



Zielsetzung

Die Fluoridexposition durch die tägliche Zahnpflege kann das galvanische Korrosionsverhalten von Implantatmaterialien, insbesondere des Titans [3,4], empfindlich beeinflussen. Dabei wirken die Fluoride auf ein schon bestehendes elektrochemisches Gleichgewicht ein und führen zu einer dynamischen Veränderung des Systems. Das Ziel der Studie war es diese **Dynamik** näher zu untersuchen und **Empfehlungen für die Praxis** zu gewinnen.

Methoden und Materialien

Dazu wurden **elektrochemische Rauschmessungen** für die Kopplungen Ti/Ti und Ti/CoCrMo vorgenommen. Zusätzlich erfolgte eine **optische Bewertung** der Proben und eine **Bestimmung des Massenverlusts** mittels Spektrometer (ICP-OES).

In den Versuchen wurden die Legierungen Titan Grade 2 und die CoCrMo-Legierung Ankatit U in neutraler und auf pH 3 abgesäuerter 0,9% NaCl-Lösung bei Fluoridkonzentrationen von 1.000, 5.000 und 10.000 mg/l NaF untersucht.

Elektrochemische Rauschmessungen (EN)

Sie funktionieren ohne von außen angelegte Spannung. Das Rauschen der einen Elektrode wird zur Messung der elektrischen Impedanz der anderen Elektrode genutzt.

Somit können zeitgleich **Stromdichterausmessungen (ECN)** und **Potentialrauschmessungen (EPN)** durchgeführt werden.

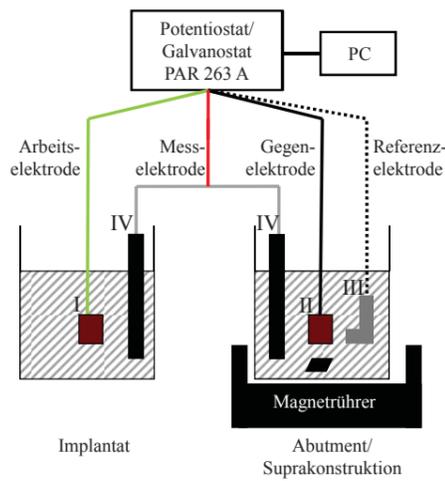


Abb. 1: 2-Kammer-System: (1) Ti-Probe & neutrale NaCl-Lösung, (2) Ti-/CoCrMo-Probe & neutrale/saure NaCl-Lösung, (3) (Ag/AgCl/Cl⁻)-Elektrode, (4) Graphitstäbe

EN-Messungen

Die **CoCrMo-Legierung** zeigte keine nennenswerten Effekte auf die Fluoridzugabe. Das **Titan** wies dagegen sowohl im neutralen als auch im sauren Milieu eine Reaktion auf die Fluoridzugabe auf. Während im **neutralen Milieu** nur eine leichte Beeinflussung mit anschließender Tendenz zur **Repassivierung** vorlag (I & II), wiesen die Messungen im **sauren Milieu** einen signifikanten Abfall in Stromdichte und Potential auf. Dabei waren zwei Kurvenverläufe deutlich von einander zu unterscheiden:

- Bei den **a-Kurvenverläufen** kam es zu einem Absinken der Stromdichte und des Potentials. Es lag **keine Tendenz zur Repassivierung** vor. (III & IV).
- Die **b-Kurvenverläufe** zeichnen sich dagegen durch ein zusätzliches zweites Absinken als Zeichen für **aktive Korrosion** aus (V & VI).

Mit zunehmender Fluoridkonzentration nahm auch der Anteil der b-Messverläufe zu. Auffällig war, dass entgegen der Literatur [2] die Zunahme der Reaktionsstärke mit zunehmender Fluoridkonzentration nicht statistisch signifikant war. Es bestand allerdings ein klarer Zusammenhang zwischen **Reaktionskinetik** und Fluoridkonzentration.

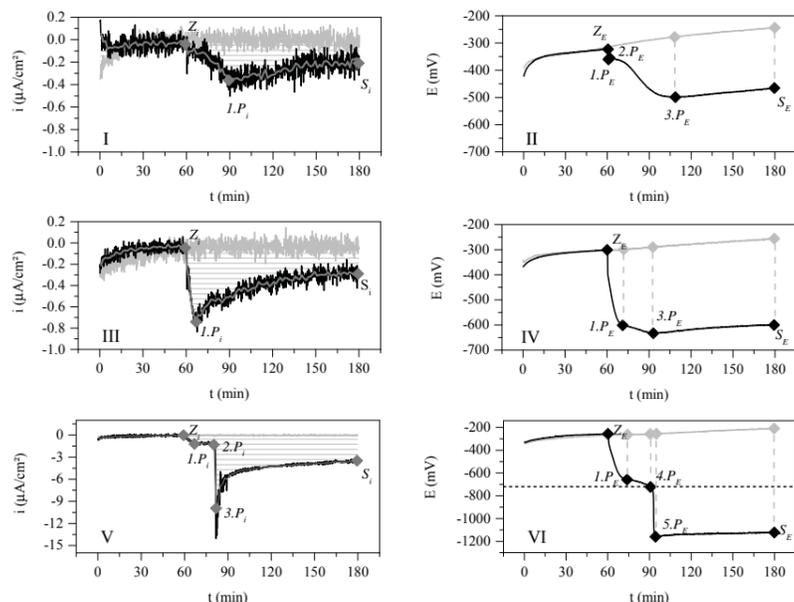


Abb. 2: Beispielhafte ECN- (links) und EPN-Messungen (rechts) der Ti/Ti-Kopplung bei 10.000 mg/l NaF: in neutraler Lösung (I & II); in saurer Lösung: a-Kurvenverlauf (III & IV) und b-Kurvenverlauf (V & VI)

Optische Auswertung

Die **CoCrMo-Proben** zeigten sowohl bei der makroskopischen als auch bei der mikroskopischen Untersuchung keine Auffälligkeiten.

Die **Ti-Proben** wiesen im **neutralen Milieu** nur bei 10.000 mg/l NaF **Ansätze von Lochfraßkorrosion** auf (II & VI). Im **sauren Milieu** reichten die Korrosionszeichen von **gleichmäßiger Flächenkorrosion (Rouging)** (III) bis hin zur **ausgeprägten Lochfraßkorrosion** (IV & VIII).

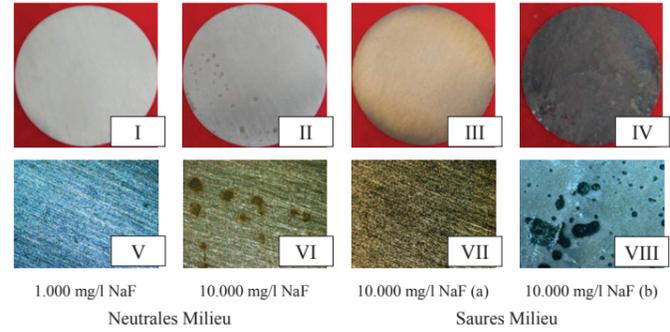


Abb. 3: Optische Probenauswertung: makroskopisch (oben) und 20fach vergrößert (unten)

Bestimmung des Massenverlusts

Bei den **CoCrMo-Messungen** waren keine Metallionen in der Lösung nachweisbar. Gleiches galt für die **Ti-Proben** im **neutralen Milieu**. In **saurer Lösung** waren dagegen Titanionen in der Elektrolytlösung detektierbar.

Versuche, den Massenverlust aus der Flächenladungsdichte zu errechnen, erwiesen sich in der Studie als ungeeignet, da Titan in NaCl-Lösung Verbindungen und Komplexe eingeht [1].

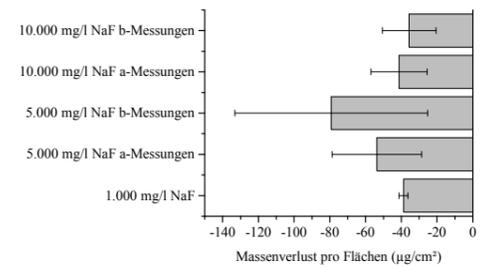


Abb. 4: Massenverlust von Titan im sauren Milieu

Klinische Relevanz

Die Kopplung Ti/CoCrMo ließ sich in der Tat nicht von den Fluoridionen beeinflussen. Bei der Kopplung Ti/Ti reichte das Spektrum dagegen abhängig von pH-Wert und Fluoridkonzentration von einer **temporären Beeinträchtigung** der Passivierungsschicht mit anschließender **Repassivierung** (im neutralen Milieu) bis hin zur **aktiven Korrosion** mit **ausgeprägter Lochfraßkorrosion** (b-Kurvenverläufe, Abb. 5).

Die relativ langsame Reaktionskinetik steht im Gegensatz zur kurzen Wirkdauer der Fluoridionen im Mund. Andererseits kam es besonders bei Titan in saurer Lösung trotz niedriger Flächenladungsdichte zu unerwartet hohen Massenverlusten.

Es ist also davon auszugehen, dass eine einmalige Exposition keine dauerhafte Schädigung hervorruft. Bei häufiger Fluoridexposition ist jedoch durchaus eine **Beeinflussung** oder **Schädigung der Ti/Ti-Kopplung** möglich.

Zusammenfassung

1. Steigende Fluoridkonzentration verringert die Korrosionsbeständigkeit von Titan. (✓)
2. Titan wird nur bei niedrigem pH beeinflusst. (✗)
3. Kobalt-Chrom-Molybdän wird nicht beeinflusst. (✓)

		F ⁻ -Konzentration		
		1.000 mg/l	5.000 mg/l	10.000 mg/l
pH-Bereich	neutral	Minimaler Effekt auf die Oxidschicht / keine Korrosion		Repassivierung
	saure	Beeinflussung der Oxidschicht/ galvanischen Korrosion		Auflösung der Oxidschicht aktive Korrosion

Abb. 5: Reaktion des Titans auf Fluoridzugabe

Empfehlungen für die Praxis

- Hohe Fluoridexposition (10.000 mg/l) vermeiden.
- Bei fluoridhaltigen Prophylaxeprodukten auf neutralen pH-Wert achten.
- Die Verwendung der CoCrMo-Legierung umgeht die Fluoridproblematik.

Quellen

- [1] Haarberg et al., J. Appl. Electrochem. **23**, 217-224 (1991)
- [2] Kong, Langmuir **24**, 5324-5331 (2008)
- [3] Lindholm-Sethson, Ardlin, J. Biomed. Mater. Res. A **86** 149-159 (2008)
- [4] Reclaru et al., Biomaterials **26** 4358-4365 (2005)