

**Dauerbruch- und Korrosionsuntersuchungen an oberflächen-
vergüteten Nickel-Titan- und Titan-Molybdän-Drähten**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Hohen Medizinischen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität
Bonn

Bashir Schatlo

aus Bonn

2014

Angefertigt mit Genehmigung der
Medizinischen Fakultät der Universität Bonn

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Christoph Bourauel

2. Gutachter: Prof. Dr. med. dent. James Deschner

Tag der Mündlichen Prüfung: 29.09.2014

Aus der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik, Propädeutik
und Werkstoffwissenschaften der Universität Bonn

Direktor: Prof. Dr. med. dent. Helmut Stark

- Stiftungsprofessur für Oralmedizinische Technologie -

Prof. Dr. rer. nat. Christoph Bourauel

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Literaturübersicht	7
1.1	Einleitung.....	7
1.2	Literaturübersicht.....	9
1.3	Verwendete Materialien.....	9
1.3.1	Nickel-Titan-Legierungen	10
1.3.1.1	Kristallographie der Nickel-Titan-Legierungen	11
1.3.1.2	Der Einweg- und der Zweiweg-Effekt.....	12
1.3.2	Titan-Molybdän-Legierungen	14
1.4	Der Biegeversuch / Dauerlastversuch	14
1.5	Korrosion	16
1.5.1	Korrosion und Biokompatibilität	19
1.5.2	Korrosionstests.....	19
2.	Fragestellung und Ziele	22
3.	Material und Methode	23
3.1	Material.....	23
3.2	Biegeversuch	24
3.3	Korrosionsflüssigkeiten.....	27
3.4	Der statische Immersionstest	27
3.5	Atomabsorbtionsspektrometrie	28
3.6	Rasterelektronenmikroskopie	30
3.7	Statistische Überprüfung der Ergebnisse	31
4.	Ergebnisse	32
4.1	Ergebnisse des Biegeversuchs/Dauerlastversuchs.....	32
4.2	Ergebnisse des statischen Immersionstests.....	35
4.3	Rasterelektronenmikroskopische Ergebnisse.....	37
4.3.1	Rasterelektronenmikroskopische Ergebnisse der Dauerbruchstellen.....	41

5.	Diskussion	44
5.1	Diskussion des Biegeversuches / Dauerlastversuchs	44
5.2	Diskussion des statischen Immersionstests	48
5.3	Diskussion der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen	50
5.4	Klinische Schlussfolgerungen.....	51
6.	Zusammenfassung.....	52
7.	Literaturverzeichnis	54
8.	Danksagung	62
9.	Lebenslauf.....	63

1. Einleitung und Literaturübersicht

1.1 Einleitung

Die Kieferorthopädie ist die "Lehre von der Erkennung, Verhütung und Behandlung der Dysgnathien" (Schmuth und Vardinon, 1994). Die kieferorthopädische Behandlungstherapie wird mittels herausnehmbarer und festsitzender Apparaturen durchgeführt. Das Mittel der Wahl bei einer festsitzenden kieferorthopädischen Therapie ist die Multi-bandapparat. Die eingesetzten Elemente sind Drahtbögen bzw. Bänder sowie die die Drahtbögen führenden Brackets, welche jeweils mittels Säureätztechnik auf den Zahnflächen aufgeklebt werden.

Nickel-Titan-Drähte werden neben Drähten aus Kobalt-Chrom-Legierungen und solchen aus Edelstahl seit etwa 40 Jahren in der Kieferorthopädie eingesetzt (Andreasen und Brady, 1972; Andreasen et al., 1979; Andreasen, 1980; Andreasen et al., 1985a; Andreasen, 1988). Titan-Molybdän-Legierungen wurden von Burstone und Goldberg (1980) in die Kieferorthopädie eingeführt. In der vorliegenden Arbeit wird das Dauerbruch- und Korrosionsverhalten an oberflächenvergüteten Nickel-Titan- und Titan-Molybdän-Drähten bzw. oben genannten Drahtbögen behandelt. Zum Vergleich werden identische Testreihen unter denselben Bedingungen an herkömmlichen unvergüteten Drähten identischer Legierungen durchgeführt und ausgewertet.

Die in dieser Arbeit getesteten Drahtbögen aus Nickel-Titan und Titan-Molybdän werden während der kieferorthopädischen Therapie im Rahmen der Multiband- und Multibrackettechnik eingesetzt. Das Ziel dieser Therapie ist die Behandlung von Zahnfehlstellungen, wobei ein Drahtbogen als Führungsbogen eingesetzt wird. Dieser bewegt die Zähne in mesiale oder distale Richtung und soll Kippungen oder Rotationen verhindern. Dies führt aber auch zu Reibung (bzw. Friktion genannt) im Draht-Bracket-Verbund. Die Reibung sorgt für einen Verlust der aufgewendeten Kraft. Dass der durch die Reibung resultierende Kraftverlust erheblich ist und mehr als die Hälfte der aufgewendeten Kraft kosten kann (Bourauel et al., 2010), wurde bereits in vorhergehenden Studien experi-

mentell gezeigt (Kamiyama und Sasaki, 1973; Kusy und Whitley, 1989a; Kusy und Whitley, 1989b; Schumacher et al., 1990).

Die Zusammenhänge sind in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Ein Ansatz zur Verringerung der Reibung ist die Suche nach der optimalen Oberflächenbeschaffenheit der eingesetzten Komponenten einer kieferorthopädischen Apparatur. Es besteht eine Relation der Oberflächenrauheit des Draht bogens im Draht-Bracket-Verbund, die mit einem erhöhten Friktions- bzw. Reibungsverhalten einhergeht (Domscheit, 1991; Drescher et al., 1989). Auch die verschiedenen Legierungen weisen unterschiedliche Reibungswerte auf. Die Reibungswerte des Beta-Titan liegen am höchsten, danach folgen die der Nickel-Titan- Drähte. Die geringste Friktion weisen Stahldrähte auf (Bourauel et al., 2010).

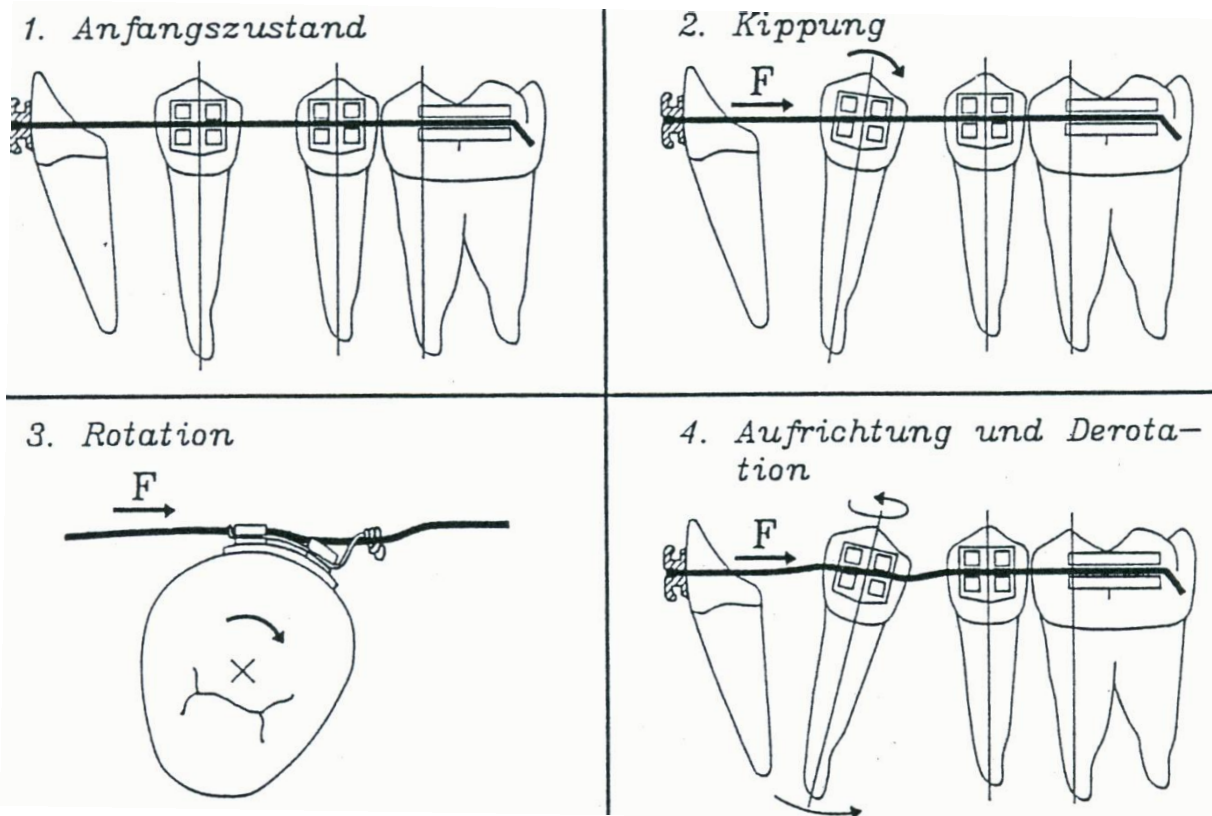


Abb. 1 : Einzelbewegungen eines Zahnes (nach Drescher et al., 1989).

1. Anfangszustand: Vereinfacht dargestellt von links nach rechts Frontzahn mit Bracket und eingespanntem Drahtbogen, Prämolaren und Molar mit Bracket und eingespanntem Drahtbogen. Der Drahtbogen ist idealisiert rechtwinklig zur medianen Senkrechten der Zahnwurzel ausgerichtet.
2. Physiologische Kippung durch die Kraft F , Spielraum verursacht durch Spiel im Bracketslot.
3. Okklusale Perspektive mit gleichzeitiger Distalrotation des Prämolaren.
4. Aufrichtung und gleichzeitige Derotation des Zahnes.

In der vorliegenden Arbeit soll unter anderem nachgewiesen werden, inwiefern die Oberflächenvergütung zur Reduktion der Reibung einen Einfluss auf das Dauerbruchverhalten der Drähte hat. Der Dauerlastversuch dient als experimenteller Nachweis um dieser Frage nachzugehen. Die Vergütung bzw. Modifikation der Drahtoberfläche hat neben dem Einfluss auf das Reibungsverhalten auch Einfluss auf die Ästhetik, das Korrosionsverhalten und die mechanische Dauerbelastbarkeit des Drahtes. Der oben genannte Dauerlastversuch soll den erst und letztgenannten Punkt klären. Ein weiterer Versuchsansatz, der statische Immersionstest, soll das Korrosionsverhalten bzw. die in-vitro untersuchte Ionenabgabe der analysierten Drähte bestimmen. Anhand derer lässt sich feststellen, wie korrosionsbeständig die getesteten Drähte in ihrer klinischen Anwendung beim Patienten sind.

1.2 Literaturübersicht

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit "Dauerbruch- und Korrosionsuntersuchungen an oberflächenvergüteten Nickel-Titan- und Titan-Molybdän-Drähten" und impliziert somit zwei Schwerpunkte, die in drei Unterkapiteln behandelt werden. Es wird zunächst auf die Charakteristika der Materialien Nickel-Titan und Beta-Titan eingegangen. Dies erfolgt in allgemeiner Form und in Anlehnung an die Funktion in der heutigen kieferorthopädischen Behandlung. Der nächste Schritt ist die Behandlung der Versuchsbedingungen des Dauerbruchversuchs mit den vorgestellten Legierungen. Darauf folgt das dritte Unterkapitel, welches nach einer allgemeinen Erklärung der Korrosion diese in Bezug auf die durchgeführten Testreihen im statischen Immersionstest erläutert.

1.3 Verwendete Materialien

Nickel-Titan, Titan-Molybdän und Edelstahl sind die üblichen in der Kieferorthopädie gebrauchten Legierungen. Verschiedene Behandlungsphasen erfordern hier zur Korrektur der Gebissanomalien unterschiedliche Materialien teils gegensätzlicher Eigenschaf-

ten. Im Folgenden werden die für die Arbeit relevanten Legierungen Nickel-Titan und Titan-Molybdän näher beschrieben.

1.3.1 Nickel-Titan-Legierungen

Nickel-Titan-Legierungen unterliegen den Gesetzmäßigkeiten der Pseudoelastizität (Marxkors et al., 2008). Sie verfügen über einen niedrigen Elastizitätsmodul, welcher nur 20-25 % dem des Stahls entspricht (Bachmann, 1987). Sie besitzen ein hohes Deflektionsvermögen und zählen zu den sogenannten Formgedächtnislegierungen. 1962 haben Buehler und Gilfrich als Pioniere die Beugung von Röntgenstrahlen am Kristallgitter gleichatomiger Nickel-Titan-Legierungen untersucht, um die außergewöhnlichen Eigenschaften dieses Werkstoffes zu erklären. Im gleichen Jahr entwickelten sie die Nitinol-Legierung, die zu 55 % aus Nickel und 45 % aus Titan besteht (Buehler et al., 1963).

Nitinol hat seit 1971 Anwendung in der Kieferorthopädie gefunden (Andreasen und Hillemann, 1971; Andreasen und Brady, 1972; Andreasen et al., 1979; Andreasen, 1980; Andreasen et al., 1985; Andreasen, 1988). Seither ist die Auswahl modifizierter orthodontischer Nickel-Titan-Bögen für den Kieferorthopäden stetig gewachsen. Ihre vergleichslosen oben genannten Eigenschaften machen diese Legierung mittlerweile unverzichtbar in der kieferorthopädischen Praxis (Bourauel et al., 1992; Stöckel, 1990).

1.3.1.1 Kristallographie der Nickel-Titan-Legierungen

Sowohl die Pseudoelastizität als auch der Formgedächtniseffekt lassen sich auf die besondere Kristallstruktur der Nickel-Titan-Legierung zurückführen (Buehler et al., 1963). Diese Attribute werden durch eine temperatur- und spannungsabhängige Kristallgitterumwandlung innerhalb der Legierung ermöglicht. Die jeweiligen Zustände des Metalls, auch "Phasen" genannt, werden als Austenit oder Hochtemperaturphase und Martensit oder Tieftemperaturphase bezeichnet. Je nach Zusammensetzung der Legierung kann

ihre Umwandlungstemperatur in einem Rahmen von -50 bis $+170$ Grad Celsius eingestellt werden (Marxkors et al., 2008).

In Abbildung 2 ist das Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines pseudoelastischen Werkstoffes graphisch dargestellt. Beim Nickel-Titan sowie anderen Werkstoffen, die den Gesetzen der Pseudoelastizität unterliegen, kommt es bei Kraftanstieg durch Auslenkung an einem bestimmten Punkt zu einer Umwandlung vom austenitischen zum martensitischen Zustand. Die Kraft bleibt bei weiterer Auslenkung konstant und bei Rückverformung ist nach einer kurzen Kraftabnahme wieder eine Konstanz zu sehen, in der Abbildung 2 anhand der Hysterese graphisch dargestellt (Bourauel et al., 1993).

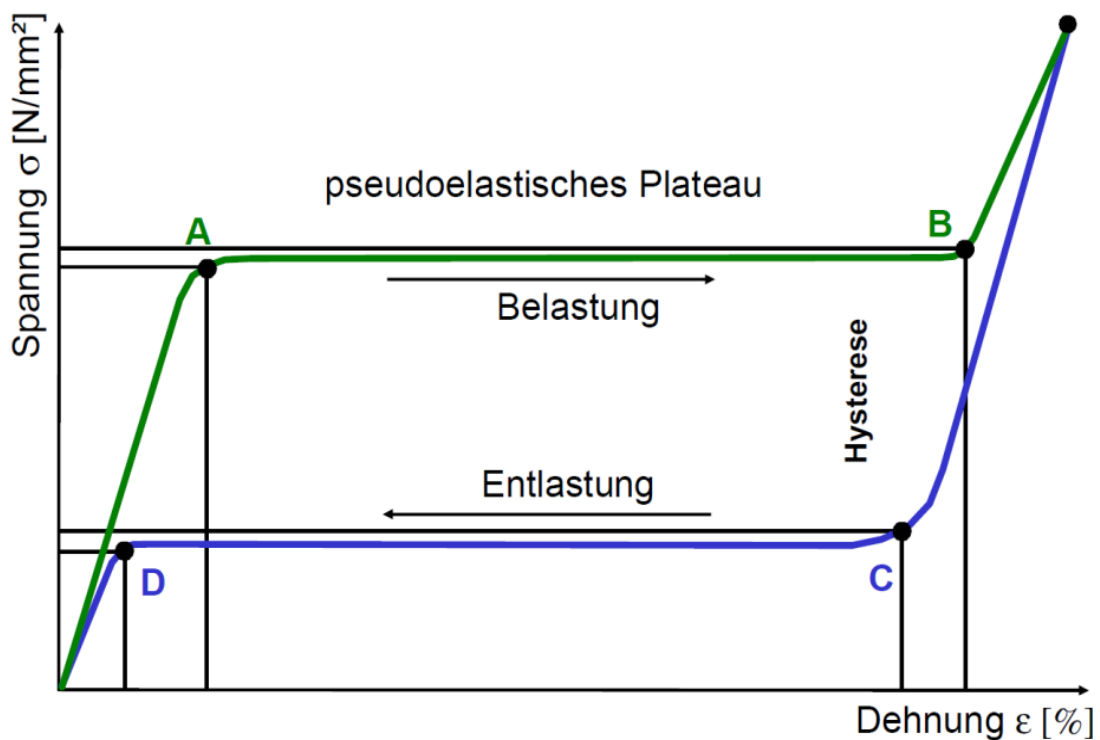


Abb. 2: Schematische Darstellung des Prinzips der Pseudoelastizität anhand des Spannungs-Dehnungs-Diagramms (nach Schmuth und Vardimon, 1994). Bis zum Punkt A wird der Werkstoff elastisch deformiert, zwischen A und B kommt es zu einer Kristallgitterumwandlung, die an dem Punkt B ausgeschöpft ist. Darüber hinaus würde es zu einer weiteren elastischen Deformation führen, die in eine plastische Deformation mündet (hier nicht mehr abgebildet) Auf dem blauen Graphen ist rückwärts betrachtet, bis zu dem Punkt C eine elastische Rückstellung erkennbar, der Bereich zwischen C und D zeigt die Rückstellung der Austenitphase, die beim Punkt D abgeschlossen ist (Marxkors, 2008)

Nickel-Titan liegt in seiner Hochtemperaturphase als kubisch-raumzentriertes Gitter vor, dem Austenit. In seiner Tieftemperaturphase kommt es zu der martensitischen Transformation, die durch eine Scherung des kubisch-raumzentrierten Gitters der Austenitphase um einen Winkel γ zur hexagonal dichtesten Packung des Gitters führt. Das entstehende Gitter erinnert an ein Fischgrätenmuster (Junker, 1996; Wang et al., 1968) und wird durch Martensitzwillinge gebildet. Diese Zwillingsbildung dient der gitterinternen Spannungsreduktion und impliziert eine geometrische Verschiebung der alpha plus und alpha minus Martensitanteile (Ebling, 1997; Haasen, 1984; Hornbogen, 1987). Abbildung 3 zeigt die schematische Darstellung der kristallographischen Umwandlung beim Einwegeffekt nach Stöckel (1988). Ist die Umwandlung temperaturinduziert, so ist der Anteil beider Kristallanordnungen von der Temperatur abhängig. Ist er spannungsinduziert so kommt es zu einer Orientierung der Martensitzwillinge in Richtung der mechanischen Belastung (Tautzenberger und Stöckel, 1986).

1.3.1.2 Der Einweg- und der Zweiweg-Memoryeffekt

Bei dem Einweg-Memoryeffekt wird der Nickel-Titan-Draht im martensitischen Zustand verformt. Die Deformation bleibt bis zum Zeitpunkt des Erreichens der Umwandlungstemperatur erhalten und der Draht nimmt seine ursprüngliche Form an, die auch bei einem Absinken der Temperatur erhalten bleibt. Abbildung 3 zeigt die schematische Darstellung der kristallographischen Umwandlung beim Einwegeffekt (Stöckel et al., 1988; Tautzenberger und Stöckel, 1986).

Die ausgehenden Formveränderungen beim Zweiwegeffekt sind größer als die beim Einwegeffekt, dies führt zu inneren Spannungen und einer nicht reversiblen Versetzung des Martensitgitters. Die irreversibel veränderten Gitteranteile verhindern bei Temperaturerhöhung eine Ausrichtung zur Ausgangsgitterstruktur. Wird der Draht nun abgekühlt, kehrt dieser durch Spannungsabnahme zwar in eine gebogene Form zurück, kann die Ausgangsbiegung aber nicht erreichen (Tautzenberger und Stöckel, 1986, Abbildung 4).

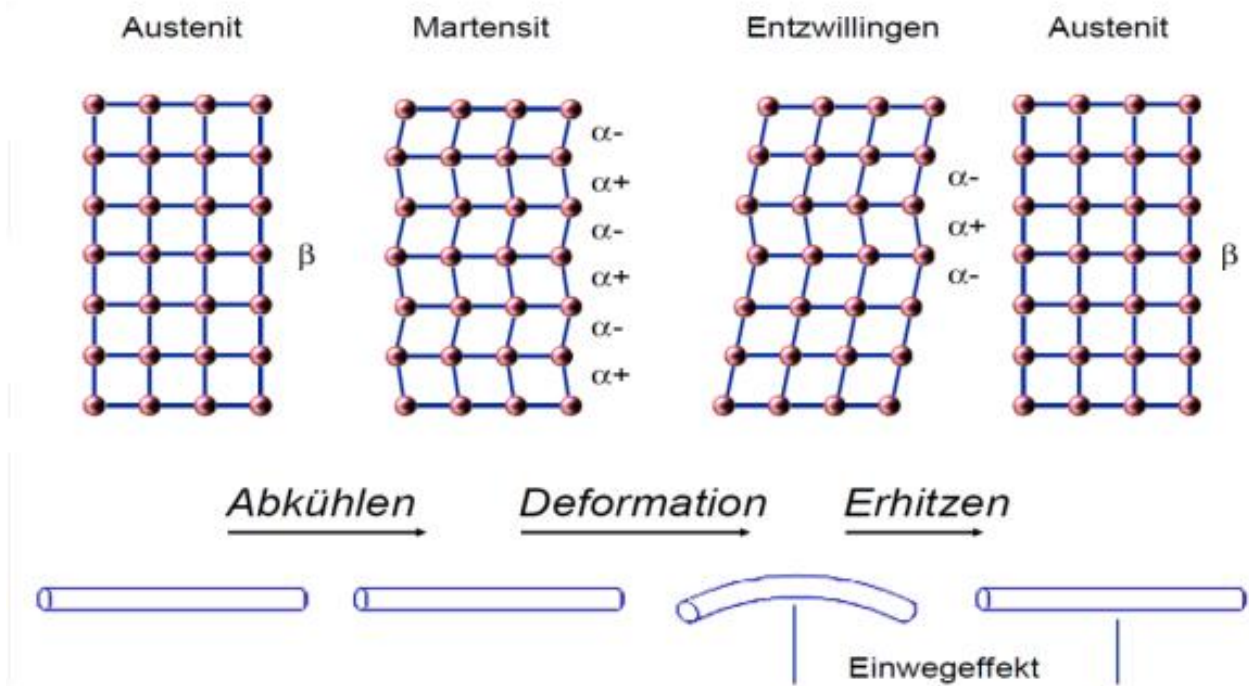


Abb. 3: Schematische Darstellung der kristallographischen Umwandlung beim Einwegeffekt (nach Stöckel et al., 1988; Tautzenberger und Stöckel, 1986)

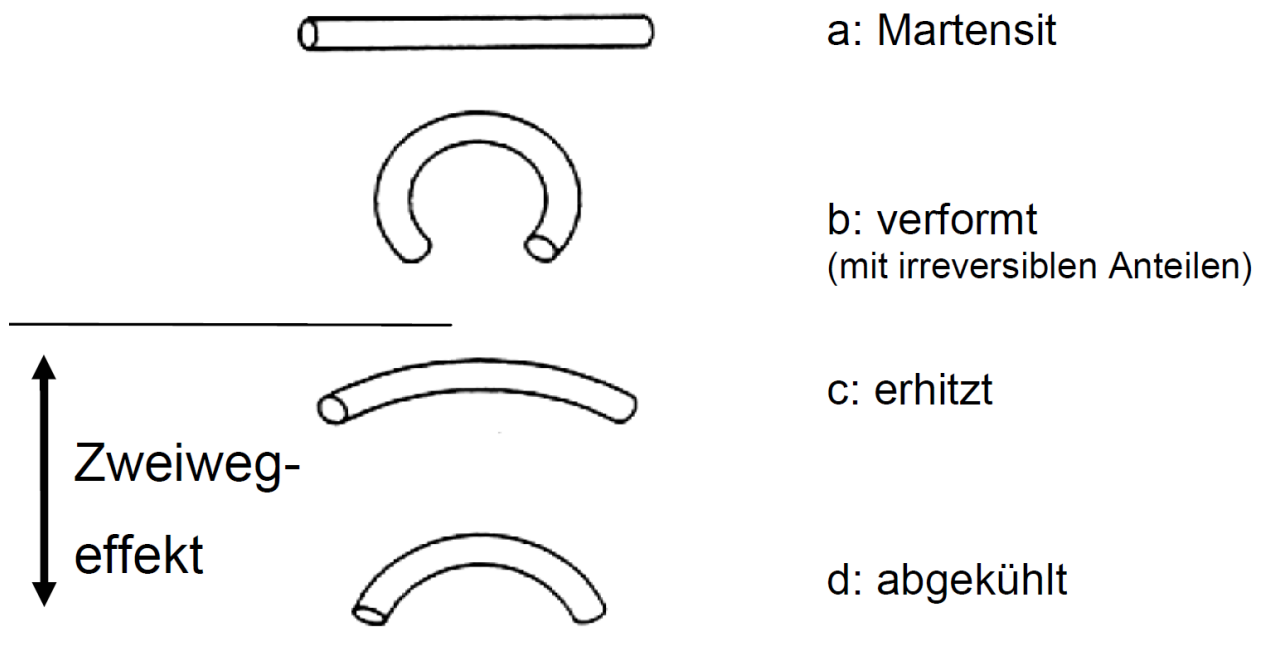


Abb. 4: Schematische Darstellung des Zweiweg-Memory-Effekts anhand eines Drahtes (nach Tautzenberger und Stöckel, 1986)

1.3.2 Titan-Molybdän-Legierungen

Die nickelfreien Titan-Molybdän-Legierungen gelten im Draht-Bracket-Verbund als reibungsintensiv und aus vorhergehenden Untersuchungen ist ihr Korrosionsverhalten besser als das von kieferorthopädisch eingesetzten Stahldrähten. Der Elastizitätsmodul der Titan-Molybdän-Legierungen beträgt circa 30 % dessen der Stahldrähte und ist im Vergleich zu Nickel-Titan-Drähten doppelt so hoch (siehe Tabelle 1, Sander et al., 2011). Dadurch sind in der kieferorthopädischen Anwendung, die auf die Zähne wirkenden Kräfte geringer (Schopf, 2000). Titan-Molybdän-Legierungen zeichnen sich durch eine gute Verformbarkeit, eine geringe Steifigkeit und ihr hohes Deflektionsvermögen aus (Burstone und Goldberg, 1980; Johnson, 2003).

Legierung	MPa
Edelstahl	210.000
Kobaltchrom	220.000
Titan	110.000
Titanmolybdän	65.000
Nickeltitan	30.000

Tab. 1: Elastizitätsmoduln kieferorthopädischer Legierungen (nach Sander et al., 2011)

1.4 Der Biegeversuch / Dauerlastversuch

Drähte werden klinisch häufiger auf Biegung als auf Zug beansprucht (Marxkors, 2008). Dies gilt auch für die in dieser Arbeit getesteten Drahtbögen. Wird ein Draht unter Last gebogen bzw. durchgebogen, so kommt es bei dem durchbiegenden Draht auf seiner konvexen Seite zu einer Zugbeanspruchung und auf seiner konkaven Seite zu einer Druckbeanspruchung, wobei die Grenzfläche zwischen Zug und Druckzone als neutrale Faser bezeichnet wird (Marxkors, 2008). Laut Hookschem Gesetz, welches die Proportionalität von Längen- zur Spannungsänderung beschreibt, steigt die Spannung des

Drahtes im Randbereich, während sie zum Bereich der neutralen Faser hin sinkt (Böge, 1992; Marxkors, 2008).

Bernoulli fasste vor ca. 220 Jahren, inspiriert durch die Biegung von Balken, die Variablen Kraft und Durchbiegung mit den Konstanten E-Modul, Länge und Balkenquerschnitt zu einer einzigen Formel des Biegeversuches zusammen (Sommerfeld, 1978; Sonneborn, 1991). Die mathematische Ermittlung der Variablen beim Biegeversuch erweist sich als aufwendiger als die des Zugversuchs. Während sich der Zugversuch anhand des Hookschen Gesetzes ableiten lässt, kommen bei der Differentialgleichung der Biegelinie die Variablen Drehmoment und Flächenträgheitsmoment hinzu. Bei der klassischen Drei-Punkt-Biegung kommt es zu einer punktuellen und mittigen Belastung eines Drahtes der Länge l an dem Punkt $l/2$ mit der Kraft F (Stüdemann, 1962). Wird dagegen die Probe mit einer regelmäßigen auf und absteigenden Kraft $F(t)$ belastet, ist nicht mehr von einem Biege- sondern einem Dauerschwingversuch die Rede (Sonneborn, 1991).

In vorliegender Arbeit fällt die Terminologie auf Dauerlastversuch oder Dauerbruchversuch im Sinne eines modifizierten Biegeversuches zur besseren Imitation der klinischen Situation. Hierbei können durch die Durchbiegungen des getesteten Materials bereits kleine Krafteinwirkungen bei hoher Lastspielzahl zu Riss- oder Brucherscheinungen am betreffenden Metall führen (Riebensahm et al., 1965; Stüdemann, 1962). Der Biegeversuch als in-vitro-Experiment hat eine besondere Relevanz, um die Drahteigenschaften zu überprüfen. Zu diesen gehören neben der Verformungsfähigkeit sowie der Biegefestigkeit des Drahtes auch der Elastizitätsmodul (Brantley und Myers, 1979; Goldberg und Burstone, 1979). Der E-Modul bezeichnet den für ein Material spezifischen „Widerstand gegen eine elastische Deformation“. Auf den für die Nickel-Titan-Legierungen spezifischen E-Modul wird in dem zugehörigen Kapitel näher eingegangen. Die erzielten Resultate des Dauerschwingversuches berücksichtigen auch die Drahtdimension sowie den Drahtquerschnitt (Brantley und Myers, 1979; Goldberg und Burstone, 1979).

Durch das sogenannte Wöhlerdiagramm lassen sich in einem Biegeversuch das Bruchereignis, die Zahl der Lastzyklen bis zu diesem sowie die Kraft F anhand der Wöhlerkur-

ve graphisch darstellen. Die Wöhlerkurve stellt sich, nach Eintragen der Werte für die einwirkende Kraft F und der zugehörigen Lastspiele, in Form einer Hyperbel dar (Riebensahm et al., 1965; Stüdemann, 1962). Die Dauerfestigkeit wird anhand der waagerechten Asymptote der Wöhlerkurve veranschaulicht. Bei der Dauerfestigkeit handelt es sich um die Spannung bei der es beim Erreichen der Grenzschwingzahl zu keinem Bruch des getesteten Drahtes kommt (Scharold, 2002). Somit können anhand des Wöhlerversuches mit resultierendem Wöhlerdiagramm Dauerfestigkeit und Zeitfestigkeit der untersuchten Proben ermittelt werden.

In der Arbeit von Scharold (2002) wurde der Biegeversuch als in-vitro-Experiment nach klinischem Gebrauch der Drahtbögen mit einer Dauer von 20 bis 180 Tagen angewandt. Wie in dem von uns angestrebten Versuch wurden die Drähte bis zu Ihrem Bruch belastet und entsprechende Referenzdiagramme nach Wöhler gefertigt. Die Zielsetzung seiner Arbeit, der Nachweis des Zusammenhangs des klinisch eingesetzten Drahtes zum Dauerbruchverhalten, steht laut seiner Arbeit in direktem Zusammenhang. Dies ist ein Indiz für den direkten Zusammenhang der Dauerbruchversuche mit den klinischen Eigenschaften eines Drahtes.

Der Dauerlastversuch von Sonneborn (1991) war bis auf einige Details in seinem Aufbau mit vorliegendem identisch. In seinem Versuchsaufbau war das Bracket am Probenhalter befestigt und zwei Edelmetallbolzen umgaben den Draht einseitig, jeweils auf dem Kraftaufnehmer und dem anderen Probenhalter platziert (siehe Abbildung 7). Er testete verschiedene Nickel-Titan-, Stahl- und Titan-Molybdän-Legierungen unterschiedlicher Fabrikate.

1.5. Korrosion

Korrosion ist eine nicht reversible Veränderung der Oberfläche eines metallischen Werkstoffes durch chemische oder elektrochemische Einflüsse. Dies kann zu Veränderungen der Materialeigenschaft und der biologischen Verträglichkeit führen (DIN/ISO 10271, 2001). In der Mundhöhle treten verschiedene Formen der Korrosion auf (Schatt

und Worch, 2003). Sie kann in Form eines gleichmäßig abtragenden oder lokalisiert stattfindenden Korrosionsangriffs stattfinden. Die gleichmäßige Korrosion führt zu einem gleichmäßigen Materialabtrag (Bergmann, 2009). Die lokalisierte Form der Korrosion wird unterteilt in:

1. Lochfrasskorrosion, die eintritt wenn vereinzelt korrosionsaktive Stellen auf einem Metall durch Elektrolyten hervorgerufen werden.
2. Kontaktkorrosion, welche dem Prinzip des Galvanischen Elements folgt, in dem es durch einen Elektrolyten zu einem Ionenstrom und so zu einem Abtrag von dem kathodischen zum anodischen Element kommt.
3. Spaltkorrosion, die auftritt wenn es durch fehlenden Sauerstoffaustausch zu einem durch PH-Wertabfall evozierten Materialverlust kommt.
4. Die selektive Korrosion ist eine Korrosionsform, die an mehrphasigen und an einphasigen Legierungen erscheint. Der selektive Korrosionsangriff verläuft entlang bestimmter Gefügebereiche des Werkstoffs. Per Definition fallen interkristalline Korrosion und transkristalline Korrosion unter den Begriff der selektiven Korrosion. Bei der interkristallinen Korrosion verläuft der Korrosionsprozess entlang der Korngrenzen. Bei der transkristallinen Korrosion verlaufen die korrosiven Angriffe durch die Körner (Bargel und Schulze, 2004; Nierlich, 2009). Die verschiedenen auftretenden Formen der Korrosion sind in Abbildung 5 nochmals dargestellt und erläutert.

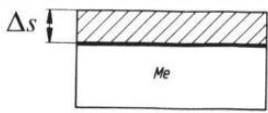
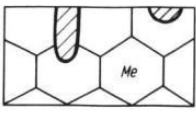
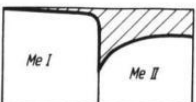
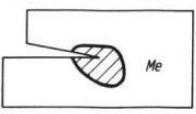
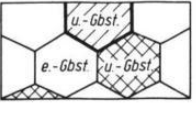
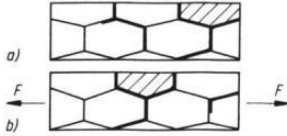
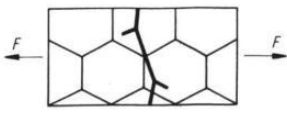
Angriffsform		Schema
Gleichmäßiger Flächenabtrag	Gleichmäßige Flächenkorrosion Δs Dickenabnahme	
Ungleichmäßiger (örtlicher) Abtrag	Lochfraß, Muldenfraß Örtliche Vertiefungen bei praktisch nicht angegriffener Umgebung	
	Kontaktkorrosion Bevorzugter Angriff des unedleren Me II (als Anode des Korrosionselementes)	
	Spaltkorrosion Bevorzugter Angriff des Spaltgrundes (als Anode eines Belüftungselementes)	
	Selektive Korrosion Herauslösung unedlerer Gefügebestandteile (e. Gbst. edlerer; u. Gbst. unedlerer Gefügebestandteil)	
	Interkristalline Korrosion Selektiver Angriff im Korngrenzenbereich a) ohne, b) mit statischer Zugbelastung	
	Transkristalline Rißkorrosion Korrosionsrisse außerhalb von Korngrenzen nach statischer Zugbelastung	

Abbildung 5: Darstellung der verschiedenen Korrosionsformen (nach Schatt und Worch, 2003). Die Angriffsformen der Korrosion unterteilt man in den gleichmäßigen Flächenabtrag und ungleichmäßigen Abtrag. Einzig bekannte Form des gleichmäßigen Abtrages ist die Flächenkorrosion, der ungleichmäßige Abtrag tritt auf als: Lochfraß, Kontaktkorrosion, Spaltkorrosion, selektive Korrosion, interkristalline Korrosion sowie transkristalline Korrosion

1.5.1 Korrosion und Biokompabilität

Die Korrosionsbeständigkeit eines dentalen Werkstoffes ist für den Einsatz in der Mundhöhle ein wichtiges Merkmal. Diese ist ein unmittelbarer Faktor der Biokompatibilität, die die materialspezifische Fähigkeit beschreibt, bei Anwendung des Werkstoffes vom Organismus akzeptiert zu werden und keine negative Gewebsantwort hervorzurufen (Duerig et al., 1999; Williams, 1996). Dem ist anzufügen, dass die Korrosion klinisch dental eingesetzter Werkstoffe, unter dem Einfluss des Speichels und anderer klinisch relevanter Faktoren nicht vollständig ausgeschlossen werden kann (Magnusson et al., 1982).

Der Einsatz korrosionsresistenter Werkstoffe ist sowohl in der konservierenden als auch prothetischen Zahnmedizin weit fortgeschritten, während die Anforderungen des kieferorthopädischen Behandlungsspektrums dies derzeit noch nicht zulassen (Wirz und Schmidli, 1997). Verschlechterte Werkstoffeigenschaften oder Gewebeunverträglichkeiten ließen eine große Zahl Versuche scheitern, kieferorthopädische Werkstoffe mit verbesserten korrosiven Eigenschaften zu entwickeln (Bachmann, 1987).

Das in der Mundhöhle vorhandene Milieu schließt neben Kaubelastungen, variierenden Temperaturen, dem Speichel und der damit einhergehenden Feuchtigkeitsbelastung noch weitere vom Individuum abhängige Faktoren, wie die Anwesenheit verschiedener Bakterien, ein, die Einfluss auf das Korrosionsverhalten haben. Auch der individuell variierende PH-Wert und der Anteil an Chlor-Ionen verändern die Eigenschaften des Speichels und somit das Korrosionsverhalten.

1.5.2 Korrosionstests

Vor allem unter Berücksichtigung einer steigenden Anfälligkeit zu Allergien in der Bevölkerung, der eventuellen Toxizität der intraoral eingesetzten Werkstoffe und ihrer Bestandteile sowie der Kanzerogenität, kommt Korrosionsuntersuchungen bei der Materialauswahl eine große Bedeutung zu. Vor allem Nickel wird mit beiden erstgenannten Punkten in Verbindung gebracht.

Um die Biokompatibilität eines Werkstoffes anhand der Korrosion zu erschließen, stehen verschiedene Tests zur Verfügung. Neben den elektrischen Messungen gibt es die Immersionstests (ISO DIN 10271, 2011). Das Korrosionsverhalten insbesondere von Nickel ist auf Grund der oben genannten Relevanz dieses Werkstoffes in der Kieferorthopädie und der zugleich zunehmenden Allergenität in-vitro und in-Vivo ausführlich untersucht worden.

Bei Immersionstests wird eine festgeschriebene Oberfläche des zu untersuchenden Werkstückes in ein festgelegtes Volumen einer genau definierten Flüssigkeit für einen festgelegten Zeitraum gelegt. Nun gibt es entweder die Möglichkeit, anhand eines Gewichtsverlustes am Werkstück die jeweilige Korrosion zu messen oder aber die Flüssigkeit zu analysieren. Hier können durch Analyse der Elektrolyte einzelne Legierungsbestandteile differenziert untersucht werden, was in dem erstgenannten Versuch allein anhand der Gewichts Differenz nicht möglich ist (Marxkors, 2008).

Korrosionsuntersuchungen dienen zur Charakterisierung der qualitativen korrosiven Eigenschaften des dentalen Werkstoffes (Tostmann, 2001). So untersuchten Es-Souni et al. (2005) die biokompatiblen Eigenschaften von Nickel-Titan-Legierungen und fanden einen Zusammenhang zwischen der Oberflächenrauheit der untersuchten Legierungen und ihren Korrosionseigenschaften.

In den von Knickenberg (2010) in-vivo durchgeführten Testreihen wurde Patientenspeichel auf korrodierte Nickel-, Aluminium-, Kupfer- und Eisenionen untersucht. In verschiedenen kieferorthopädischen Behandlungsphasen wurden den Patienten Speichelproben entnommen und analysiert. Nach Einsatz wurden korrodierte Mengen der jeweiligen Metallionen nachgewiesen. Patienten mit nachgewiesener Nickelallergie wurde angeraten, wenn möglich nickelfreie Konstruktionen zu tragen (Knickenberg, 2010). Vorangegangene in-vitro-Testreihen (Eschbach, 2009) führten zu der Erkenntnis, dass Allergiker auf nickelhaltige intraoral getragene Behandlungskonstruktionen verzichten sollten. Zu dieser Schlussfolgerung kam die Arbeit obgleich eine Nickelabgabe von nur 2 bis 12 µl/l im Kunstspeichel nachgewiesen wurde. Eschbach verwendete sowohl den dynamischen als auch den statischen Immersionstest in ihren Versuchsreihen.

In vorhergehenden Studien von Wu et al. (2006; als auch 2007) wurden Nitinol- Legierungen im Kurzzeit-in-vitro-Versuch auf Zytotoxizität untersucht. In dem untersuchten Zeitraum von acht Tagen konnten hier keine zytotoxischen Eigenschaften des Materials nachgewiesen werden. Langzeitstudien von Li et al. (2007) am Tiermodell zeigten ebensowenig zytotoxische Eigenschaften der Legierung. Bei Implantaten der Nitinol-Legierung konnten in der in-vivo-Studie von Assad et al. (2002) keine negativen Auswirkungen auf die Biokompatibilität erschlossen werden.

Ein direkter Vergleich der verschiedenen Studien fällt auf Grund der unterschiedlichen Versuchsaufbauten schwer. Das Korrosionsmedium in dem statischen Korrosionsversuch unserer Arbeit und die imitierte Körpertemperatur sind jedoch ausreichend, um unser Ziel, den quantitativen Nachweis von Nickelionen atomabsorptionsspektrometrisch nachzuweisen, zu erreichen.

2. Fragestellung und Ziele

In der vorliegenden Arbeit werden "Dauerbruch- und Korrosionsuntersuchungen an oberflächenvergüteten Nickel-Titan- und Titan-Molybdän-Drähten", durchgeführt. Die Fragestellung der vorliegenden Arbeit ist, ob sich durch die elektrochemische Behandlung der getesteten modifizierten Proben der Nickel-Titan- und der Titan-Molybdän-Legierungen verbesserte, gleichbleibende oder schlechtere Korrosions- und Dauerlasteigenschaften ergeben.

Einzelne Ziele können wie folgt definiert werden:

1. Anhand des statischen Immersionstests soll der Nickelgehalt des Kunstspeichels untersucht werden. Der Nachweis erfolgt durch Auswertung der Kunstspeichelprobe in einem Atomabsorptionsspektrometer.
2. Die Dauerlasteigenschaften der Drahtproben sollen anhand eines Dauerlastversuches ermittelt werden.
3. Die Oberflächeneigenschaften sind durch repräsentative rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zu dokumentieren. Diese erfolgen vor den oben aufgeführten Testreihen und jeweils danach, um die strukturellen Veränderungen der Proben zu analysieren. Der Anspruch der modernen klinischen Kieferorthopädie, die schon bestehenden bewährten Hilfsmittel durch Modifikationen zu optimieren, ist somit ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit.

Nachdem in Kapitel 3 die Versuchsaufbauten detailliert vorgestellt werden, sind in Kapitel 4 die Ergebnisse aufgeführt. Diskussion und Auswertung erfolgen in Kapitel 5 anhand der Ergebnisse.

Die zu dem Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse aus Meiers Arbeit werden in der Zusammenfassung in Kapitel 6 berücksichtigt.

3. Material und Methode

3.1 Material

Draht	Dimension	Bemerkung
Nickel-Titan Opto Therm Low Friction	1622	Vergütet
Opto Therm	1622	Unvergütet
Beta-Titan Beta Low Friction	1622	Vergütet
Beta-Titan	1622	Unvergütet

Tab. 2: Abgebildet sind die 4 Probenchargen. Von oben nach unten: 1. Spalte: Nickel-Titan vergütet, Nickel-Titan unvergütet. 2. Spalte: Beta-Titan vergütet, Beta Titan unvergütet

Bei den in dieser Arbeit getesteten Nickel-Titan-Drähten handelt es sich um Ni-Ti Opto Therm .016 x .022 upper Low Friction der Firma ODS (Kisdorf, Deutschland) sowie Ni-Ti LoFrix Opto TH .016 x .022 upper der Firma ODS (Kisdorf, Deutschland). Desweiteren wurden Drähte einer Titan-Molybdän-Legierung getestet. Zum einen waren dies Beta-Titan .016 x .022 upper LoFrix (vergütet) und zum anderen Beta-Titan .016 x .022 upper (unvergütet). Bei den beiden vergüteten LoFrix-Drähten handelt es sich prinzipiell um das gleiche Material wie die entsprechenden unvergüteten Drähte. Sie wurden jedoch einer zusätzlichen elektrochemischen Oberflächenbehandlung unterzogen, um die Oberflächenrauheit zu reduzieren. Wie auch in den Arbeiten von Johannessen (2012) und Meier (2014) dargestellt, ist das genaue Vorgehen der Vergütung noch nicht zum Patent angemeldet und unterliegt daher der Geheimhaltung. Weitere Details können daher nicht dargestellt werden.

Für die Dauerlastversuche wurden jeweils pro Legierung fünf Proben in 2 cm lange gerade Stücke geschnitten und in den speziell für Dauerlastversuche konstruierten Versuchsaufbau eingesetzt. Danach wurden ein 1 cm langes bzw jeweils pro Probencharge ein 1,05 cm langes Drahtstück abgetrennt und auf Korrosioneigenschaften untersucht. Für den Dauerlastversuch und die Korrosionsuntersuchungen kam Fusayama-Kunstspeichel zum Einsatz. Zur Untersuchung der Korrosionseigenschaften wurde ein Atom-

absorptionsspektrometer benutzt und die mikroskopische visuelle Auswertung der Drahtabschnitte fand in einem Rasterelektronenmikroskop statt.

3.2 Der Biegeversuch

Aufgrund der physiologisch auch axial doppelseitigen Belastung eines Drahtbogens im Draht-Bracket-Verbund wurde in dieser Arbeit nicht der klassische Drei-Punkt-Biegeversuch angewendet, da die Belastung auch an den Drahtenden beidseitig erfolgen sollte. Der in der Versuchsanordnung der klinischen Situation entsprechend mit Gummiligatur im Bracket befestigte Draht wurde beidseitig jeweils zwischen zwei senkrecht und parallel angeordnete, im Querschnitt kreisrunde Edelstahlorne eingespannt (Abbildung 6, Abbildung 7). Das Bracket wiederum ist an einem Kraftaufnehmer befestigt. Während des gesamten Versuchsdurchlaufs befand sich der Draht in einem kontinuierlich temperierten Kunstspeichelbad bei einer Temperatur von 37° C. Der Kunstspeichel wurde täglich gewechselt und das Gefäß gereinigt. In Abbildung 8 ist die Prüfapparatur mit dem temperierten Gefäß zu sehen. Das doppelwandige Gefäß wurde mit destilliertem, temperiertem Wasser durchspült.

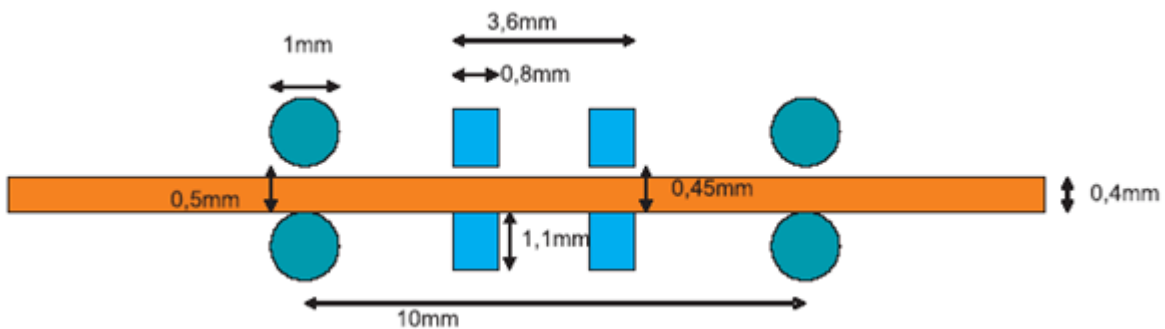


Abb. 6: Schemazeichnung der Belastungsgeometrie (Arndt, 2006). Der Draht wurde zwischen den beiden Dornen beidseitig eingespannt, in der Mitte das Bracket

Die Prüfapparatur war mit einem PC verbunden. Der elektrische Widerstand der Drahtabschnitte wurde mit dem Digitalmultimeter 196 System DMM der Firma Keithley gemessen, das ebenfalls mit dem Computer verbunden war. Der Computer nahm Kraft/

Auslenkungsdiagramme nach 1, 20, 100, 500, 1000 und jeweils nach 10000 Zyklen auf. Bei Bruch des Drahtes stoppte das Programm selbstständig. Anhand der Messung und der entsprechenden Grenzspielzahlen ließ sich das zugehörige Wöhlerdiagramm für die jeweilige Auslenkung darstellen. Die Auslenkungen der Drahtproben wurden auf 0,5 mm, 1,0 mm, 1,5 mm, 2,0 mm und 3,0 mm festgelegt. Die Drahtlängen aller getesteten Proben betragen exakt 20mm.

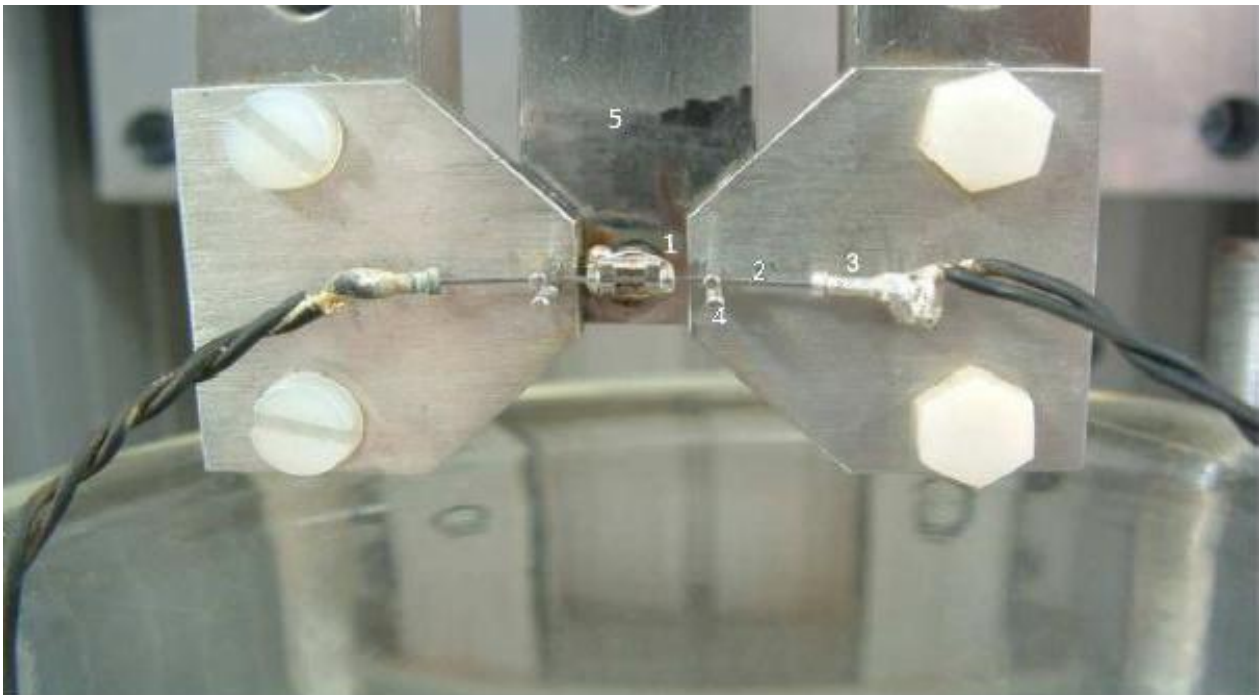


Abb. 7: Aufhängung des Drahtes im Dauerlastversuchsstand. 1: am Kraftaufnehmer festgeschweißtes Bracket mit einem das Bracket und Drahtstück einspannenden Elastic. 2: Drahtstück des jeweiligen Drahtbogens. 3: Spannungssensor. 4: Eines der vier symmetrisch befestigten Edelstahldorne 5: Kraftaufnehmer

Da die im Rahmen dieser Arbeit ausgeführten Versuche nicht am lebenden Organismus eines Menschen, sondern in-vitro durchgeführt wurden, war eine sich stellende Herausforderung, das Milieu der Mundhöhle mit der Auswahl des Korrosionsmediums möglichst realitätsnah zu imitieren. Der Kunstspeichel nach Fusayama (Fusayama et al., 1963) in seiner modifizierten Form von Geis-Gerstendorfer und Weber (1985) bot sich hierfür besonders an. Die Zusammensetzung des modifizierten Kunstspeichels nach Fusayama findet sich in Tabelle 3 (siehe Seite 27).

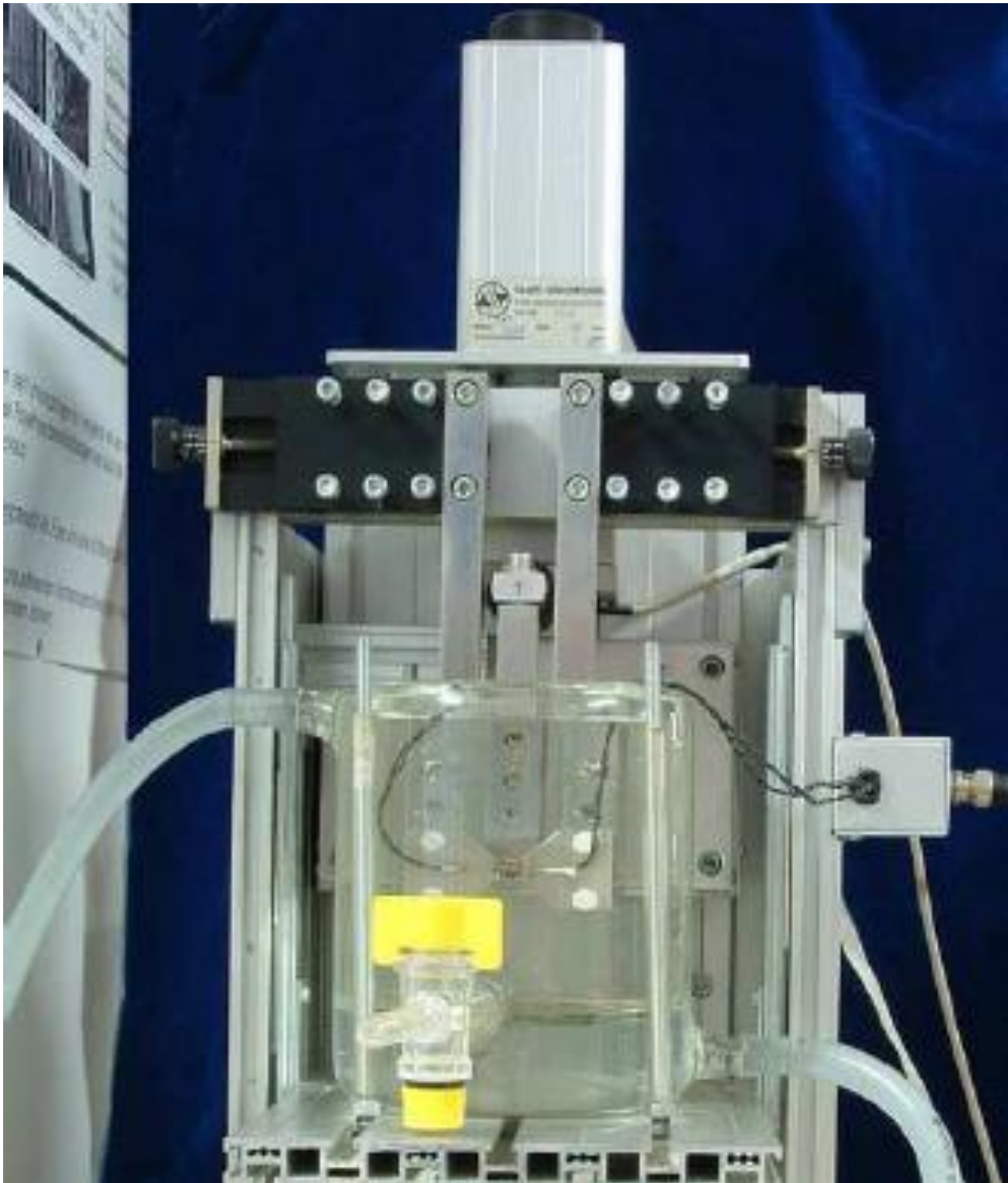


Abb. 8: Übersichtsdarstellung des Dauerlastversuchsstandes. Doppelwandiges Gefäß (750 ml Inhalt) mit ein- und ausgehenden Schläuchen, die die Zufuhr des temperierten Wassers gewährleisten. Drehhahn zum Auslassen des Kunstspeichels im Vordergrund des Gefäßes. Probenaufnahme und Belastungsdornen aus Abbildung 7 in das Gefäß abgelassen

3.3 Korrosionsflüssigkeiten

Da die im Rahmen dieser Arbeit ausgeführten Versuche nicht am lebenden Organismus eines Menschen, sondern in-vitro durchgeführt wurden, war eine sich stellende Herausforderung, das Milieu der Mundhöhle mit der Auswahl des Korrosionsmediums möglichst realitätsnah zu imitieren. Der Kunstspeichel nach Fusayama (Fusayama et al., 1963) in seiner modifizierten Form von Geis-Gerstendorfer und Weber (1985) bot sich hierfür besonders an. Die Zusammensetzung des modifizierten Kunstspeichels nach Fusayama findet sich in Tabelle 3.

Natriumchlorid	400
Kaliumchlorid	400
Kaliumchlorid-Dihydrat	795
Natriumhydrogenphosphat-1-Hydrat	690
Kaliumrhodanid	300
Natriumsulfid	5
Harnstoff	1000

Tab. 3: Modifizierter Kunstspeichel nach Fusayama. Mengenangabe in mg/Liter. Ein pH-Wert von 5,0-5,2 wurde durch das Verdünnen mit destilliertem Wasser erreicht

3.4 Der statische Immersionstest

Die ISO-Norm 10271 (2011) schreibt vor, dass 10 cm² des vorliegenden Drahtmaterials in 10 ml Flüssigkeit eingelegt werden, entsprechen sollen. In der Praxis war dieses jedoch nicht umsetzbar, so dass ein Zehntel 1/10 des Drahtes 1cm² verwendet wurde und somit ein Umrechnungsfaktor gegeben war mit dem sich praktikabel arbeiten ließ. Pro 1 cm² des Drahtes ergaben sich 5 ml modifizierter Fusayama-Lösung. Die Drahtbögen der vier auserwählten Legierungen wurden in 1 cm lange Stücke geschnitten wobei jeweils das fünfte Stück um 0,05 cm länger war. Vor Einlegen der Drahtproben in die vorgese-

hnenen Gläser wurden diese gereinigt. Dies erfolgte mit Aceton im Ultraschallbad und anschließender Reinigung mit destilliertem Wasser (Ampuwa Fresenius).

Danach wurden die Proben in den Fusayama Kunstspeichel eingelegt, welcher gleichmäßig in Borsilikatgläser gefüllt wurde. Die Borsilikatgläser mit jeweils 1 cm² Drahtmaterial blieben für den Zeitraum einer Woche bei einer festgelegten Temperatur von 37° C in einem Wärmeschrank. Es wurden pro Legierung sechs Reagenzgläser aus inertem Borsilikatglas verwendet. Sie befanden sich in einem dicht verschlossenen gleichmäßig mit destilliertem Wasser gefüllten Behälter, der als Temperaturmedium diente. Um die Temperatur der Korrosionsflüssigkeiten konstant bei den erwünschten 37° C zu halten, wurden diese in einem Klimaschrank untergebracht und jedes Glas in regelmäßigen Abständen von 12h auf einem Rüttler geschüttelt, um zu verhindern dass sich Bestandteile des Kunstspeichels absetzen.

3.5 Atomabsorptionsspektrometrie

Die Atomabsorptionsspektrometrie ist eine elementspezifische Untersuchungsmethode anhand derer sich 70 verschiedene Elemente, mit Hilfe der Absorption optischer Strahlung durch freie Atome im Gaszustand (DIN 51401-1, 1992) nachweisen lassen. Sie basiert auf der Eigenschaft der Elemente dieselbe Wellenlänge bei Absorption und Emission aufzuweisen. Durch Verwendung spezifischer Lichtquellen mit der jeweils elementspezifischen Strahlung können durch den Atomabsorptionseffekt die jeweiligen Elemente nachgewiesen werden (Naumer und Heller, 1986).

In den vorliegenden Untersuchungen wurde mit einem simultanen Atomabsorptionsspektrometer gearbeitet. (Abb 9). Es handelt sich hierbei um das Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometer „SimAA 6000“ des Herstellers Perkin Elmer aus den USA. Als Pionier der Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometrie gilt B. V. Lvov, der erste Entwürfe hierzu im Jahre 1959 veröffentlichte (Lvov, 1961). Interessant ist diese Technik, da durch sie Nachweisgrenzen erzielt wurden, die im Vergleich zur alternativen Flammen-Technik um bis zu drei Größenordnungen niedriger waren. Die Erhitzung der Probe

erfolgt hier in einem integrierten Graphitofen und durch auswechselbare elementspezifische Lampen lassen sich die Elemente nachweisen.

Die Kunstspeichelproben wurden nach Entnahme aus dem Wärmeschrank mit Hilfe einer mit destilliertem Wasser gereinigten Pipette in die eigens gelieferten Probegefäße eingefüllt. Das jeweilige Volumen betrug hierbei 20 µg/L. Pro Legierung wurden sechs Proben untersucht. Der „furnace autosampler“ und der Probenroboter (Abb. 9) haben die Funktion, die eingelegten Proben vor der Messung zu Spülen und zu Kalibrieren.



Abb. 9: Graphitofen Atomabsorptionsspektrometer SimAA 6000

Auf der Abbildung zu sehen ist im Bildvordergrund Bildmitte der Probenroboter mit dem „furnace autosampler“ in den die Proben eingelegt werden. Dahinter befindet sich der Graphitofen mit Absauggerät. Von links nach rechts aufgeteilt befinden sich in dem SimAA 6000: Das Lampen-compartment, das Ofen-compartment, das Optics-compartment. Das angeschlossene Kühlsystem, sowie der PC und der Drucker sind nicht abgebildet.

3.6 Rasterelektronenmikroskopie

Das Rasterelektronenmikroskop Philips XL30 des Zentrums für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde der Universität Bonn (FEI Company, Niederlande) diente der visuellen Analyse der durch den Dauerlastversuch erzeugten Bruchstellen. Nach Abschluss der Immersionstests erfolgte die Reinigung der Proben mit Aceton, Ampuwa und Trocknung der Proben. Nach Auflegen auf jeweils für die entsprechende Probe und Legierung bereitgestellte Probenhalter mit einem Durchmesser von 2 cm (Abbildung 10) folgte die Analyse der Oberflächenveränderungen. Es wurden Aufnahmen mit Vergrößerungen in den folgenden Maßstäben gefertigt: 100-fach, 500-fach und 1000-fach. Ein Sputtern der Drahtproben war nicht erforderlich, da sich auf keinem der untersuchten Drähte Oberflächenbeschichtungen befanden.

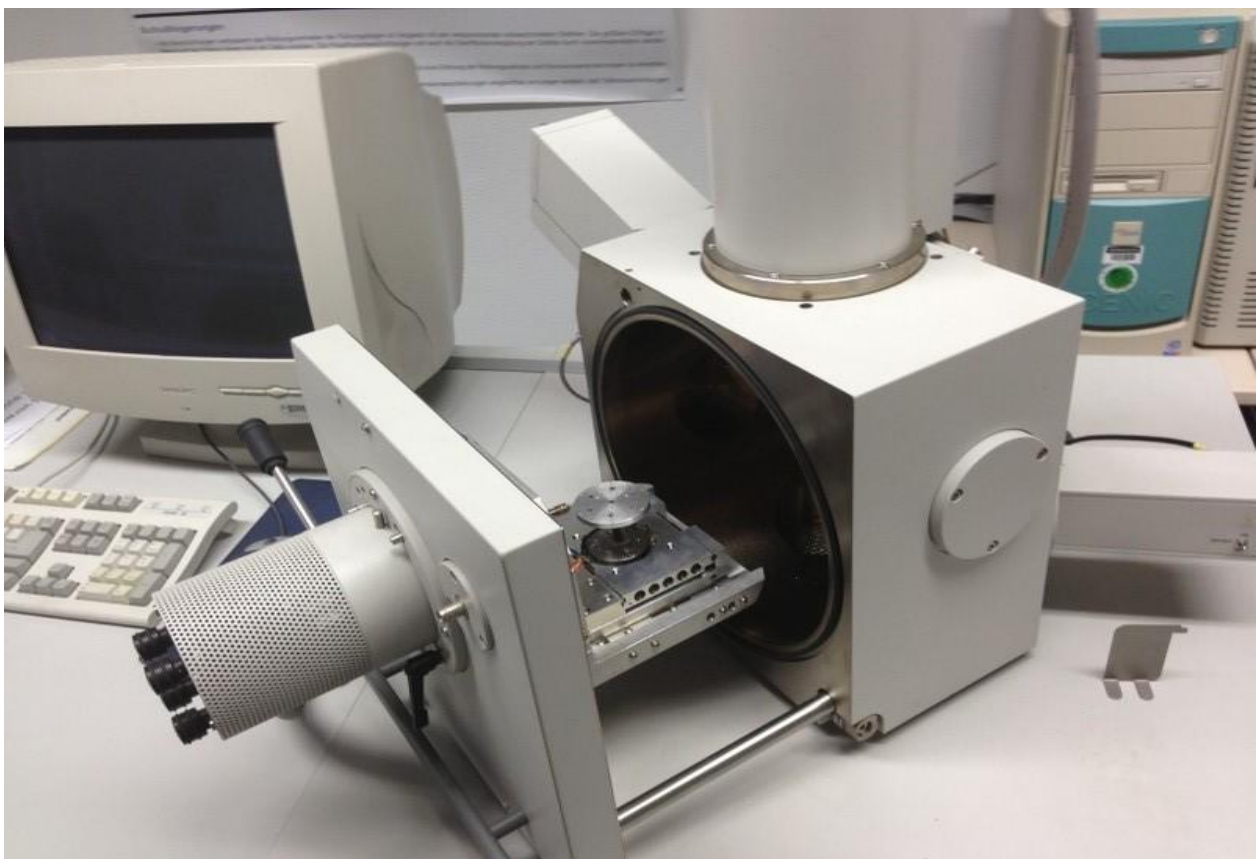


Abb. 10: Das Rasterelektronenmikroskop Philips XL30 mit geöffneter Schleuse

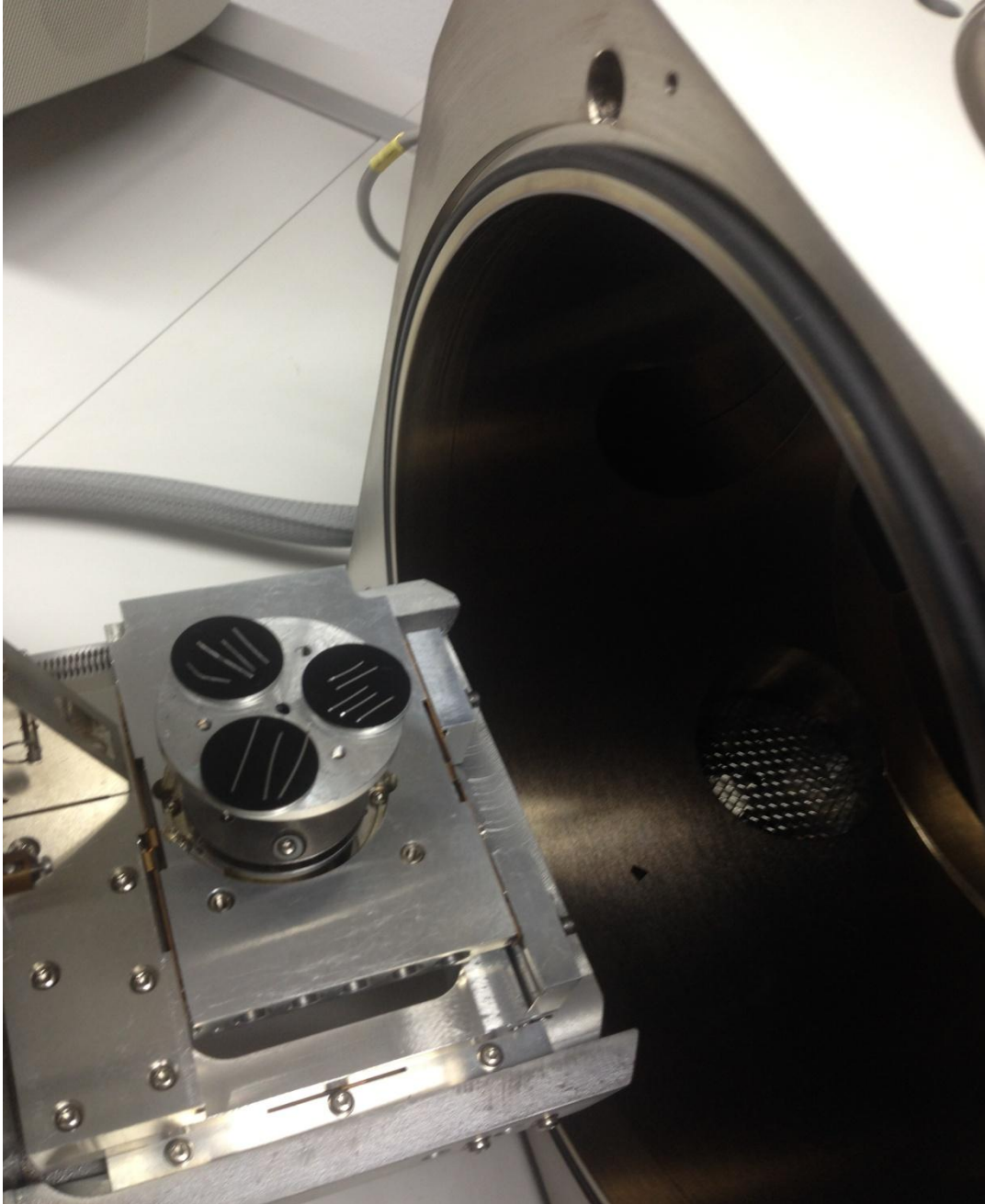


Abb. 11: Schleuse offen mit einliegenden Drahtproben

3.7 Statistische Überprüfung der Ergebnisse

Wo erforderlich und möglich, wurden die Ergebnisse nach Überprüfung auf Normalverteilung (χ^2 -Test) mit dem Studentschen t-Test auf statistische Signifikanz überprüft. Es wurde ein Signifikanzniveau von $p=0,05$ angenommen. Die Überprüfung erfolgte mit Excel für Windows.

4. Ergebnisse

4.1 Ergebnisse des Biegeversuchs/Dauerlastversuchs

Die durchgeführten Testreihen, jeweils 5 pro Ausschlag und untersuchter Legierung, sowie die dazugehörigen Ergebnisse bzw. Bruchereignisse sind im Anhang tabellarisch aufgeführt. Für jede Auslenkung 0,5 mm, 1,0 mm, 1,5 mm, 2,0 mm, 3,0 mm jeder der vier untersuchten Legierungen wurden die Mittelwerte berechnet. Die Mittelwerte der fünf durchgeführten Testläufe sind auch aufgeführt. Die zugehörigen Wöhlerdiagramme Abbildung 11 und 12 zeigen die jeweils gemeinsam abgebildeten elektrochemisch behandelten und unbehandelten Chargen. In Abbildung 11 sind das unbehandelte und das behandelte Nickel-Titan und in Abbildung 12 das unbehandelte und behandelte Titan-Molybdän dargestellt.

Auslenkung / mm	Mittelwert N	
	Optotherm	Optotherm Low Friction
0,5	56268	84112
1,0	7576	94632
1,5	5169	1584
2,0	2746	2220
3,0	334	347

Tab. 4: Gegenüberstellung der Mittelwerte der Lastzyklenzahlen N, bei denen ein Bruchereignis auftrat, in Abhängigkeit von der jeweiligen Auslenkung bei vergüteten Optotherm Low Friction und unvergüteten Optotherm Nickel-Titan-Legierungen.

Auslenkung / mm	Mittelwert N	
	Beta-Titan	Beta-Titan Low Friction
0,5	6130	6749
1,0	1101	679
1,5	668	668
2,0	362	402
3,0	36	32

Tab. 5: Gegenüberstellung der Mittelwerte für die jeweiligen Auslenkungen der vergüteten upper LF und unvergüteten upper Beta-Titan-Molybdän- Legierungen.

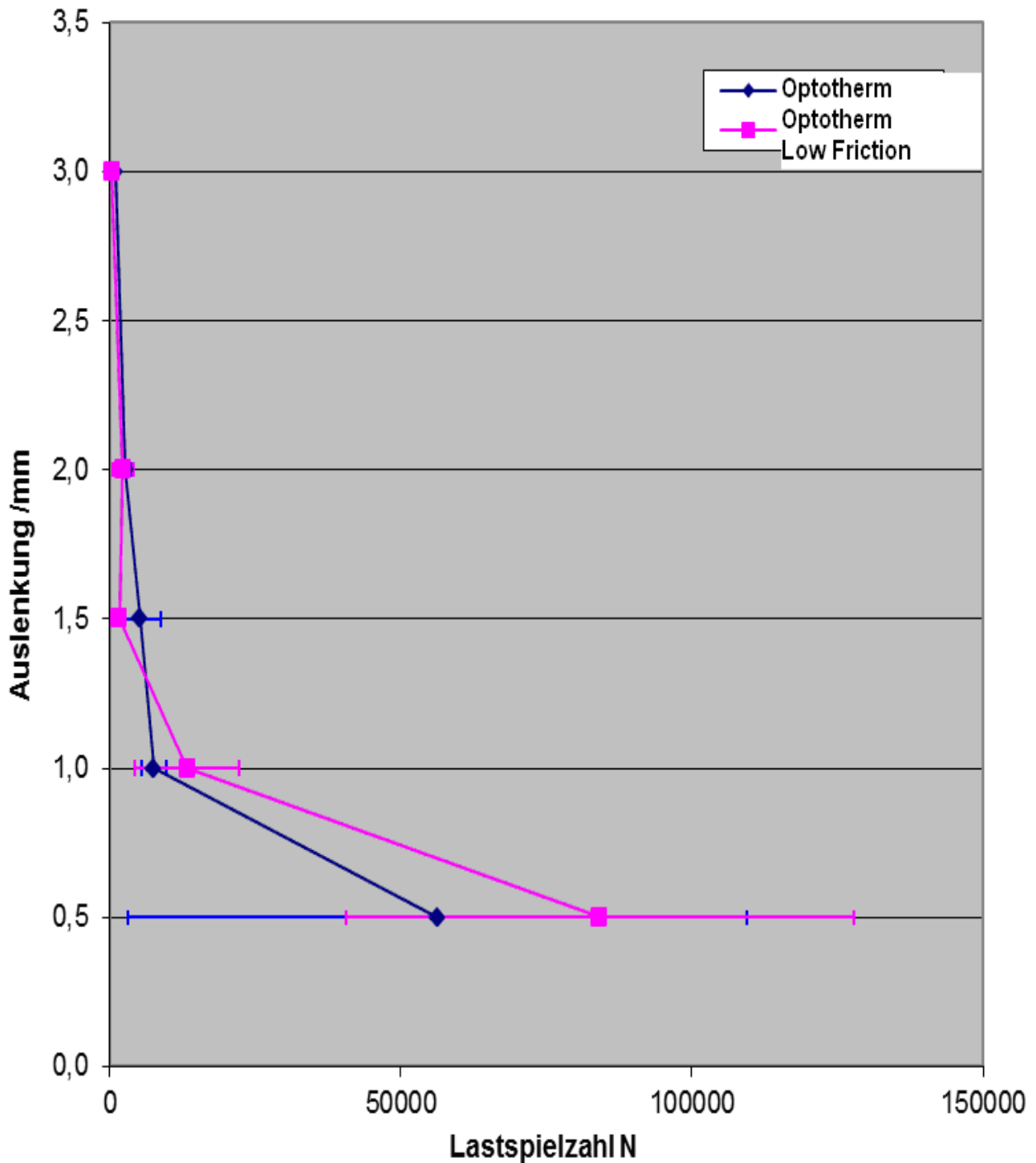


Abb. 12: Wöhlerdiagramm der vergüteten und unvergüteten Nickel-Titan-Proben nach Dauerlastversuch in verschiedenen Auslenkungen. Ordinate: Auslenkungen in mm. Abszisse: Lastspielzahl N

Eine Überprüfung auf statistische Signifikanz des Verlaufs der Wöhlerkurven erscheint nicht sinnvoll und ist in den einschlägigen Normen (ISO DIN 10721) auch nicht vorgesehen.

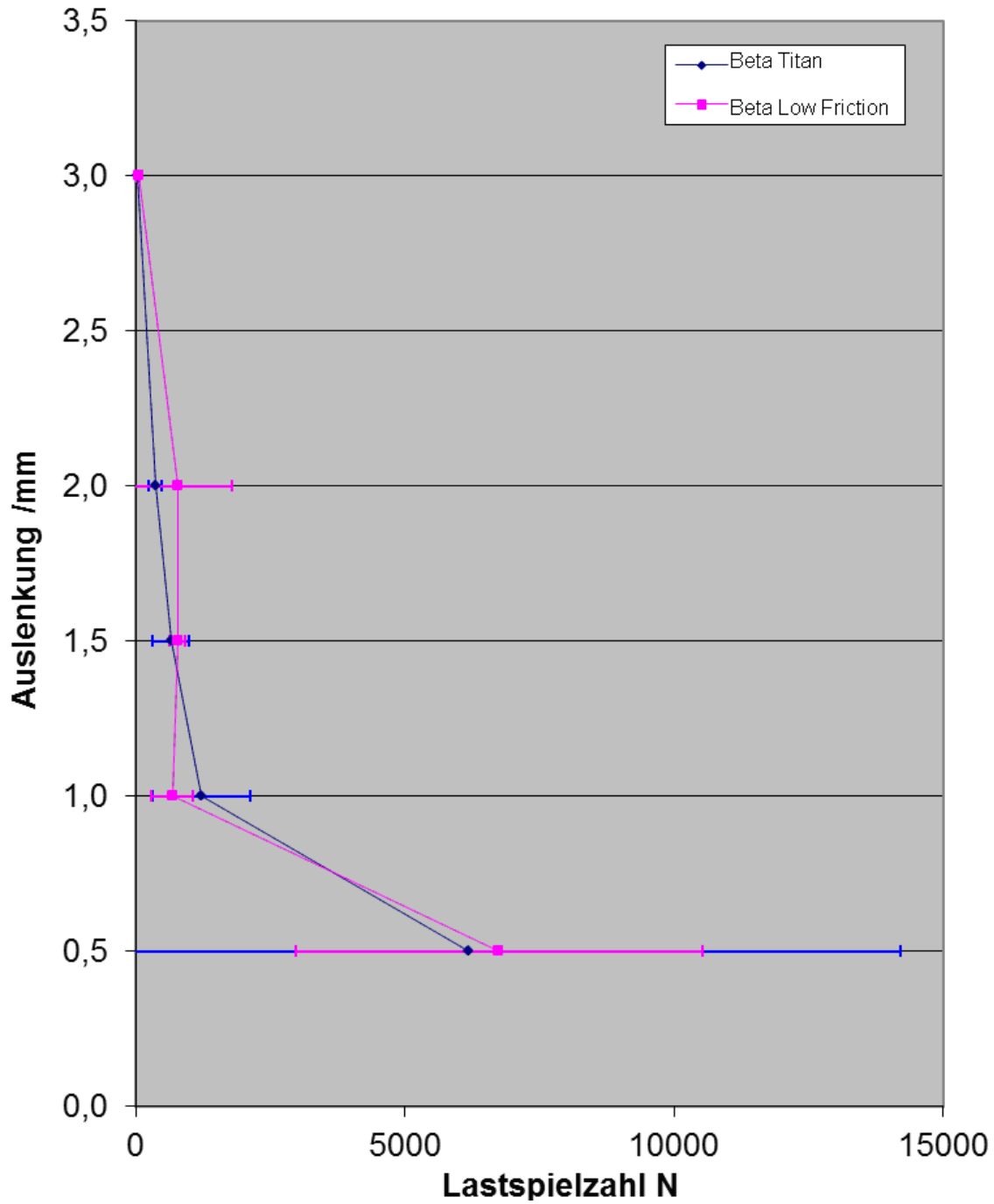


Abb. 13: Wöhlerdiagramm der vergüteten und unvergüteten Titan-Molybdän Proben nach Dauerlastversuch in verschiedenen Auslenkungen. Ordinate: Auslenkungen in mm. Abszisse: Lastspielzahl (N)

4.2 Ergebnisse des statischen Immersionstests

Um der Chronologie gerecht zu werden wurden zunächst die sechs Proben der vergüteten Nickel-Titan-Drähte im Atomabsorptionsspektrometer bestimmt. Die angeführten Zahlen beziehen sich auf den Anteil der Nickelionen in dem von dem Atomabsorptionsspektrometer festgelegten Volumen von 20 µl. Zunächst wurde der Standard bestimmt. Der beläuft sich bei der ersten Probe auf 3,6 µg/L. Der ermittelte Anteil der Nickelionen beträgt 71,6 µg/L. Nachfolgend sind die Ergebnisse der ersten sechs Versuchsreihen Nickel-Titan vergütet mit dem für den jeweiligen Versuchsdurchlauf zutreffenden Standard aufgeführt.

		Mittelwert Vol 20 µl	Standardabweichung Vol 20 µl
Probe 1	Optotherm Low Friction	71,6	3,6
Probe 2	Optotherm Low Friction	70,6	3,5
Probe 3	Optotherm Low Friction	85,7	4,3
Probe 4	Optotherm Low Friction	69,0	3,4
Probe 5	Optotherm Low Friction	78,0	3,9
Probe 6	Optotherm Low Friction	82,6	4,1

Tab. 6: Ergebnisse der Atomabsorptionsspektrometrie mit zugehörigen Standardabweichungen vor Umrechnung der Optotherm Low Friction-Legierung

In Tabelle 7 und Tabelle 8 ist die Umrechnung erfolgt. Hier ist der Nickelanteil in Mikrogramm pro Liter angegeben. In Tabelle 6 sind die Nickelanteile der sechs vergüteten Proben dargestellt. Ebenso der zugehörige Mittelwert und die Standardabweichung. In Tabelle 6 sind die sechs unvergüteten Proben aufgelistet. In Abbildung 14 ist das Boxplot-Diagramm zur Nickelionenkonzentration der vergüteten und unvergüteten Nickel-Titan-Legierungen (Optotherm Low Friction bzw. Optotherm) zu sehen. Der ermittelte Mittelwert der Nickelionenkonzentration lag für die vergüteten Drähte bei 1,7 µg/L, die

Standardabweichung bei 0,6 µg/L. Die unvergüteten Drähte wiesen einen Mittelwert von 3,8 µg/L bei einer Standardabweichung von 0,4 µg/L auf. Dieser Unterschied erwies sich als statistisch signifikant und war gleichzeitig das einzige Ergebnispaar, das sinnvoll auf Signifikanz überprüft werden konnte.

Optotherm Low Friction	Probe	Ni- Konzentration µg/L
	1	2,0
	2	2,7
	3	1,9
	4	1,1
	5	1,0
	6	1,4
	Mittelwert	1,7
	Standabw.	0,6

Tab. 7: Auflistung der sechs im AAS untersuchten vergüteten Nickel-Titan- Proben. Der Nickelgehalt ist in der rechten Spalte aufgelistet und in der Einheit µg/l zu verstehen. Darunter befinden sich Mittelwert und Standardabweichung. Abkürzungen: Optotherm Low Friction - Nickel-Titan vergütet

Optotherm	Probe	Ni- Konzentration µg/L
	1	3,6
	2	3,5
	3	4,3
	4	3,4
	5	3,9
	6	4,1
	Mittelwert	3,8
	Standabw.	0,4

Tab. 8: Auflistung der sechs im AAS untersuchten unvergüteten Nickel-Titan Proben. Der Nickelgehalt ist in der rechten Spalte aufgelistet und in der Einheit µg/l zu verstehen. Darunter befinden sich Mittelwert und Standardabweichung. Abkürzungen: Optotherm - Nickel-Titan unvergütet

Bei den Titan-Molybdän Legierungen lagen die Werte des Molybdäns bei den Versuchschargen unterhalb der Nachweisgrenze. Dies in einem Boxplotdiagramm darzustellen wäre somit nicht sinnvoll.

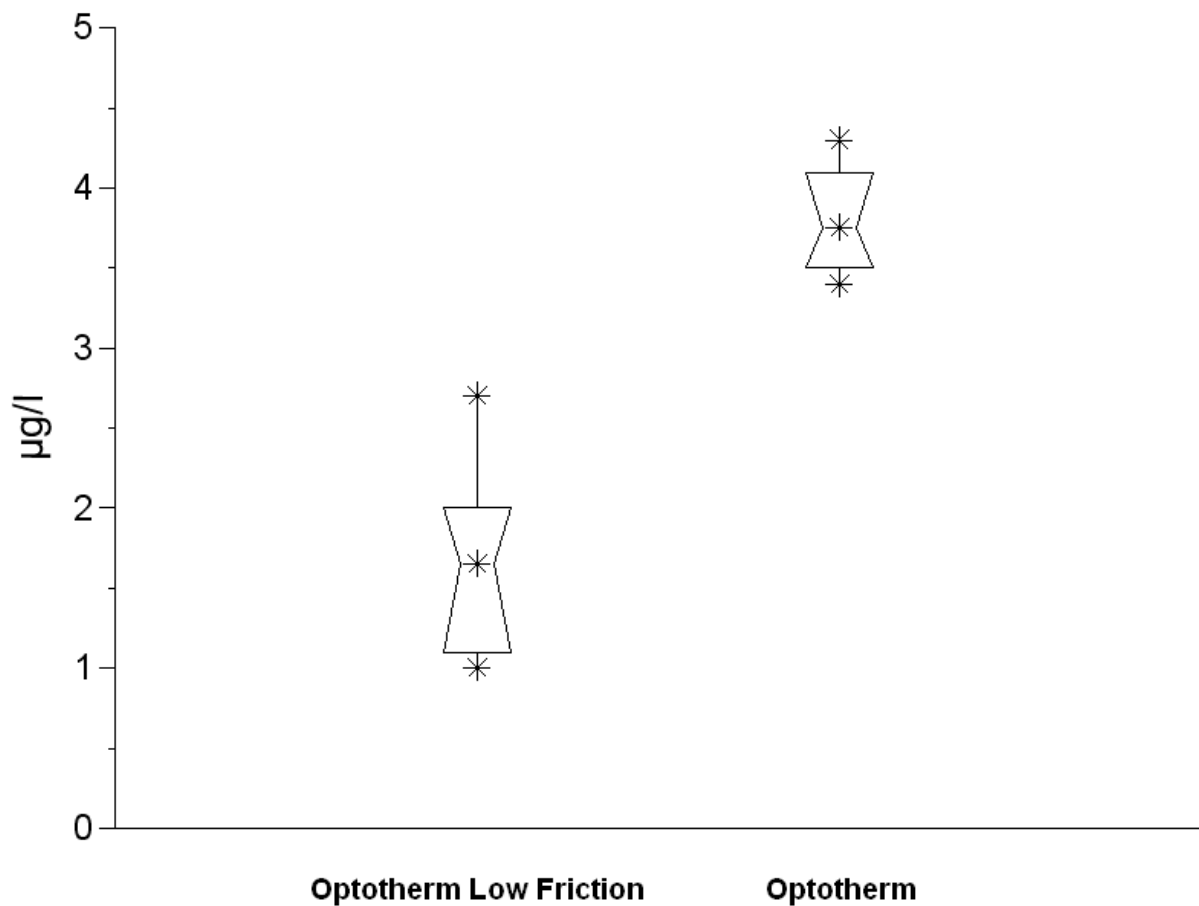


Abb. 14: Boxplot-Diagramm der vergüteten und unvergüteten Nickel-Titan-Proben. Ordinate: Anteil der Nickelionen in µg/l. Links Optotherm Low Friction, vergütet und rechts Optotherm, unvergütet. Mit einem $p < 0,05$ erwies sich das Ergebnis als statistisch signifikant unterschiedlich

4.3. Rasterelektronenmikroskopische Ergebnisse

Die Drahtsegmente, welche für den Dauerlastversuch und den statischen Immersionsversuch verwendet wurden, wurden vor und nach den Versuchen rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Vor Einlegen der Proben in das Rasterelektronenmikroskop wurden die Proben mit Aceton gereinigt und getrocknet. Es wurden Aufnahmen mit 100-, 500- und 1000-facher Vergrößerung angefertigt und gespeichert. Relevante Aufnahmen finden sich in den Abbildungen 15 bis 34. Die unvergüteten und vergüteten Drahtsegmente

des gleichen Maßstabes sind jeweils gegenübergestellt, unvergütet links und vergütet rechts auf der Seite.

In Abbildung 15 ist ein unvergüteter fabrikneuer Nickel-Titan-Draht Optotherm LF in der 100-fachen Vergrößerung zu sehen. Hier ist eine scheinbar leicht gewellte Oberfläche mit den typischen längswärts gerichteten Bearbeitungsspuren erkennbar. Das Gegenstück, der vergütete Nickel-Titan-Draht, ist in Abbildung 16 dargestellt. Die eben erwähnten längswärts gerichteten Rillenstrukturen sind hier nicht zu erkennen. Hier erscheint die Oberfläche des Drahtes sehr glatt. In Abbildung 17 ist der unvergütete Nickel-Titan-Draht nach durchgeführtem statischen Immersionstest dargestellt. In Abbildung 19 ist die 500-fache Vergrößerung zu sehen. Gebrauchsspuren werden in der 500-fachen Vergrößerung deutlicher dargestellt, jedoch sind keine weiteren strukturellen Unterschiede erkennbar. Das vergütete Gegenstück in Abbildung 18, sowie der vergütete Nickel-Titan-Draht bei 500-facher Vergrößerung (Abbildung 20) weisen kleine Gebrauchsspuren, eine glatte Oberfläche und Spuren der Oberflächenmodifikation auf.

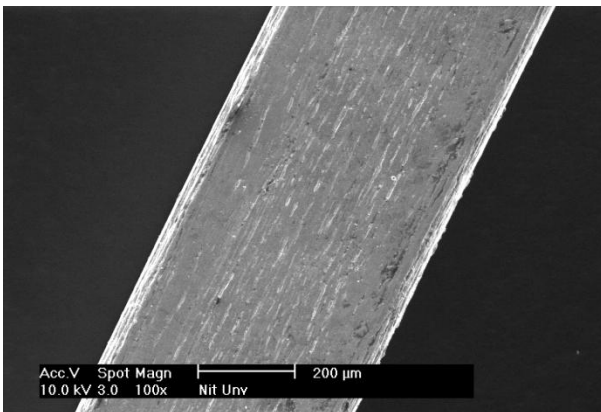


Abb. 15: Optotherm-Draht, fabrikneu (100-fach vergrößert)

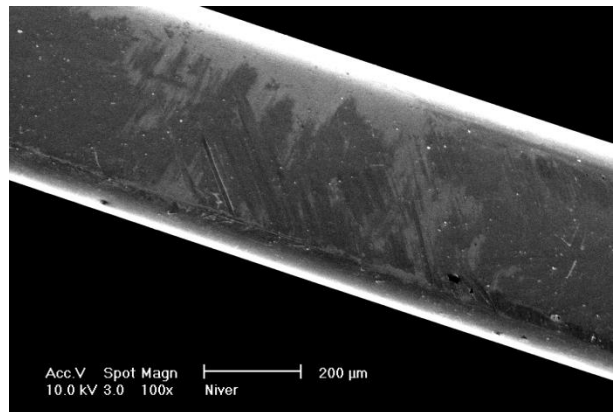


Abb. 16: Optotherm Low Friction-Draht, fabrikneu (100-fach vergrößert)

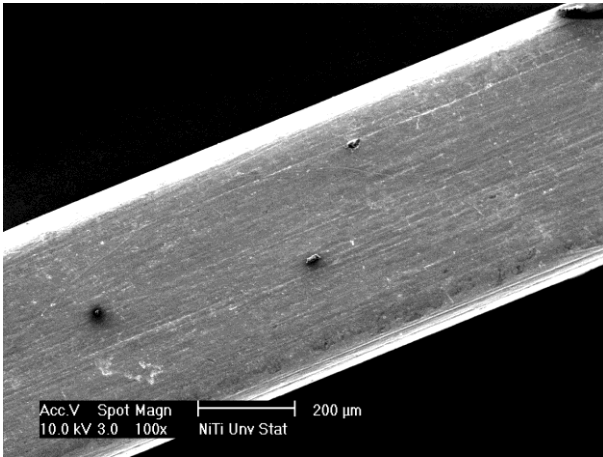


Abb. 17: Optotherm-Draht nach statischem Immersionstest (100-fach vergrößert)

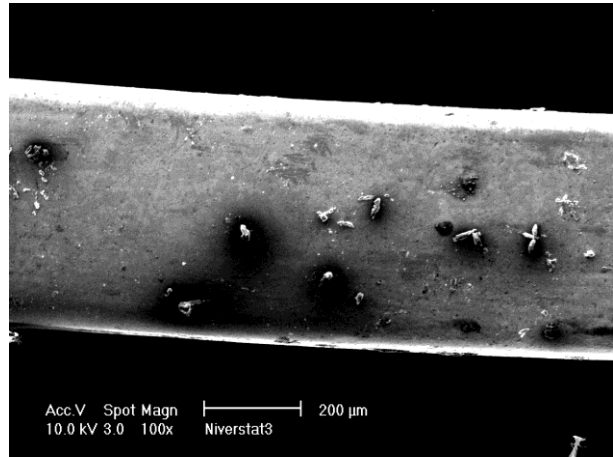


Abb. 18: Optotherm Low Friction-Draht nach statischem Immersionstest (100-fach vergrößert)

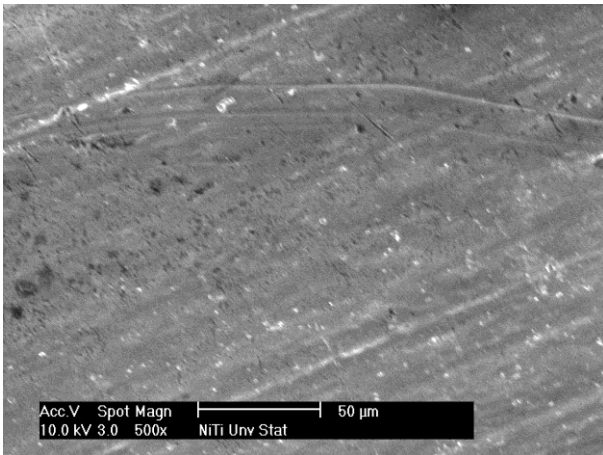


Abb. 19: Optotherm-Draht nach statischem Immersionstest (500-fach vergrößert)

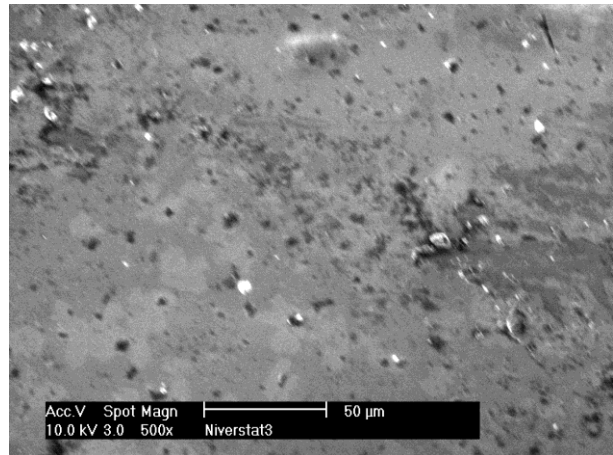


Abb. 20: Optotherm Low Friction- Draht nach statischem Immersionstest (500-fach vergrößert)

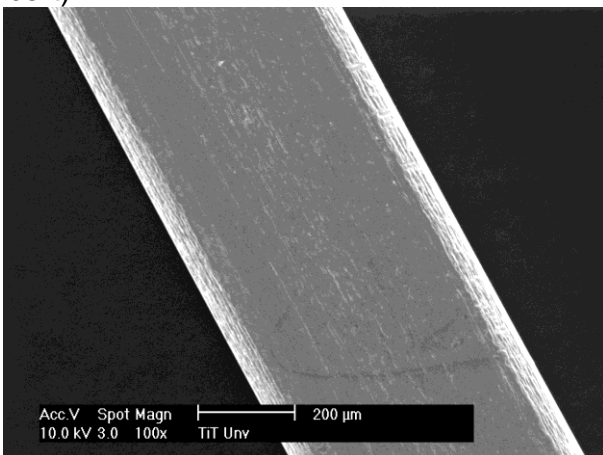


Abb. 21: Beta-Titan-Draht, fabrikeneu (100-fach vergrößert)

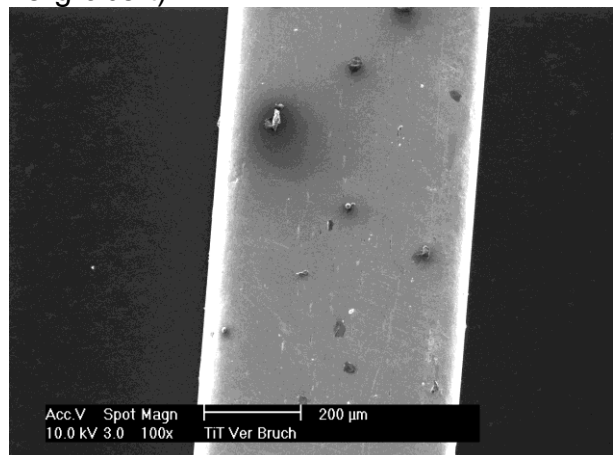


Abb. 22: Beta Low Friction-Draht, fabrikeneu (100-fach vergrößert)

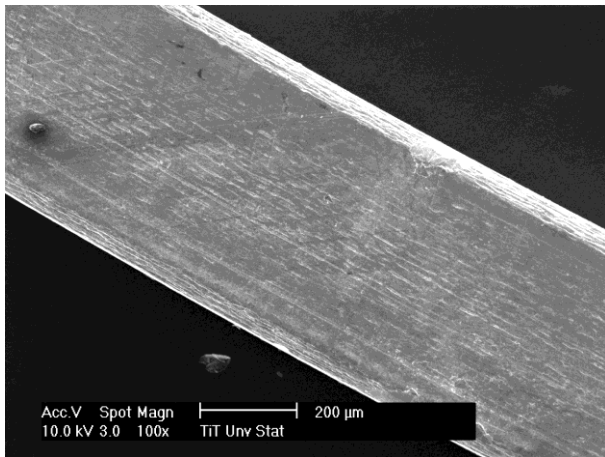


Abb. 23: Beta-Titan-Draht nach statischem Immersionstest (100-fach vergrößert)

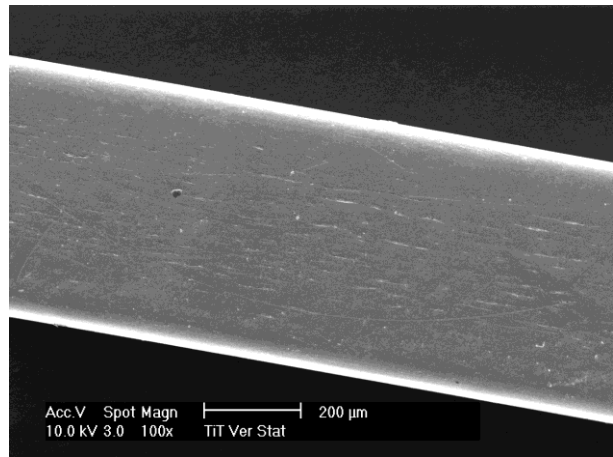


Abb. 24: Beta Low Friction-Draht nach statischem Immersionstest (100-fach vergrößert)

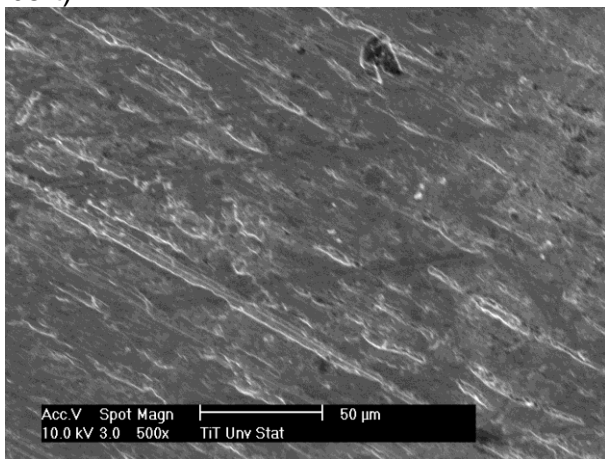


Abb. 25: Beta-Titan-Draht nach statischem Immersionstest (500-fach vergrößert)

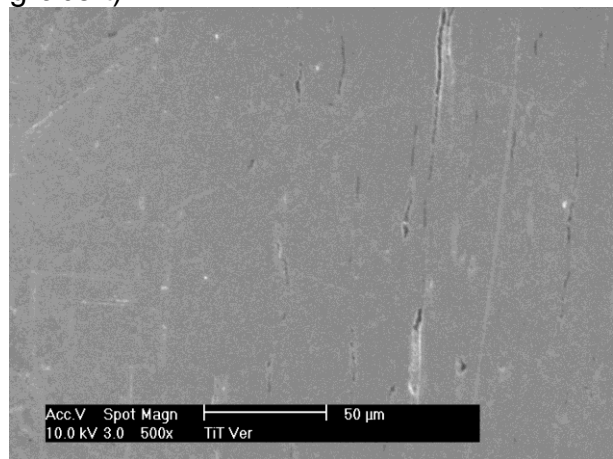


Abb. 26: Beta Low Friction-Draht nach statischem Immersionstest (500-fach vergrößert)

In Abbildung 21 ist ein unvergüteter fabrikneuer Titan-Molybdän-Draht in 100-facher Vergrößerung abgebildet. Das vergütete Gegenstück ist in Abbildung 22 abgebildet. Hier ist bereits bei 100-facher Vergrößerung die glattere Oberfläche des vergüteten Drahtes erkennbar.

In Abbildung 23 ist das unvergütete Titan-Molybdän-Drahtsegment nach statischem Immersionstest in 100facher Vergrößerung abgebildet. Der vergütete Titan-Molybdän-Draht in Abbildung 24, nach statischem Immersionstest erscheint glatter als der in Abbildung abgebildete Draht. Der unvergütete Titan-Molybdän-Draht in Abbildung 25 nach statischem Immersionstest (500-fach vergrößert) zeigt eine wesentlich grobere Rillen-

struktur als der in Abbildung 26 vergütete Titan-Molybdän-Draht nach statischem Immersionstest (500fach vergrößert).

4.3.1 Rasterelektronenmikroskopische Ergebnisse der Dauerbruchstellen

In Abbildung 27 ist der Optotherm Draht mit Bruchstelle und Rand in 100-facher Vergrößerung abgebildet. Schwarze Flächen innerhalb der Bruchregion sind als polierte Dauerbruchstellen interpretierbar, des Weiteren Defekte und der polierte Bruchrand. Abbildung 28 zeigt den Optotherm Low Friction-Draht mit Bruchstelle und Rand in 100-facher Vergrößerung. Auch hier sind die schwarz erscheinenden Dauerbruchstellen und die Materialdefekte erkennbar. Abbildung 29 zeigt die unvergütete Nickel-Titan-Draht-Bruchstelle mit Rand in 500-facher Vergrößerung. In Abbildung 30 ist der Optotherm Low Friction Draht mit Bruchstelle und Rand in 500-facher Vergrößerung abgebildet. In Abbildung 29 und 30 sind deutlich die Auswirkungen des Gewaltbruches dargestellt.

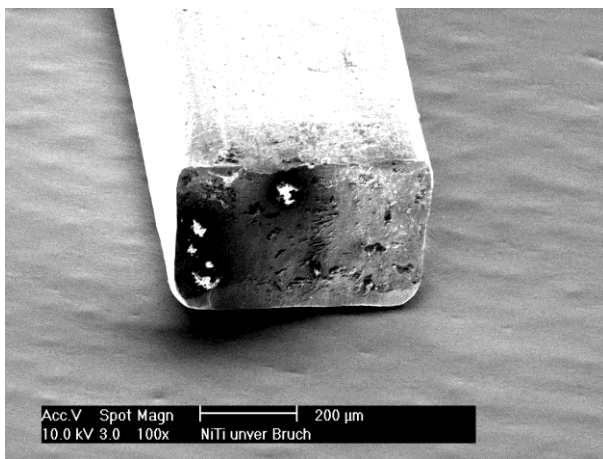


Abb. 27: Beta-Titan-Draht, Bruchstelle und Rand (100-fach vergrößert)

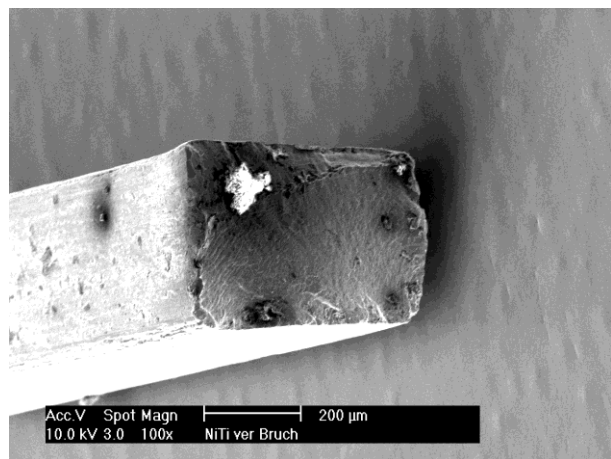


Abb. 32: Beta Low Friction-Draht, Bruchstelle und Rand (100-fach vergrößert)

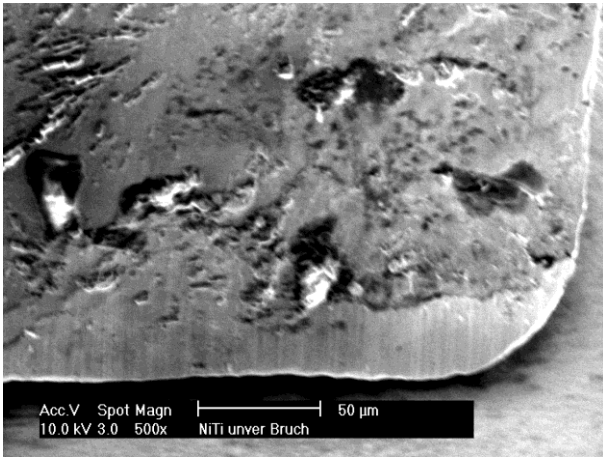


Abb. 29: Optotherm-Draht, Bruchstelle und Rand (500-fach vergrößert)

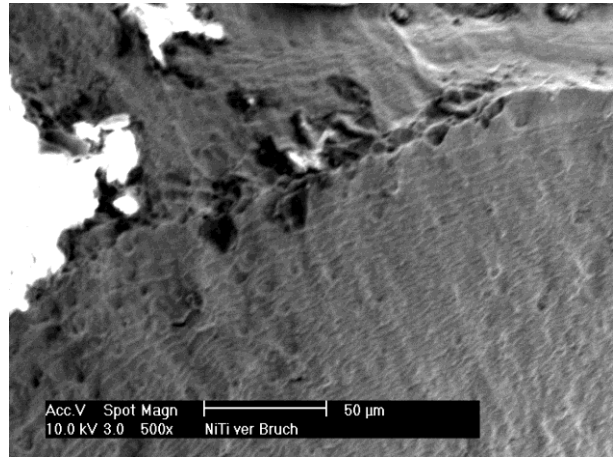


Abb. 30: Optotherm Low Friction- Draht, Bruchstelle und Rand (500-fach vergrößert)

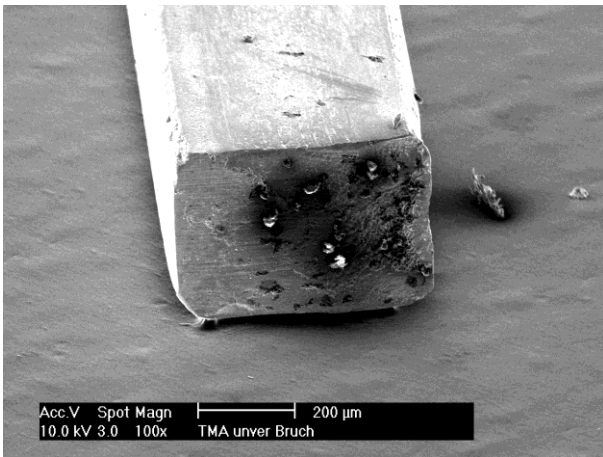


Abb. 31: Beta-Titan-Draht Bruchstelle und Rand (100-fach vergrößert)

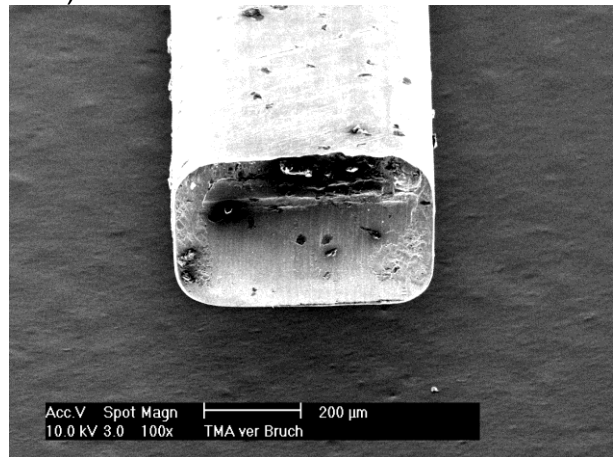


Abb. 32: Beta Low Friction-Draht, Bruchstelle und Rand (100-fach vergrößert)

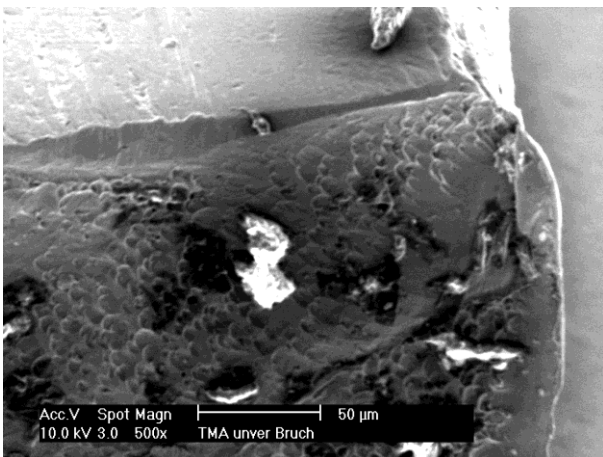


Abb. 33: Beta-Titan-Draht, Bruchstelle und Rand (500-fach vergrößert)

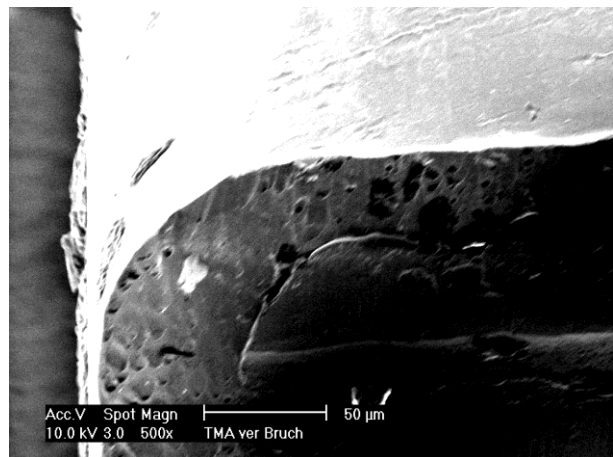


Abb. 34: Beta Low Friction-Draht, Bruchstelle und Rand (500-fach vergrößert)

In Abbildung 31 ist ein Beta-Titan-Draht mit Bruchstelle und Rand in 100-facher Vergrößerung zu sehen. Die Abbildung zeigt die glatt polierten Dauerbruchbereiche in der Mitte der Bruchfläche sowie eine durch Stauchung evozierte Querschnittsveränderung der Drahtprobe. Abbildung 32 zeigt einen Beta Low Friction-Draht mit Bruchstelle und Rand in 100-facher Vergrößerung. Auch hier sind die dunkel erscheinenden glatten Dauerbruchbereiche in der Bruchfläche erkennbar. Materialdefekte sind in beiden Abbildungen deutlich erkennbar.

In Abbildung 33 ist ein Beta-Titan-Draht mit Bruchstelle und Rand in 500-facher Vergrößerung abgebildet. Hier eine Deformation durch die Druckstempel im Randbereich erkennbar. Abbildung 34 zeigt den Beta Low Friction in gleicher Vergrößerung. Hier scheint der Bruchrand nicht so stark verändert wie in Abbildung 33. Haarrisse und Oberflächendefekte sind weniger stark ausgeprägt als in Abbildung 33.

Die Drahtproben nach Dauerbruchereigniss (Abbildung 27-34) zeigen einen polierten Bruchrand und einen innen gelegenen Restbruchbereich. Der polierte Drahttrand entsteht durch die permanente hochfrequente Stauchung der bereits gebrochenen äußeren Anteile der Drahtprobe. Der Gewalt- oder Restbruch entsteht dann abrupt bei Drahtbruch. Die Dauerbruchphase verändert die werkstoffkundlichen Eigenschaften der Legierungen. Das Ziehen und Stauchen der Proben ergibt eine Aufhärtung und Versprödung des Drahtes.

5. Diskussion

In der vorliegenden Arbeit werden "Dauerbruch- und Korrosionsuntersuchungen an oberflächenvergüteten Nickel-Titan- und Titan-Molybdän-Drähten", durchgeführt. Parallel dazu führte Meier (2014) Testungen zu den Reibungs- und Krafteigenschaften identischer Chargen durch. Meier führte mit dem „OMSS“, dem Orthodontischen Mess- und Simulations-System, sich wiederholende simulierte Zahnbewegungen durch. Diese Zahnbewegungen erfolgen auf den Verstelltischen des OMSS automatisch und die Friktionswerte dieser Bewegungen resultieren durch Messung und Berechnung unterschiedlicher Kräfte am Bracket und an der Zugfeder. Die Ergebnisse aus Meiers Arbeit zeigen bei Einsatz der elektrochemisch behandelten Chargen eine Reduktion der Reibungsverluste im Draht-Bracket-Verbund.

Trotz strikter qualitativer Vorgaben seitens der Hersteller wurden schon in den Arbeiten von Drescher et al. (1994), Sonneborn (1992) und Scharold (2002) deutlich, dass sogar Drähte aus derselben Charge abweichende Versuchsergebnisse bezogen auf ihre Materialeigenschaften vorweisen. Somit ergibt sich die Schwierigkeit, Drähte identischer Charge mit differierenden Versuchsergebnissen auf ihre klinische Anwendbarkeit einzuordnen.

5.1 Diskussion der Dauerlastversuche

In dieser Arbeit wurden die Versuchsreihen zu den Dauerlastversuchen und der Korrosion unabhängig voneinander ausgeführt und behandelt, insbesondere um festzustellen, ob sich die oberflächenmodifizierten Drähte in spezifischen Eigenschaften von den unmodifizierten Proben unterscheiden. Scharold (2002) fand heraus, dass das Bruchereignis intraoral vorbelasteter Drähte im Dauerlastversuch wesentlich früher als bei ungebrauchten Drähten eintritt, jedoch ergibt sich daraus bei Ihm keine Aussage über die Qualität der Drähte. In seinem Versuchsaufbau zeigten die Drahtsegmente, welche auffällig früh brachen, bereits raterlektronenmikroskopisch sichtbare Materialdefizite. Das Kapitel 5.3 dieser Arbeit setzt sich spezifisch mit den raterlektronenmikroskopischen

Ergebnissen auseinander. Scharold (2002) ging hier von qualitativen Mängeln seitens des Herstellers aus. Durch mehrere Versuchsdurchläufe, der Ermittlung des Mittelwertes und der Standardabweichung können, repräsentative Versuchsergebnisse ermittelt und verglichen werden.

Zur Dauerbelastungsfestigkeit von kieferorthopädischen Nickel-Titan- und Titan-Molybdän-Legierungen wurden in der Vergangenheit mehrere Versuchsreihen durchgeführt. Insbesondere der dynamische 3-Punktversuch mit den oben beschriebenen Kriterien erweist sich als kliniknaher in-vitro-Versuch. Da die Mundsituation in vielen Aspekten simuliert wird, hat dieses auf den Arbeiten von Sonneborn (1992) und Scharold (2002) aufbauende Testsystem Vorteile gegenüber anderen Biegeversuchen, wie dem Ein-Punkt- oder dem Drei-Punkt-Biegeversuch. Durch den Versuchsaufbau, das auf dem Kraftaufnehmer befestigte Bracket und die vier Edelstahldorne, welche das Drahtstück einspannen, ist die kieferorthopädische Behandlungssituation realitätsnah dargestellt. Vergleichbar mit der Arbeit von Sonneborn (1992) ließen sich die Elemente des Versuchsaufbaus um eine Genauigkeit, die in einem Biegeversuch gegeben sein sollte, überprüfen und gegebenenfalls nachjustieren. Die Abstände des Brackets, welches auf dem Kraftaufnehmer befestigt war (siehe Abbildung 6 und Abbildung 7) und den oben beschriebenen Edelstahlaufgaben blieb unverändert.

Dennoch bestehen in grundlegenden Details Unterschiede zum Versuchsaufbau Sonneborns (1992). Dort wurde das Bracket nicht auf dem Kraftaufnehmer, sondern auf einem der beiden Probenhalter befestigt. Auf dem Kraftaufnehmer und dem entgegengesetzten Probenhalter wurden jeweils zwei antagonistische Edelstahldorne fixiert. Die klinische Mundsituation wird in dem in dieser Arbeit beschriebenen Versuchsaufbau durch die Temperierung auf 37 Grad und die Verwendung von Kunstspeichel weiter optimiert.

Ältere Publikationen reduzieren meist auf statische Versuchsanordnungen, die sich auf werkstoffwissenschaftliche Grundlagen ohne klinische Simulation beschränken (Andreasen et al., 1985a; 1985b; Burstone et al. 1985). Hierbei wurden in der Vergangenheit insbesondere die geringen Biegekräfte der Nickel-Titan-Legierungen im Vergleich zu anderen orthodontischen Legierungen festgestellt. Hierbei handelte es sich bei

Andreasen et al. (1985a; 1985b) und Burstone et al. (1985) um Versuche mit Einpunktbiegung und in der Arbeit von Miura et al. (1988) um einen Versuchsaufbau zur Drei-Punkt-Biegung. Unabhängig davon, ob es sich nun um Ein-, Drei- oder Vier-Punkt-Biegeversuche handelt, finden sich in allen vier Publikationen, sowie der Arbeit von Sonneborn (1992) Gemeinsamkeiten in den Kraft/Auslenkungs Diagrammen. Bis zur Krümmung im Bereich 2 lässt sich ein linearer Verlauf erkennen. Zudem ist allen Versuchsaufbauten eine "durch Reibung verursachte Diskrepanz zwischen Hin und Rückweg" gemein. (Sonneborn, 1992).

In Scharolds (2002) Versuchsansatz, sollte geklärt werden inwiefern „die früher festgestellte erhöhte Dauerbruchempfindlichkeit von NiTi-Drähten durch den klinischen Einsatz beeinflusst wird“. Es wurden 47 Führungsbögen des Fabrikats German Orthodontics aus der Legierung Nickel-Titan (NiTi, Drahtquerschnitte .012", .014", .016", .016"x .016" und .016"x.022") klinisch beim Patienten eingesetzt. Nach Tragezeiten zwischen 20 und 180 Tagen wurden die Drähte entnommen und in einem Dauerbruch-Prüfstand bis zum Bruch belastet und es wurden Wöhlerkurven erstellt. Er kam zu dem Schluss, dass die intraorale Belastung das Dauerbruchverhalten orthodontischer Nickel-Titan-Drähte direkt beeinflusst. Mohlin stellte 1991 bei klinisch eingesetzten Ni-Ti-Drähten eine überraschend hohe Bruch tendenz fest. Seine klinischen Untersuchungen ergaben ein statistisches Bruchversagen bei 16% der Nitinol-Drähte und 28,3% der Chinese-Ni-Ti-Drähte. Davon fanden mehr als die Hälfte der Bruchereignisse innerhalb des ersten Monats nach Einsetzen der kieferorthopädischen Apparatur statt. Die experimentellen in-vitro Untersuchungen, die im Anschluss an die klinischen erfolgten, ergaben im Widerspruch zu diesen keinerlei Hinweise auf eine erhöhte Bruch tendenz der NiTi-Drähte. In den Untersuchungen von Drescher et al. (1994) zum Dauerbruchverhalten pseudoelastischer Legierungen an handelsüblichen NiTi-Drähten, wurde festgestellt, dass bei den in-vitro Testungen eine etwa 20 % bis 70 % verminderte Belastbarkeit gegenüber den in der Mundhöhle immer vorhandenen dynamischen Belastungen berücksichtigt werden sollte. In seinem Versuch brachen NiTi-Runddrähte nach 105 Belastungszyklen bei Kräften zwischen 1,2 und 3,1 N, während die getesteten Stahldrähte erst bei Kräften um 4,4 N brachen.

Arndt (2006) untersuchte den direkten Zusammenhang von Korrosion, thermischer Belastung und mechanischen Eigenschaften von orthodontischen Drähten. Die Schlussfolgerung der Arbeit war, dass sich thermische und mechanische Belastung auf die Nickelionenabgabe auswirkten. In seinem Versuch wurden die Drahtproben wie in unserem Versuchsaufbau einem statischen Immersionstest unterzogen, welcher aber auch eine Thermozyklierung und eine mechanische Wechsellast aufwies (Arndt, 2006).

Der in der vorliegenden Arbeit angewandte Biegeversuch bietet sich besonders an, die klinische Situation bis zum klinischen Dauerbruchgeschehen eines Drahtes zu simulieren. Der statische Immersionstest unter kliniknahen Bedingungen eignet sich hier als Korrosionstest. Sonneborn (1992) testete 22 Nickel-Titan-, Titan-Molybdän- und Chrom-Nickel-Stahl-Legierungen bei einmaliger Drei-Punkt-Biegung, sowie unter Dauerschwingbelastung. Er fand bei den Nickel-Titan-Drähten eine 2- bis 5-fach größere Elastizitätsgrenze und kleinere Biegekräfte als bei den vergleichbaren Drähten aus Stahl- und Titan-Molybdän-Legierungen. Abweichungen um einen Faktor 2 bis 3 fanden sich unter den diversen Nickel-Titan-Legierungen unterschiedlicher Fabrikate. Insgesamt lässt sich zusammenfassen, dass sich Stahl- und Titan-Molybdän-Legierungen bei dem Dauerschwingversuch als widerstandsfähiger erwiesen. Er kam zu dem Schluss dass je „kleiner die therapeutisch nutzbaren Biegekräfte eines orthodontischen Drahtes sind, umso kleinere dynamische Störkräfte können einen Dauerbruch herbeiführen“. Auf den rasterelektronenmikroskopischen Bildern fanden sich keine Auffälligkeiten.

In dieser Arbeit wurden bis auf die Oberflächenvergütung identische Drähte desselben Fabrikats untersucht. Qualitative Nachteile in den Korrosionsuntersuchungen konnten nicht festgestellt werden. Die durch die Oberflächenvergütung angestrebte Modifikation der Oberfläche im Sinne einer verminderten Oberflächenrauheit wirkt sich vorteilhaft für den Draht im Draht-Bracket-Verbund aus. Die Reibung lässt sich im Biegeversuch nicht eliminieren und täuscht eine Biegemomenthysterese vor (Asgharnia, 1986).

In den Dauerlastversuchen erwiesen sich die Nickel-Titan-Drähte als dauerbruchfester als die Drähte aus Titan-Molybdän-Legierungen. Die oberflächenvergüteten Exemplare erwiesen sich wiederum sowohl bei den Nickel-Titan-Drähten als auch bei den Titan-

Molybdän-Legierungen als dauerbruchfester als die unvergüteten Exemplare. Diese Ergebnisse widersprechen denen von Sonneborn (1992), der zwar bei den Nickel-Titan-Drähten von einer Elastizitätsgrenze sprach welche „2- bis 5-fach“ höher als die von Stahl-Drähten sei, jedoch ein höheres Risiko von Ermüdungsbrüchen birgt. Er stellte die Nickel-Titan-Drähte auch den Titan-Molybdän-Drähten gegenüber und stellte auch hier bessere Eigenschaften bei den Titan-Molybdän-Drähten fest. Dies widerspricht jedoch den Messungen in der vorliegenden Arbeit, in der im Dauerlastversuch bei Nickel-Titan-Drähten eine erhöhte Dauerbruchfestigkeit festgestellt wurde. Sonneborn (1992) argumentiert die durch seine Arbeit gewonnene Erkenntnis, Nickel-Titan-Drähte seien weniger dauerbelastungsfest als Stahl- und TMA- Drähte damit, dass Drähte welche weniger große Biegekräfte aufnahmen als solche die steifer sind, demzufolge auch empfindlicher auf die Dauerbelastungsversuche reagierten.

5.2 Diskussion des statischen Immersionstests

Wie in dieser Arbeit führte auch Luft (2008) Korrosionsuntersuchungen zur Ermittlung der Nickelionenabgabe durch. Diese Untersuchungen fanden nicht an Drahtbögen, sondern an neun verschiedenen Brackets statt. Luft (2008) führte jedoch nicht nur den statischen, sondern auch den elektrochemischen Test durch. Die Proben wurden ebenfalls vor und nach den Korrosionstests rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Im Vergleich der Untersuchungen, die auch nach den Richtlinien der DIN/ISO-Norm 10271 (2001) ausgeführt wurden, kam Luft zu dem Schluss, dass zur Ermittlung der biokompatiblen Eigenschaften der Proben, die Kombination aus statischem Immersionstest und Messung der Nickelionenabgabe bedeutsamer ist, als der elektrochemische Korrosionstest.

Arndt (2006) untersuchte unter direktem Einfluss von Korrosion, thermischer Belastung und mechanischen Eigenschaften das Korrosionsverhalten von orthodontisch eingesetzten Drähten. Die Schlussfolgerung der Arbeit war, dass sich thermische und mechanische Belastung auf die Nickelionenabgabe auswirken. In seinem Versuch wurden die Drahtproben wie in unserem Versuchsaufbau einem statischen Immersionstest unterzogen, welcher aber auch eine Thermozyklisierung und eine mechanische Wechsellast im-

plizierte (Arndt, 2006). Qualitative Nachteile der Proben in den Korrosionsuntersuchungen konnten in seiner Arbeit nicht festgestellt werden. Das Ziel der vorliegenden Arbeit, die qualitativen Unterschiede einer identischen modifizierten und unmodifizierten Probe zu ermitteln, ließ sich in Hinblick auf die Korrosionseigenschaften mit dem in Kapitel 1.5 beschriebenen statischen Immersionstest ermitteln. Dies geschah, anders als bei Arndt (2006), wie im vorausgehenden Kapitel erläutert, separat zu den Dauerlasteigenschaften der jeweiligen Legierung,

Die Frage, inwiefern in-vitro-Untersuchungen die tatsächliche klinische Situation darstellen, wurde bereits in vorherigen Arbeiten behandelt. Wie in Kapitel 1.5.1 detailliert erläutert, stellt sich bei jedem Individuum durch verschiedenste Faktoren ausgelöst ein vollkommen anderes Milieu zusammen, welches auch Einfluss auf die Korrosion innerhalb der Mundhöhle hat. Andererseits stellt sich hier die Frage, inwiefern selbst in-vivo-Untersuchungen repräsentativ sein können.

Edie et al. konnten 1981 nach Entfernung klinisch eingesetzter Drahtbögen einen Biofilm auf diesen nachweisen. Dieser Biofilm, sowie die von der Lagerung abhängige Haltbarkeit des Kunstspeichels sind bei in-vitro-Untersuchungen zu berücksichtigen. Diese Gründe führen zu einer Tendenz erhöhter Korrosionswerte bei in-vitro-Untersuchungen (Gjerdet et al., 1991; Petoumenou, 2006).

Einen signifikanten qualitativen Unterschied wiesen im hier durchgeführten direkten Vergleich die vergüteten zu den unvergüteten Nickel-Titan-Proben auf. Die Nickelionenkonzentration war hier bei den untersuchten unvergüteten Proben wesentlich höher. Dies lässt auf qualitativ verbesserte Korrosionseigenschaften der untersuchten modifizierten Drähte schließen. Die Konzentration der nachgewiesenen Nickelionen lag bei den unvergüteten Proben bei 3,8 µg/l bei den unvergüteten waren es im Mittel 1,7 µg/l. Da Nickel über vergleichsweise schlechte Korrosionseigenschaften verfügt und erst im Verbund der Nickel-Titan-Legierung biokompatible Eigenschaften aufweist und in vorausgehenden Arbeiten in Nitinol-Legierungen Anfälligkeiten zu Lochfraß festgestellt wurden, ist mit den in dieser Arbeit festgestellten verbesserten Korrosionseigenschaften ein durchaus positiver Schritt im Herstellungsprozess der klinisch eingesetzten Drahtbö-

gen gelungen (Castleman et al., 1976; Sarkar et al., 1979; 1980; Uhlig et al., 1963; Vicentini et al., 1986). Die Nickelabgabe der unvergüteten Proben liegt noch weit unter dem Wert von 300-500 $\mu\text{g}/\text{Tag}$, welcher täglich durch die Nahrung aufgenommen wird und besonders dem als Allergie auslösend geltenden Wert von 600-2500 $\mu\text{g}/\text{Tag}$ (Kaaber et al., 1978; Schröder et al., 1962). Dennoch ist jeder Fortschritt in der Korrosionsvermeidung als wesentlich zu betrachten.

5.3 Diskussion der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen

Wie bereits von Berger und Kloos (2002) beschrieben, dient die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung, durch ihre Präzision begünstigt, der Analyse technischer Oberflächen. Die charakteristische Tiefenschärfe erlaubt es, die Bruchstellen und die Korrosionsveränderungen zu visualisieren und die verschiedenen Untersuchungen und Chargen optisch zu vergleichen.

Die REM-Bilder der modifizierten Drähte zeigten im Vergleich zu den handelsüblichen unmodifizierten Chargen erhebliche optische Unterschiede auf, die auf eine glattere Oberfläche schließen lassen. Bereits Huang (2003), beschrieb eine erhöhte Korrosionstendenz durch Oberflächendefekte und Rauheiten. Defekte auf rauhen Oberflächen führen zu Ablagerungen, welche Korrosion fördern. Die elektrochemische Behandlung der Drähte ist wie die Politur ein wichtiges Attribut zur Vermeidung dieser Vorgänge.

Die sowohl bei Nickel-Titan als auch bei Titan-Molybdän schon bei 100-facher Vergrößerung zu erkennenden regelmäßig auftretenden Rillen sind in der modifizierten Version der Drähte als glatte Oberfläche zu erkennen. Wie bereits in der Diskussion zu den Dauerlast- und Korrosionseigenschaften der Drähte ist es gerade diese Oberflächenveränderung, die für die unterschiedlichen Eigenschaften verantwortlich ist. Bereits bei Scharold (2002) fanden sich Haarrisse, Materialdefizite und weitere Oberflächendefekte, vor allem bei den Drähten, die früh brachen. Diese Defizite an der Drahtoberfläche durch Oberflächenvergütung zu minimieren, geht somit mit verbesserten Drahteigenschaften einher. Neumann et al. (2002) stellten fest, dass die Beschichtung der Drähte

ihre Korrosionseigenschaften bestimmt. Sie untersuchten erfolgreich teflonbeschichtete Drähte, welche verbesserte Korrosionseigenschaften aufwiesen.

Der Zusammenhang erhöhter Friktion und damit einhergehender erhöhter Reibungswerte und Oberflächenrauheit des Führungsbogens wurde bereits von Drescher und Schumacher beschrieben (Drescher et al., 1989; Drescher et al., 1990; Schumacher et al., 1990). Huang et al. (2003) fanden heraus, dass es insbesondere an defekten Stellen, aufgrund der hier nicht ausgebildeten Passivierungsschicht, zu Korrosionsstellen kommt.

5.4 Klinische Schlussfolgerungen

Die modifizierten Drähte der Firma ODS werden klinisch erfolgreich eingesetzt. Die in dieser Arbeit in den in-vitro-Versuchen ermittelten Vorteile gegenüber den unmodifizierten Chargen sind auf die tägliche Behandlungssituation in der kieferorthopädischen Praxis übertragbar. Die in Meiers Arbeit (2014) festgestellten verbesserten Reibungseigenschaften sollten in dieser Arbeit den Dauerlasteigenschaften und den Korrosionseigenschaften gegenübergestellt werden. Zusammenfassend sind die Vorteile wie folgt:

1. Verbesserte Korrosionseigenschaften: Durch den verringerten Nickelanteil im Speichel verringert sich die Belastung des Organismus des Patienten.
2. Verbesserte Brucheigenschaften: Weniger Behandlungsunterbrechungen und dadurch verbesserte Behandlungsabläufe für Behandler und Patient.

Hinzu kommen die verbesserten Reibungseigenschaften (Meier, 2014), welche ebenfalls eine verbesserte Umsetzung des gewünschten Behandlungszieles bewirken.

Zu Punkt eins ist anzufügen, dass das Ausmaß der Korrosion auch durch die Friktion des Drahtes, die Politur und die mit der Herstellung einhergehenden Oberflächeneigenschaften beeinflusst wird (Jia et al., 1999; Magnusson et al., 1982; Matos de Souza et al., 2008). Somit hängen die ermittelten positiven Eigenschaften der getesteten Chargen direkt miteinander zusammen.

6. Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war, die Dauerbruch- und Korrosionsuntersuchungen an oberflächenvergüteten Nickel-Titan- und Titan-Molybdän-Drähten zu testen, um ihre Eigenschaften mit bis auf die Modifikation identischen Proben zu vergleichen. Es wurden hierfür etablierte Messverfahren zum Dauerbruch und zur Korrosion angewendet. Im Anschluss diente bei den Korrosionsuntersuchungen das Atomabsorptionsspektrometer dazu, durch Analyse des Kunstspeichels numerische Resultate zu liefern. Ein Rasterelektronenmikroskop diente der visuellen Analyse beider Versuchsansätze, um die Proben vor und nach dem jeweiligen Versuch auf erkennbare Unterschiede zu überprüfen. Die Drahtbögen wurden von der Firma ODS (Kisdorf, Deutschland) zur Verfügung gestellt. Die Nickel-Titan-Drähte waren Ni-Ti Opto Therm LF .016.022 upper Low Friction sowie Ni-Ti LoFrix Opto TH .016.022 upper der Firma ODS (Kisdorf, Deutschland). Die Titan-Molybdän-Drähte waren zum einen Beta-Titan .016.022 upper LoFrix und zum anderen Beta-Titan .016.022 upper. Die Kennung LoFrix bezieht sich hierbei jeweils auf ein elektrochemisches Vergütungsverfahren der Oberfläche. Für den Dauerlastversuch wurden alle untersuchten Drähte in exakt 2 cm lange Segmente geschnitten. Nach dem Bruchereignis wurden die Proben einzeln luftdicht aufbewahrt und danach rasterelektronenmikroskopisch untersucht.

Für den statischen Korrosionstest wurden die Proben in vier mal 1 cm und einmal 1,05 cm lange Abschnitte geschnitten und nach exakt einer Woche in mit Fusayama-Kunstspeichel gefüllten Gefäßen gereinigt und ebenfalls luftdicht gelagert. Daraufhin erfolgte auch hier eine rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Drahtsegmente. Der Kunstspeichel wurde in einem Atomabsorptionsspektrometer auf seine Nickelionkonzentration untersucht.

Die durch die in den in-vitro-Versuchen erzielten Resultate zeigen deutlich die auch klinisch anwendbaren Vorteile der oberflächenmodifizierten Drähte gegenüber den handelsüblichen Chargen. So erwiesen sich die oberflächenvergüteten Drahtproben beider Legierungen in den Dauerlastversuchen als bruchfester. Die Untersuchung der Kunstspeichelproben zeigte bei den oberflächenvergüteten Drahtproben einen niedrigeren Nickelanteil von 1,7 µg/l als bei den nicht oberflächenvergüteten (3,8 µg/l). Die Differenz

von 2,1 µg/l ist in Anbetracht der Tatsache, dass es sich um eine Minimierung des Nickelanteils der vergüteten Proben von mehr 100 Prozent handelt, als Erfolg zu werten. Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigten bei den Drahtproben nach Oberflächenvergütung eine visuell deutlich erkennbare glattere Oberfläche. Dies ist sowohl in Bezug auf die, mit den Korrosionseigenschaften korrelierende Biokompatibilität, als auch auf verbesserte Dauerbrucheigenschaften korrelierenden Behandlungsvorteile ein Fortschritt.

Wertet man die positiven Ergebnisse dieser Arbeit mit den ebenfalls positiv zu werten Ergebnissen aus der Arbeit von Meier (2014), so erscheint die elektrochemische Behandlung der Drahtproben als erfolgreich.

7. Literaturverzeichnis

Arndt M. Korrosions- und Dauerlastversuche an Nickel-Titan-Proben im Vergleich zu kommerziellen kieferorthopädischen Nickel-Titan-Drähten. Inaugural-Dissertation, Medizinische Fakultät, Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, 2006

Andreasen GF, Hillemann TB. An evaluation of 55 cobalt substituted nitinol wire for use in orthodontics. *J Amer Dent Ass* 1971; 82: 1373-1375

Andreasen GF, Brady PR. A use hypothesis for 55 Nitinol wire for orthodontics. *Angle Orthod* 1972; 42:172-177

Andreasen GF, Biegelow H, Andrews JG. 55 Nitinol wire: Force developed as a function of "elastic memory". *Aust Dent J* 1979; 24: 146-149

Andreasen GF. Treatment advantages using nitinol instead of 18-8 stainless steel wire with edgewise bracket. *Quint Int* 1980; 4: 43-51

Andreasen GF, Heilmann H, Krell D. Stiffness changes in thermodynamic nitinol with increasing temperature. *Angle Orthodont* 1985a; 55: 120-126

Andreasen GF, Wass K, Chan KC. A review of superelastic and thermodynamic nitinol wire. *Quint Int* 1985b; 9: 623-626

Andreasen GF. A clinical trial of alignment of teeth using a 0.019 inch thermal nitinol wire with transition temperature range between 31°C and 45°C. *Am J Orthod* 1988; 78: 528-537

Asgharnia MK, Brantley WA. Comparison of bending and tension tests for orthodontic wires. *Amer J Orthod* 1986; 89: 228-236

Assad M, Chernyshov A, Leroux MA, Rivard CH. A new porous titanium-nickel alloy: part 2. Sensitization, irritation and acute systemic toxicity evaluation. *Biomed Mater Eng* 2002; 12: 339-346

Bachmann J. Torque-Eigenschaften von Stahl- und Nitinol-Drähten. Fortschr Kieferorthop 1983; 44: 311-315

Bachmann J. Neue therapeutische Möglichkeiten für Patienten in der Kieferorthopädie mit Nickelallergie. Fortschr Kieferorthop 1987; 48: 492-503

Bargel HJ, Schulze G. Werkstoffe für die Elektrotechnik. Wien-New York: Springer, 2004

Berger C, Kloos KH. Werkstoffprüfungen. In: Beitz und Grote, Hrsg. Dubbel-Taschenbuch für den Maschinenbau 2. Berlin-Heidelberg-New York: Springer, 2002: E 2.2.4

Bergmann W. Werkstofftechnik 2: Werkstoffherstellung – Werkstoffverarbeitung – Werkstoffanwendung. München: Hanser Verlag, 2009

Böge A. Mechanik und Festigkeitslehre. Braunschweig-Wiesbaden: Vieweg und Sohn, 1992: 302-327

Bourauel C, Nolte LP, Drescher D. Numerische Untersuchung kieferorthopädischer Behandlungselemente aus pseudoelastischen NiTi-Legierungen. Biomed Tech 1992; 37: 46-53

Bourauel C, Roehlike JO, Braumann B, Meier M, Schatlo B. Bis zu 30% weniger Friktion. Kieferorthop Nachrichten 2010; 4: 1-6

Brantley WA, Myers CL. Measurements of bending deformation for small diameter orthodontic wires. J Dent Res 1979; 58: 1696-1700

Buehler WJ, Gilfrich J, Wiley R. Effect of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition NiTi. J Appl Phys 1963; 34: 1475-1477

Burstone CJ, Goldberg AJ. Beta Titanium: a new orthodontic alloy. Am J Orthod 1980; 77: 121-132

Burstone CJ. Application of bioengineering to clinical orthodontics. In: Graber TM, Swain BF, Hrsg. Orthodontics, current principles and techniques. St Louis: The C.V. Mosby Company, 1985: 193-228

Castleman LS, Motzkin SM, Alicardi FP, Bonawit VL. Biocompatibility of nitinol alloys in an implant material. *J Biomed Mater Res* 1976; 10: 695-731

DIN/ISO-Norm 10271. Dental metallic materials - Corrosion test methods. Technical Committee ISO TC 106/SC2/WG 12. Genf: Beuth-Verlag, 2001

Domscheit S. Die Einflüsse der Oberflächenrauigkeit und des Elastizitätsmoduls eines Drahtbogens auf die Reibung zwischen Bracket und Draht. Inaugural-Dissertation, Medizinische Fakultät, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 1991

Drescher D, Bourauel C, Schumacher HA. Frictional forces between bracket and arch wire. *Am J Orthod Dentofac Orthop* 1989; 96: 397-404

Drescher D, Bourauel C, Schumacher HA. Der Kraftverlust durch Friktion bei der bogengeführten Zahnbewegung. *Fortschr Kieferorthop* 1990; 51: 99-105

Drescher D, Bourauel C, Sonneborn W, Schmuth GPF. Dauerbruchfestigkeit orthodontischer Nickel-Titan-Drähte. *Schweiz Mschr Zahnmed* 1994; 104: 578-584

Duerig T, Pelton A, Stoeckel D. An overview of nitinol medical applications. *Mater Sci Eng A* 1999; 273: 149-160

Ebling JM. Formgebung orthodontischer Behandlungselemente aus Nickel-Titan-Legierungen und experimentelle Untersuchung ihrer Kraftsysteme. Inaugural-Dissertation, Medizinische Fakultät, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 1997

Edie JW, Andreasen GF, Zaytoun MP. Surface corrosion of Nitinol and stainless steel under clinical conditions. *Angle Orthod* 1981; 51: 319-325

Eschbach M. Statische und dynamische Immersionstests an kieferorthopädischen Multi-bandapparaturen. Inaugural-Dissertation, Medizinische Fakultät, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2009

Fusayama T, Katayori T, Nomoto S. Corrosion of gold and amalgam placed in contact with each other. *J Dent Res* 1962; 42: 1183

Geis-Gerstorfer J, Weber H. Der Einfluss von Kaliumrhodanid auf das Korrosionsverhalten edelmetallfreier Dentallegierungen. Dtsch Zahnärztl Z 1985; 40: 87-91

Gjerdet NR. Clinical and biological aspects of orthodontic materials. In: Mjör IA, Ed. Dental materials: biological properties and clinical evaluations. Boca Raton: CRC Press, 1985: 165-176

Goldberg AJ, Burstone CJ. An evaluation of beta titanium alloys for use in orthodontic appliances. J Dent Res 1979; 58: 593-611

Es-Souni M, Fischer-Brandies H. Assessing the biocompatibility of NiTi shape memory alloys used for medical applications. Anal Bioanal Chem 2005; 381: 557-567

Haasen, P. Physikalische Metallkunde. Berlin: Springer-Verlag, 1984

Hornbogen E. Legierungen mit Formgedächtnis - Neue Werkstoffe für die Technik mit Zukunft? Metall 1987; 41: 488-493

Huang HH. Corrosion resistance of stressed NiTi and stainless steel orthodontic wires in acid artificial saliva. J Biomed Mater Res A 2003a; 66: 829-839

Huang HH, Chiu YH, Lee TH, Wu SC, Yang HW, Su KH, Hsu CC. Ion release from NiTi orthodontic wires in artificial saliva with various acidities. Biomaterials 2003b; 20: 3585-3592

Jia W, Beatty MW, Rheinhardt AR, Petro MT, Cohen MD, Maze RC, Strom AE, Hoffman M. Nickel release from orthodontic arch wires and cellular immune response to various nickel concentrations. J Biomed Mater Res 1999; 48: 488-495

Johannessen L. Bestimmung von Drehmomenten bei simulierter Zahnrotation - Untersuchungen an einem oberflächenmodifizierten Nickel-Titan-Draht. Inaugural-Dissertation, Medizinische Fakultät, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2012

Johnson E. Relative stiffness of beta titanium archwires. Angle Orthod 2003; 73: 259-269

Junker R. Korrosion und Biokompatibilität von orthodontischen Drähten. Diplomarbeit, Physikalisches Institut, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 1996

Kaber K, Veien NK, Tjell JC. Low nickel diet in the treatment of patients with chronic nickel dermatitis. *Br J Dermatol* 1978; 98: 197-201

Kamiyama T, Sasaki T. Friction and width of brackets. *J Jap Orthod Soc* 1973; 32: 286-289

Kusy RP, Whitley JQ. Effects of surface roughness on frictional coefficients of arch wire. *J Dent Res* 1988; 67: 361

Kusy RP, Whitley JQ. Effects of sliding velocity on the coefficients of friction in a model orthodontic system. *Dent Mater* 1989; 5: 235-240

Li CY, Yang XJ, Zhang LY, Chen FM, Cui ZD. In-vivo histological evaluation of bioactive NiTi alloy after two years implantation. *Mat Sci Eng C* 2007; 27: 12-126

Luft S. Materialtechnische Untersuchungen an selbstlegierenden und konventionellen Brackets. Inaugural-Dissertation, Medizinische Fakultät, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2008

L'vov BV. The analytical use of atomic absorption spectra. *Spectrochim Acta* 1961; 17: 761-770

Magnusson B, Bergman M, Bergman B, Söremark R. Nickel allergy and nickel-containing dental alloys. *Scand J Dent Res* 1982; 90: 163-167

Marxkors R, Meiners H, Geis-Gerstofner J. Taschenbuch der zahnärztlichen Werkstoffkunde. Köln: Deutscher Zahnärzte Verlag, 2008: 144-285

Matos de Souza R, Macedo de Menezes L. Nickel, chromium and iron levels in the saliva of patients with simulated fixed orthodontic appliances. *Angle Orthod* 2008; 78: 345-350

Meier M. Friktion und werkstoffkundliche Eigenschaften von oberflächenbehandelten orthodontischen Bogendrähten aus Nickel-Titan- und Titan-Molybdän-Legierungen. Inaugural-Dissertation, Medizinische Fakultät, Universität zu Köln, 2014

Miura F, Mogi M, Ohura Y, Karibe M. The superelastic Japanese NiTi alloy wire for use in orthodontics. Part III. Studies on the Japanese NiTi alloy coil springs. *Am J Orthod Dentofac Orthop* 1988; 94: 88-96

Mohlin B, Müller H, Ödmann J, Thilander B. Examination of Chinese NiTi wire by a combined clinical and laboratory approach. *Eur J Orthod* 1991; 13: 386–391

Naumer H, Heller W. Untersuchungsmethoden in der Chemie. Stuttgart-New York: Georg Thieme Verlag, 1986

Neumann P, Bourauel C, Jäger A. Corrosion and permanent fracture resistance of coated and conventional orthodontic wires. *J Mat Sci Mat Med* 2002; 13: 141-147

Nierlich J. Korrosion prothetischer Halteelemente. Inaugural-Dissertation, Medizinische Fakultät, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2009

Normenausschuss Materialprüfung: Deutsche Norm DIN 51401-1. Deutsches Institut für Normung eV. Berlin: Beuth-Verlag, 1992

Petoumenou E. Analyse der Nickelionen-Konzentration im Speichel kieferorthopädisch behandelter Patienten. Inaugural-Dissertation, Medizinische Fakultät, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2006

Riebensahm P, Schmidt P. Werkstoffprüfung Metalle. In: Haake H, Hrsg. Werkstattbücher, Heft 34. Berlin-Heidelberg-New York: Springer, 1965: 27-33

Sander FG, Schwenzer N, Ehrenfeld M. Kieferorthopädie. Stuttgart-New York: Georg Thieme Verlag, 2011: 320

Sarkar NK, Redmond N, Schwaninger B, Goldberg J. The chlorine corrosion behavior of four orthodontic wires. *J Dent Res* 1979; 58: 98

Sarkar NK, Schwaninger B. The in-vivo corrosion of Nitinol wire. J Dent Res 1980; 59: 528

Scharold W. Dauerbruchverhalten klinisch eingesetzter orthodontischer Drähte. Inaugural-Dissertation, Medizinische Fakultät, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2002

Schatt W, Worch H. Werkstoffwissenschaft. Weinheim: Wiley-VCH, 2003

Schmuth A, Gottfried PF, Vardimon A. Kieferorthopädie. Stuttgart-New York: Georg Thieme Verlag, 1994

Schröder HA, Balassa JJ, Tipton H. Abnormal trace metals in man – nickel. J Chronic Dis 1962; 15: 51-65

Schopf P. Metallische Werkstoffe. In: Schopf P, Hrsg. Curriculum Kieferorthopädie Band II. Berlin: Quintessenz, 2000

Schumacher HA, Bourauel C, Drescher D. Der Einfluss der Ligatur auf die Friktion zwischen Bracket und Bogen. Fortschr Kieferorthop 1990; 51: 106-116

Sommerfeld A, Fues, Kröner E. Vorlesungen über theoretische Physik, Bd. 2, Mechanik der deformierbaren Medien. Frankfurt: Harri Deutsch, 1978: 55-56

Sonneborn W. In-vitro-Prüfung der Dauerfestigkeit orthodontischer Nickel-Titan-Drähte. Inaugural-Dissertation, Medizinische Fakultät, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 1992

Stüdemann H. Werkstoffprüfung und Fehlerkontrolle in der Metallindustrie. München: Hanser Verlag, 1962: 147-188

Stöckel D, Hornbogen E, Ritter F, Tauzenberger P. Legierungen mit Formgedächtnis. Renningen: ExpertVerlag, 1988

Stöckel D. Metalle erinnern sich: Werkstoffe mit Gedächtnis kommen in die Anwendung. Bild der Wissenschaft 1990; 2: 14-20

Tautzenberger P, Stöckel D. Anwendungen von Formgedächtnis-Legierungen in der Technik. *Wirtsch Fert* 1986; 12: 703-705

Uhlig HH. *Corrosion and corrosion control*. New York: John Wiley & Sons, 1963: 312

Vicentini B, Rondelli G, Cigada A, Tursini G. Corrosion behavior of a nickel titanium alloy. *Proc Int Symposium Shape Memory Alloys*, Beijing: China Academic Publishers, 1986

Wang F, De Savage B, Buehler W. The irreversible critical range in the NiTi-transition. *J Appl Phys* 1968; 39: 2166

Williams DF. Die Biokompabilität von Dentallegierungen. In: *Metaux Precieux SA Metalor. Biokompabilität, Allergien und Korrosionsbeständigkeit: Die Bilanz aus 8 Jahren Forschung*. Neuchatel/Schweiz: Metalor Firmenbroschüre, 1996: 7-8

Wirz J, Schmidli F. Mundbeständigkeit von kieferorthopädischen Apparaturen und Geräten. *Quintessenz* 1997; 48: 545-554

Wu SL, Chu PK, Liu XM, Chung CY, Ho JP, Tjong SC, Yeung KW, Lu WW, Cheung KM, Luk KD. Surface characteristics, mechanical properties, and cytocompatibility of oxygen plasma-implanted porous nickel-titanium shape memory alloy. *J Biomed Mater Res A* 2006; 79: 139-146

Wu S, Liu X, Chan YL, Ho JP, Chung CY, Chu PK, Chu CL, Yeung KW, Lu WW, Cheung KM, Luk KD. Nickel release behavior, cytocompatibility and superelasticity of oxidized porous single-phase NiTi. *J Biomed Mater Res A* 2007; 81: 948-955

8. Danksagung

Ich bedanke mich recht herzlich bei Prof. Dr.rer. nat. Bourauel für die Unterstützung bei dieser Arbeit.

Dieser Dank gilt auch seinem gesamten Team, dass mich ausnahmslos bei Fragen und Verbesserungen zu dieser Arbeit unterstützt hat.