1,3	3,1	-
6	Bellabond N	59,6	24	9,8	-	-	-
	gemessen	59,8	23,5	9,8	-	1,5	-
Kobalt-Basis-Legierungen		Co	Cr	Mo	Si	W	Ce
7	Wirobond C	61	26	6	1	5	-
	gemessen	61,6	24,2	5,0	0,6	4,8	0,2
8	Remanium CD	65	28	4,5	1,6	-	-
	gemessen	65,6	27,2	4,3	1,5	-	-
9	Remanium 2000	61	25	7	1,5	5	-
	gemessen	61,8	22,8	8,2	1,1	4,5	0,1
10	Microlit C	61	30	5,0	0,5	-	-
	gemessen	61	29,5	5,5	0,6	-	-
11	Bondi-Loy	66,5	27	5	1,5	-	-
	gemessen	68,8	24,3	5,5	0,8	-	-
						Ti	Mn
12	Dentitan	69,5	24	4,5	-	2	-
	gemessen	68,9	24,5	5	0,6	1	-
13	VI-Comp	61,1	32	5,5	<2	-	<2
	gemessen	61,7	32,3	5,4	1	-	-
						Mn	Fe
14	Wirobond LFC	33	30	5	1	1,5	29
	gemessen	33	30,5	5,2	1,1	0,4	29,6

Wiron 99 wurde im ersten Potenzialdurchlauf ein derartiger Strompeak (Abbildung 2) beobachtet, er geht auf mit der Mikrosonde gefundene lokale Eisenanreicherungen zurück. Sie werden offenbar selektiv rasch aufgelöst, im zehnten Durchlauf sind sie nicht mehr nachweisbar. Die lokalisierte Cer-Abscheidung bei Wirobond C verursachte dagegen trotz des unedlen Charakters dieses Elements keinen beobachtbaren zusätzlichen Stromfluss.

Das im Interesse der Beständigkeit wichtige Passivierungsverhalten konnte in unterschiedlicher Form beobachtet werden. Neben Legierungen (zum Beispiel WIRON 99), die bereits im ersten Potenzialdurchlauf nur sehr kleine Ströme zeigten, wurde bei anderen Legierungen eine rasche Passivierung nach anfänglich hohen Strömen beobachtet. Als typisches Beispiel zeigt Abbildung 3 das Verhalten von N/P².

Nickel-Basis-Legierungen	
Wiron 99	0,72
Remanium CS	0,69
N/P ²	0,55
N/P ³	0,58
Supranium	0,78
Bellabond N	0,7
Kobalt-Basis-Legierungen	
Wirobond C	0,64
Remanium CD	0,72
Remanium 2000	0,73
Microlit C	0,7
Bondi-Loy	0,7
Dentitan	nicht bestimmbar
VI-Comp	0,7
Wirobond LFC	0,3

Tabelle 2: Durchbruchspotenziale $E_{D,vs.SCE}$ / V.

Die ermittelten Durchbruchspotenziale E_D liegen (mit einer begründeten Ausnahme) mit $E_{D,SCE} = 0,55 \dots 0,8$ V bei den in früheren Untersuchungen für bereits länger erfolgreich eingesetzte Cobalt-Chrom-Legierungen gefundenen Werten [3,4]. Sie liegen sehr deutlich oberhalb älterer Werte für Nickel-Chrom-Legierungen, dies hängt möglicherweise mit dem zwischenzeitlich stark erhöhten Chromgehalt zusammen. Nickel und Kobalt haben dabei keinen merklich verschiedenen Einfluss. Auffallend ist der niedrige Wert von $E_{D,SCE} = 0,3$ V für das wegen vorteilhafter thermischer Ausdehnungseigenschaften hoch eisenhaltige Wirobond LFC.

Fazit

Insgesamt liegen die Werte zwar um ca. 0.4 V unterhalb der für Palladium-Basis-Legierungen [3, 4] ermittelten Werte, die rasche Ausbildung von Passivschichten läßt jedoch eine ausreichende Korrosionsstabilität erwarten. Zwischen den Produkten werden keine signifikanten Unterschiede beobachtet, die im Einzelfall den Einsatz einschränken könnten.

Danksagung

Für die Anregung zu diesen Untersuchungen, zahlreiche Diskussionen sowie die Herstellung einiger Güsse danken wir Dr. Moustafa Darwish, Bonn. Die Legierungsproben und weitere Hilfsstoffe wurden von den Herstellern kostenlos zur Verfügung gestellt.

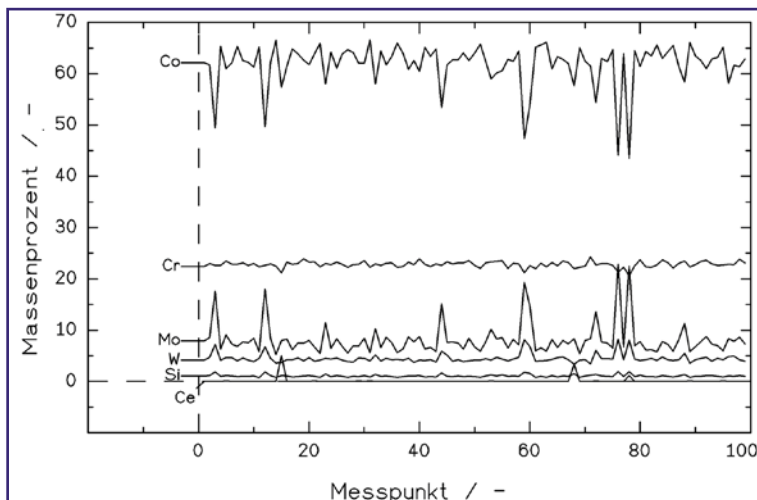
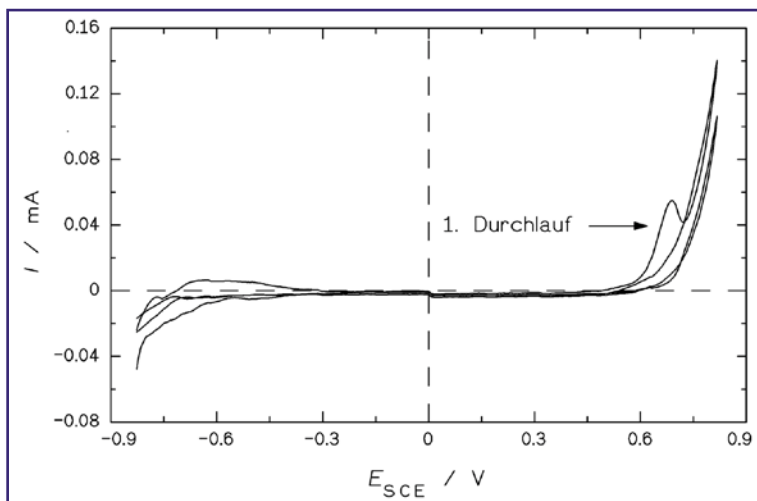


Abbildung 1: Elementverteilung (Linienscan) von Remanium 2000.

Abbildung 2: Zyklisches Voltammogramm von WIRON 99 in Kunstspeichel, luftgesättigt, $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.



Literatur

- (1) B. Westerhoff, M. Darwish und R. Holze, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 1142.
- (2) B. Westerhoff, M. Darwish und R. Holze, *J. Oral. Rehabil.* 22 (1995) 121.
- (3) C. Mülders, M. Darwish und R. Holze, *J. Oral. Rehabil.* 23 (1996) 825.
- (4) M. Darwish, C. Mülders und R. Holze, *Dtsch. Zahnärztl. Z.* 51 (1996) 101.

Abbildung 3: Zyklisches Voltammogramm von N/P² in Kunstspeichel, luftgesättigt, 1 mV·s⁻¹.

