

Korrosionsuntersuchungen und Metallionenanalysen des Korrosionsmediums nach einem ISO- Normenentwurf für kieferorthopädische Brackets

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Hohen Medizinischen Fakultät

der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

Bonn

Nora Viktoria Isabelle Ehrlich

aus Siegburg

2019

Angefertigt mit der Genehmigung
der Medizinischen Fakultät der Universität Bonn

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

2. Gutachter: Prof. Dr. Stefan Lossdörfer

Tag der Mündlichen Prüfung: 29.05.2019

Aus der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik, Propädeutik und Werkstoffwissenschaften

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

-Stiftungsprofessur für Oralmedizinische Technologie-

Prof. Dr. rer. nat. Christoph Bourauel

Meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

	Abkürzungsverzeichnis	7
1.	Einleitung.....	9
1.1	Einführung und Literaturbezug	10
1.1.1	Korrosion in der Kieferorthopädie	13
1.1.2	Definition der Korrosion	15
1.1.3	Methoden zur Messung von Korrosion	16
1.2	Korrosion in Abhängigkeit unterschiedlicher Korrosionsmedien.....	19
1.3	Ergebnisse eines ISO-Ringversuchs.....	20
1.4	Konventionelle und selbstligierende Brackets	20
2.	Fragestellung und Zielsetzung	23
3.	Material und Methode	24
3.1	Auswahl der Brackets	24
3.2	Auswahl der Korrosionsmedien.....	25
3.3	Auswahl der zu untersuchenden Metallionen.....	25
3.4	ISO-Ringversuchsrichtlinien	26
3.4.1	Erstellen der Kunstspeichellösung	28
3.4.2	Erstellen der Milchsäurelösung	28
3.5	Massenspektrometrie	28
3.5.1	Funktionsweise des induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometers.....	30
3.6	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung	33
3.7	Datenauswertung und Statistik.....	34
4.	Ergebnisse.....	36
4.1	Ergebnisse der Massenspektrometrie	36
4.1.1	Chrom	36
4.1.2	Silizium.....	39
4.1.3	Mangan	41
4.1.4	Eisen	44
4.1.5	Kobalt.....	46
4.1.6	Nickel	49
4.1.7	Molybdän	51

4.1.8	Cadmium.....	54
4.1.9	Gold	56
4.1.10	Blei	57
4.1.11	Kupfer	60
4.1.12	Gesamtionenabgabe	63
4.2	Ergebnisse der pH-Wert-Messung	65
4.3	Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Auswertung.....	66
5.	Diskussion	77
5.1	Diskussion der Materialauswahl.....	77
5.2	Diskussion der Methode.....	77
5.3	Diskussion der eigenen Ergebnisse im Vergleich zur bestehenden Literatur.....	79
5.4	Eigene Ergebnisse im Vergleich zu denen weiterer Teilnehmer am ISO-Ringversuch.....	82
5.5	Klinische Schlussfolgerung	84
6.	Zusammenfassung	85
7.	Abbildungsverzeichnis	87
8.	Tabellenverzeichnis	93
9.	Literaturverzeichnis	95
10.	Danksagung.....	100

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atom-Absorptionsspektrometer
Abb.	Abbildung
ADA	American Dental Association
amu	Atomare Masseneinheit
BfArM	Bundesinstitut für Arzneimittel und Medizinprodukte
°C	Grad Celsius
CDU	Christlich Demokratische Union
$C_3H_6O_3$	Summenformel der Milchsäure
DGI	Deutsche Gesellschaft für Implantologie
DGMS	Deutsche Gesellschaft für Massenspektrometrie
DIN	Deutsches Institut für Normung
EN	Europäisches Institut für Normung
EPMA	Electron probe microanalysis
FAZ	Frankfurter Allgemeine Zeitung
g	Gramm
HCL	Salzsäure
H_2O	Summenformel für Wasser
HF	Summenformel für Wasserstofffluorid
HGF	Human Gingival Fibroblasts
ICP-MS	Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma
ISO	International Organization for Standardization
K	Kelvin
l	Liter
M	Isotop
MIM	Metal Injection Molding
mg	Milligramm

ml	Milliliter
mm	Millimeter
µm	Mikrometer
m/Z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
NaCl	Natriumchlorid
NaOH	Natriumhydroxid
NDR	Nord Deutscher Rundfunk
ng	Nanogramm
NIOM	Nordic Institute of Dental Materials
NiTi	Nickel-Titan
pg	Pikogramm
pH	Potentia Hydrogenii
ppt	part per Trillion
SL	Self Ligating
Tab.	Tabelle
Univ.	Universität
U2OS	Human Bone Osteosarcoma Epithelial Cells
WDR	West Deutscher Rundfunk

1. Einleitung

Kieferorthopädie dient der Prophylaxe und Therapie von Gebissfehlbildungen und Fehlstellungen der Zähne. Form, Funktion und Ästhetik des Gebisses können patientenbezogen optimiert werden (Weber, 2010). Für diese Optimierung eignen sich sowohl herausnehmbare, als auch festsitzende Apparaturen. In dieser Arbeit wurde das Korrosionsverhalten von Brackets festsitzender „Multibandapparaturen“ untersucht. „Multibandapparaturen“ bestehen aus metallischen Bändern, orthodontischen Drähten und Brackets, die mittels Säure-Ätz-Technik auf den Labial- oder Lingualflächen der Frontzähne und Prämolaren verankert werden. Da der Einfluss der Bänder zurückgeht und die Brackets in den Vordergrund treten, hat sich heute synonym der Begriff „Multibracketapparat“ etabliert (Sander et al., 2011). Verschiedene Hersteller weltweit bieten mittlerweile eine große Auswahl an Bracketsystemen an. Die einzelnen Systeme unterscheiden sich unter anderem bezüglich des Materials, der Form und des Verschlussmechanismus.

Da die festsitzenden, kieferorthopädischen Apparaturen über lange Behandlungszeiträume im Mund verbleiben, ist der Begriff der Biokompatibilität der verwendeten Materialien von großer Bedeutung. Die Biokompatibilität oder Bioverträglichkeit der kieferorthopädischen Werkstoffe geht einher mit der Korrosionsbeständigkeit der verwendeten Legierungen (Schopf, 2008). Ein untoxisches Verhalten der kieferorthopädischen Werkstoffe sollte Voraussetzung für deren Verwendung in vivo sein. Bislang gibt es keine internationalen Grenzwerte für die Korrosionsbeständigkeit kieferorthopädischer Materialien. Daher hat die „International Organization for Standardization“ (ISO) im Jahr 2015 einen Ringversuch ausgeschrieben, um eine Evaluation des Korrosionsverhaltens kieferorthopädischer Produkte zu ermöglichen.

Die ISO ist eine unabhängige, nicht staatliche, internationale Vereinigung mit 162 Mitgliedsstaaten. Seit 1947 entwickeln Experten aus verschiedenen Ländern gemeinsam marktrelevante, internationale Standards. So können die Qualität, Sicherheit und Effizienz der normierten Produkte oder Systeme garantiert werden. Diese internationalen Standards fördern und begünstigen den weltweiten Handel enorm. Bisher sind über 22.000 internationale Standards veröffentlicht, die nahezu jede Fachrichtung betreffen. Die ISO nimmt beispielsweise Einfluss auf die Industrie, Technologie, Lebensmittel-

industrie, Agrarwirtschaft und das Gesundheitswesen. Auf nationaler Ebene ist die ISO vergleichbar mit dem „Deutschen Institut für Normung“ DIN (ISO, 2018).

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des Korrosionsverhaltens verschiedener Brackets und die massenspektrometrische Metallionenanalyse der verschiedenen Korrosionsmedien. Untersucht wurden zehn verschiedene Bracketssysteme von unterschiedlichen Herstellern. Die Auswahl der getesteten Metallionenabgaben richtete sich nach den Materialzusammensetzungen laut Herstellerangaben. Verwendet wurden die beiden Korrosionsmedien Milchsäure und Kunstspeichel. Der Versuchsaufbau war angelehnt an einen statischen Immersionstest in vitro. Die Bracketoberflächen wurden anschließend rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Ein Teil der Arbeit entsprach einem ISO-Normenentwurf. Die Ergebnisse sollten sowohl mit der bestehenden Literatur, als auch den weiteren Teilnehmern des ISO-Ringversuchs verglichen werden. Am Ende sollte schlussgefolgert werden, ob die abgegebenen Metallmengen als gesundheitsschädlich eingestuft werden können.

1.1 Einführung und Literaturbezug

Aufgrund der „weltweiten Forderung nach genormten Prüfverfahren, mit denen korrosionsbeständige metallische Werkstoffe für orale Restaurationen bestimmt werden können“ (DIN/EN/ISO 10271, 2011), hat die ISO im Bereich Zahnheilkunde die Norm 10271 entwickelt, die sich mit „Korrosionsprüfungen für metallische Werkstoffe“ befasst. Die Norm dient nicht als Vorschlag einzelner Korrosionsprüfverfahren für spezielle Anwendungen und gibt auch keinerlei Grenzwerte vor. Außerdem ist die internationale Norm 10271 nicht anwendbar auf Instrumente, zahnärztliches Amalgam und kieferorthopädische Apparaturen. Aber gerade im Bereich Kieferorthopädie, wo der Hauptanteil der kieferorthopädisch in die Mundhöhle eingebrachten Werkstoffe metallisch ist, besteht die dringliche Frage nach dem qualitativen und quantitativen Ablauf von Korrosionserscheinungen.

Auch Kim et al. (2012) haben bei ihrer Arbeit die zurzeit noch fehlenden Richtlinien für das Korrosionsverhalten kieferorthopädischer Werkstoffe als Intention gesehen. Aufgrund der fehlenden Standards haben sie es sich zur Aufgabe gemacht, die in Südkorea gebräuchlichen Brackets in vitro auf ihre physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften hin zu untersuchen.

Zu Beginn einer Studie stellt sich die grundlegende Frage, ob die Versuchsreihe *in vivo* oder *in vitro* vorgenommen werden soll. *In-vivo*-Versuche finden am lebenden Probanden statt, *In-vitro*-Versuche finden unter Laborbedingungen statt. Die vorliegende Untersuchung ist ein statischer Immersionstest und entspricht *In-vitro*-Bedingungen. Laut der Deutschen Norm DIN/EN/ISO 10271 (2011) ist die sogenannte „statische Eintauchprüfung“ ein geeignetes Korrosionsprüfverfahren für metallische Werkstoffe in der Zahnheilkunde. Diese beschleunigte Prüfung dient dem quantitativen Erhalt von Daten, über die aus metallischen Werkstoffen freigesetzten Metallionen unter *In-vitro*-Bedingungen, die der Mundhöhle entsprechen. Durch das statische Eintauchen wird die Plaquebildung auf approximalen Flächen nachgebildet. Da die Durchführung eines solchen Tests in der Regel einfach ist und die Testergebnisse durch die Normvorschrift gut untereinander vergleichbar sind, gibt es in der Literatur viele Beispiele für derartige *In-vitro*-Studien (Jang et al., 2006; Kao et al., 2007; Kim et al., 2012; Lelli et al., 2013; Luft et al., 2009; Maia et al., 2014; Reimann et al., 2012; Shintcovsk et al., 2015; Staffolani et al., 1999; Varma et al., 2013). Ein Versuch unter *In-vivo*-Bedingungen gestaltet sich oft in der vorangehenden Planung aufwändiger, da Abstimmungen mit der Ethikkommission nötig sind, zuverlässige Patienten gefunden werden müssen und der Zeitaufwand für die Probennahme länger ist. Die Ergebnisse einer solchen Studie am lebenden Probanden sind jedoch zweifellos realitätsnäher als die einer *In-vitro*-Studie. Beispiele für Korrosionsuntersuchungen unter *In-vivo*-Bedingungen liefern Holst et al. (2011), Jurela et al. (2018), Kislyuk (2005), Matos und Macedo (2008), Mendes et al. (2014), Miculewicz et al. (2014), Nayak et al. (2015b), Petoumeno et al. (2008) und Sahoo et al. (2011).

Häufig werden, wie in dieser Arbeit, im Zuge von Korrosionsuntersuchungen für kieferorthopädische Werkstoffe Brackets untersucht (Holst et al., 2011; Jang et al., 2006; Jurela et al., 2018; Kao et al., 2007; Kim et al., 2012; Lelli et al., 2013; Luft et al., 2009; Maia et al., 2014; Matos und Macedo, 2008; Reimann et al., 2012; Sahoo et al., 2011; Shintcovsk et al., 2015). Aber auch kieferorthopädische Drähte eignen sich als zu untersuchendes Material (Kappert et al., 1988; Kislyuk, 2005; Petoumeno et al., 2008) oder eben eine komplette kieferorthopädische Apparatur, bestehend aus einer Kombination aus Brackets, Drähten und Bändern (Eschbach, 2009; Mendes et al., 2014; Miculewicz et al., 2014; Nayak et al., 2015b; Staffolani et al., 1999; Varma et al., 2013).

Die Analyse der Metallionen beschränkt sich oft auf wenige Elemente. Von Interesse ist bei metallischen Werkstoffen im medizinischen Bereich vorrangig die Nickel-, Chrom- und Eisenionenabgabe (Jang et al., 2006; Matos und Macedo, 2008; Maia et al., 2014; Kim et al., 2012; Shintcovsk et al., 2015). Sensible Patienten, die an der äußeren Haut auf diese Metalle reagieren, neigen unter Umständen dazu, allergische Reaktionen auch auf der Mundschleimhaut zu zeigen. Ausgelöst werden könnte eine solche Reaktion durch kieferorthopädische Apparaturen. Korrosionsuntersuchungen mit Elementanalysen zeigten aber übereinstimmend, dass sich die Metallionenabgabe der kieferorthopädischen Apparaturen, insbesondere die der Nickelionen, unter dem Bereich bewegt, der täglich mit der Nahrung aufgenommen wird womit diese daher unbedenklich erscheinen (Holst et al., 2011; Shintcovsk et al., 2015; Luft et al., 2009). Einstimmig belegt wird auch, dass sich die Ionenkonzentrationen im Speichel direkt nach dem Eingliedern der Apparatur kurzzeitig erhöhen, dann jedoch wieder abfallen (Eschbach, 2009; Jurela et al., 2018; Luft et al., 2009; Matos und Macedo, 2008; Maia et al., 2014; Nayak et al., 2015b; Petoumeno et al., 2008; Sahoo et al., 2011). Unter dem Gesichtspunkt der Bioverträglichkeit wird aber nicht nur der allergieauslösende Faktor beurteilt. Kao et al. (2007) führten Versuche durch, die den zytotoxischen Einfluss von Metallbrackets auf menschliche Fibroblasten der Gingivazellen (HGF) und menschliche osteogene Sarkomzellen (U2OS) belegten. Letztlich waren beide Zellkulturen biokompatibel, beide Zellkulturen zeigten jedoch verschiedene Zellreaktionen auf die Brackets unterschiedlicher Hersteller. Damit übereinstimmende Ergebnisse zeigten auch Kim et al. (2012) durch Versuchsreihen mit Mausfibroblasten und Metallbrackets.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Vergleich zwischen verschiedenen Brackets und Bracketsystemen durchgeführt. Solche Vergleiche sind auch in der einschlägigen Literatur beschrieben. So verglichen Jurela et al. (2018) in vivo die Ionenabgabe von metallischen und keramischen Brackets in Verbindung mit Drähten während einer Behandlungsperiode von sechs Monaten. Das Ergebnis zeigte, dass die Titanionenabgabe nach sechsmonatiger Verweildauer in der Mundhöhle signifikant stieg, die Chrom- und Zinkionenabgabe im Patientenspeichel dagegen signifikant sank. Es lasse sich aber im Vergleich von metallischen und keramischen Brackets kein signifikanter Unterschied in der Metallionenabgabe von Nickel, Titan, Chrom, Kupfer, Kobalt und Zink feststellen. Varma et al. (2013) verglichen konventionelle Brackets mit sogenannten MIM-Brackets (Metal Injection Molding = Metallspritzguss). Diese Unterscheidung

bezieht sich auf das Herstellungsverfahren. In vitro wurde jeweils der korrosive Einfluss von NiTi-Drähten und Kupfer-NiTi-Drähten untersucht. MIM-Brackets zeigten in Verbindung mit Kupfer-NiTi-Drähten weniger Korrosionsanfälligkeit als konventionelle Brackets. In Verbindung mit einem einfachen NiTi-Draht zeigten beide Brackets ähnliche Korrosionsstabilität.

Sahoo et al. (2011) und Maia et al. (2014) stellten selbstligierende Brackets konventionellen Brackets in Bezug auf ihr Korrosionsverhalten gegenüber. Sahoo et al. (2011) ermittelten massenspektrometrisch in einer In-vivo-Studie die Ionenabgabe von Nickel und Chrom. Zu den Messzeitpunkten an Tag eins und sieben waren bei beiden Brackets die Nickel- und Chromionenlevel stark angestiegen, ab dem 30. Tag war dies nicht mehr zu beobachten. Generell zeigt das Ergebnis, dass konventionelle Brackets tendenziell weniger Nickel, aber mehr Chrom als selbstligierende Brackets abgeben. In einem statischen Immersionstest in 0,9 % NaCl-Lösung untersuchten Maia et al. (2014) massenspektrometrisch die Eisen-, Chrom-, und Nickelionenabgaben nach sieben, 14 und 21 Tagen. Zusammenfassend zeigten die Ergebnisse der genannten Untersuchung, dass der Alterungsprozess der selbstligierenden Brackets gleich schnell voranschreitet, wie der, der konventionellen Brackets desselben Herstellers.

1.1.1 Korrosion in der Kieferorthopädie

Die relative Korrosionsbeständigkeit der Legierungen von kieferorthopädischen Werkstoffen ist Grundlage für das untoxische Verhalten und die Biokompatibilität der metallischen Apparaturen in der Mundhöhle. Drähte, Brackets und Bänder bestehen in der Regel aus rostfreiem Stahl, welcher sich durch geringe Korrosionsanfälligkeit auszeichnet. Durch die Passivschicht an der Oberfläche, die durch das Zulegieren von Chrom bei aeroben Bedingungen entsteht und weitere Bestandteile, wie Nickel oder Molybdän, erhöht sich die Korrosionsfestigkeit gegen Säuren (Schopf, 2008). Zu den bioverträglichsten und korrosionsfestesten Werkstoffen zählt Titan. Man findet es als Bestandteil oder auch Hauptkomponente in beispielsweise Drähten, Brackets und Implantaten. So schreiben Kappert et al. (1988) den Titanbasislegierungen die „besten“ Korrosionseigenschaften zu.

Die Korrosionserscheinungen bei kieferorthopädischen Stählen sind nie vollständig vermeidbar, alle Legierungselemente gehen durch Korrosion teilweise in Lösung. Im Speichel und in der mit dem Speichel aufgenommenen Nahrung finden sich die

Metallionen als Korrosionsprodukte wieder. Bestätigt werden kann dies durch bereits genannte In-vivo-Tests. Metalle gehören zu den Spurenelementen, die ohnehin täglich mit der Nahrung aufgenommen werden. Der Anteil der durch kieferorthopädische Apparaturen in den Körper eingebrachten Elemente ist in Hinblick auf Toxizität, Allergenität und Bioverträglichkeit als unbedenklich zu werten (Kao et al., 2007; Kim et al., 2012; Kislyuk 2005; Shintcovsk et al., 2015; Staffolani et al., 1999; Petoumeno et al., 2008). Nayak et al. (2015b) bestätigten zwar auch, dass die Nickel- und Chromionenabgaben der in vivo getesteten Brackets und Nitinolbögen im Speichel unterhalb der empfohlenen, täglichen Vorgabe für Spurenelemente lagen, aber gleichzeitig wird zur Vorsicht ermahnt, das allergische Potenzial der einzelnen Metallbestandteile nicht zu unterschätzen. In jedem Fall solle eine nickelfreie Alternative zu den Grundmaterialien eines jeden Kieferorthopäden gehören.

Eine Reduzierung der Korrosionsbeständigkeit ist deutlich bei Loten festzustellen. Auf den Gebrauch von Loten soll deshalb in der Kieferorthopädie soweit wie möglich verzichtet werden. Lotverbindungen sind zum Beispiel zwischen Netzbasis und Bracketkörper denkbar und sollten durch Schweißen oder Laserverbindungen alternativ ersetzt werden. Auch die Vergoldung beziehungsweise die Beschichtung kieferorthopädischer Apparaturen ist nicht sinnvoll, da diese zu Spaltkorrosion neigt. Bei herausnehmbaren Plattenapparaturen kann es, bedingt durch die Polymerisationsschrumpfung des Kunststoffes, zu Mikrospaltbildungen zwischen Drahtretention und Kunststoff während des Herstellungsprozesses kommen. Spaltkorrosion entsteht an diesen Stellen bevorzugt, da in diesem Spalt bei mangelnder Reinigung der pH-Wert des Speichels aufgrund von Sauerstoffmangel sinkt und die Passivschicht zusammenbricht. Makroskopisch ist dies durch Braunfärbung des Drahtes zu erkennen (Schopf, 2008).

Erhöhte Korrosionswerte sind auch beim Recyclen von Brackets zu erwarten (Schopf, 2008). Mittels eines statischen Immersionstests haben Reimann et al. (2008) die Einflüsse unterschiedlicher Recycling-Methoden auf materialtechnische Parameter kieferorthopädischer Brackets untersucht. Die Recycling-Methoden waren eine Behandlung in einer Bunsenbrennerflamme oder im Säurebad, die Verwendung des Big Jane Geräts (E3762, Esmadent, IL, USA) oder das Recycling durch eine Firma. Das Ergebnis zeigte, dass sich die Korrosionsbeständigkeit und die Maßhaltigkeit durch Recycling signifikant verschlechtern. Der einmalige Gebrauch von Brackets sei eine verantwortliche Maßnahme und schütze Patient und Kieferorthopäden vor Risiken.

Generell lässt sich feststellen: Korrosion spielt in der Zahnmedizin und Kieferorthopädie eine wichtige Rolle, da drei wichtige Aspekte der Materialanforderungen an zahnärztlich / kieferorthopädisch in den Mund eingebrachten Materialien durch sie beeinträchtigt werden (DIN/EN/ISO 10271, 2011). Zum einen kann die Sicherheit des Patienten durch die Erzeugung gesundheitsgefährdender Korrosionsprodukte beeinträchtigt werden, daher auch die Untersuchungen bezüglich Nickelionenabgaben (Holst et al., 2011; Shintcovsk et al., 2015; Luft et al., 2009). Zum anderen kann die Dicke des Probekörpers durch den Substanzverlust signifikant verringert werden, sodass die mechanische Festigkeit negativ beeinflusst werden kann. Mendes et al. (2014) führten In-vivo-Untersuchungen zu Oberflächenveränderungen und Friktionsverlusten an Brackets mit vier verschiedenen Ligationsmechanismen durch. Es wurde gezeigt, dass die Haftreibung während der Behandlungszeit kontinuierlich abnimmt. Dabei wiesen locker befestigte Stahlligaturen die niedrigsten und konventionelle elastische Ligaturen die höchstens Friktionswerte auf. Den unkonventionellen, elastischen Slide®-Ligaturen wurden die besten Friktionswerte zugesprochen.

Bei Lochfraßkorrosion entstanden Oberflächenrauigkeiten, die immer eine Plaqueanlagerungsstelle darstellen (Lelli et al., 2013) und Ermüdungsbrüche des Materials begünstigen. Letztlich ist die Wirksamkeit des Werkstoffs durch den Substanzverlust herabgesetzt. Außerdem kann Korrosion zu Glanzverlust und Farbveränderungen des eingebrachten Werkstoffs führen. Besonders im ästhetischen Bereich stellt diese Veränderung des ursprünglichen Eindrucks einen korrosionsbedingten Nachteil dar.

1.1.2 Definition der Korrosion

Dem Wortursprung nach leitet sich Korrosion vom lateinischen Verb „Corrodere“ (Zernagen, Zerkauen) ab und wird vorwiegend fachsprachlich verwendet, um die durch Oxidation bewirkte Zersetzung eines Metalls zu beschreiben (DUDEN, 2018). In der DIN/EN/ISO 10271 (2011) wird genauer definiert: „Korrosion bezeichnet die physikalisch-chemische Wechselwirkung zwischen einem metallischen Werkstoff und seiner Umgebung, die zu einer teilweisen oder vollständigen Zerstörung des Materials oder zu einer Änderung seiner Eigenschaften führt.“ Kaesche (1990) präzisiert, die Korrosion sei grundsätzlich ein chemischer Vorgang und abzugrenzen vom mechanischen Verschleiß. Die Beschädigung der Oberfläche komme nicht durch den Abrieb metallischer Partikel zustande, sondern durch den Übergang der Metallatome aus dem metallischen in den nicht-metallischen Zustand chemischer Verbindungen.

1.1.3 Methoden zur Messung von Korrosion

In der aktuellen DIN/EN/ISO-Norm 10271 (2011) sind fünf Korrosionsprüfverfahren für metallische Werkstoffe beschrieben: Die „Statische Eintauchprüfung“, die auch die Methode der vorliegenden Arbeit darstellt, dient dem Erhalt von quantitativen Daten über aus metallischen Werkstoffen freigesetzte Metallionen unter In-vitro-Bedingungen, die der Mundhöhle entsprechen. Die Korrosionsmedien sind hierbei eindeutig definiert (siehe Kapitel 1.2) und Versuchsdurchführung wie Versuchsaufbau entsprechen der in dieser Arbeit angewandten Methode (siehe Kapitel 3.4). Neben dem statischen Verfahren gibt es auch eine dynamische Variante, die nicht in der Norm vorgestellt wird. Hierbei wird als dynamischer Parameter zusätzlich die mechanische Belastung untersucht (Eschbach, 2009). Bei der sogenannten „Elektrochemischen Prüfung“ wird die Korrosionsanfälligkeit mit der potenziometrischen Polarisation bewertet. In der Literatur ist dies eine häufig angewandte Methode (Jang et al., 2006; Kappert et al., 1988; Kim et al., 2012; Varma et al., 2013). In definierten Reagenzien wird das freie Korrosionspotenzial mittels einer elektrochemischen Zelle gemessen. Eine schematische Darstellung einer elektrochemischen Zelle findet sich in Abbildung 1. Die elektrochemische Korrosion bedeutet eine Metallauflösung durch gleichzeitige Oxidation bei Einwirkung eines flüssigen Mediums mit elektrolytischer Leitfähigkeit und Reduktion eines Oxidationsmittels unter Ausbildung eines Stromkreises, bestehend aus einem Elektronenstrom im Metall und einem Ionenstrom im Medium. Die Korrosionsgeschwindigkeit ist potentialabhängig (Wendler-Kalsch und Gräfen, 1998).

Als weitere Korrosionsprüfmethoden der ISO-Norm wird die „Sulfid-Anlaufprüfung“ mit entweder zyklischem oder statischem Eintauchen vorgestellt. Legierungen, die beispielsweise silberhaltig sind, neigen zum Anlaufen durch Sulfide. Anlaufen beschreibt die Reaktion von Metallen mit Gasen unter Bildung dünner Schichten, die Interferenzfarben hervorrufen oder den Glanz herabsetzen. Diese Schichten stellen selbst keinen Korrosionsschaden dar, können aber Ausgangspunkt für Korrosionsangriffe werden (Wendler-Kalsch und Gräfen, 1998). Die Auswertung der Untersuchung erfolgt durch vergleichende Sichtprüfung der behandelten und unbehandelten Oberflächen und Untersuchung auf Oberflächenveränderungen.

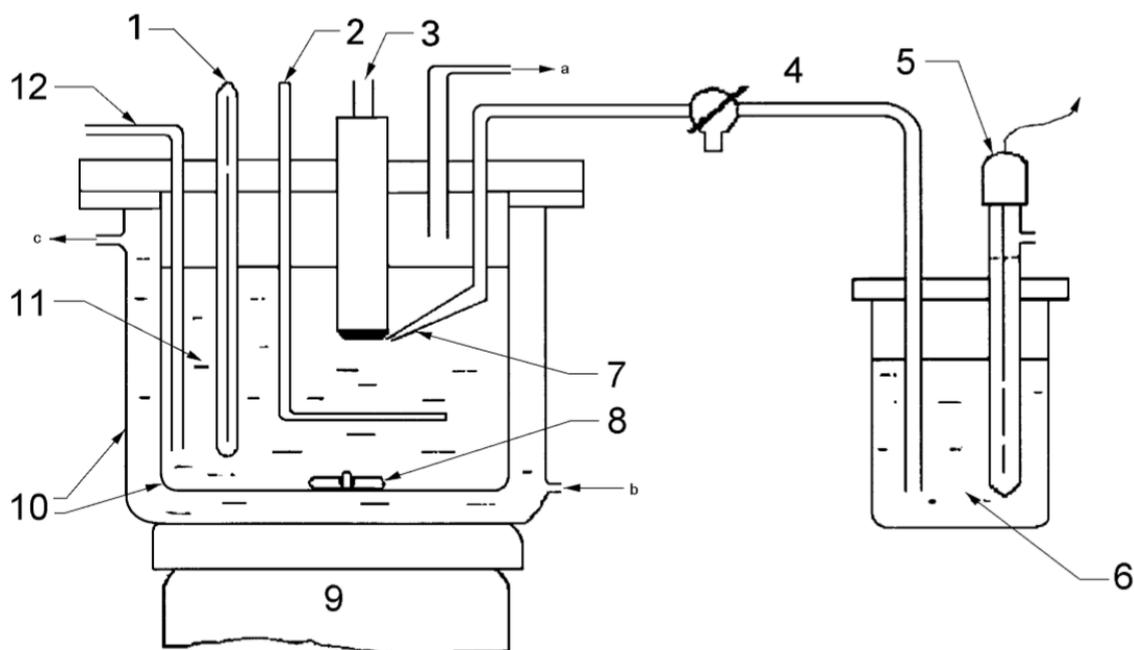


Abb. 1: Schematische Darstellung einer elektrochemischen Zelle nach ISO 10271 (2011). Der linke Elektrodenraum wird durch einen doppelwandigen Behälter dargestellt (10), der über einen Wasserzufluss (b) und -abfluss (c) mit Wasser umspült wird. Am Boden des mit Elektrolytlösung (11) gefüllten Behälters befindet sich ein motorisiertes (9), magnetisches Rührwerk (8). Über den Gaseinlass (12) wird der Lösung Stickstoff beigemischt, welcher über den Gasauslass (a) entweichen kann. Eintaucht in die Elektrolytlösung sind ein Thermometer (1), die Gegenelektrode (2), die Messelektrode (3) und die Luggin-Kapillare (7) der Elektrolytbrücke (4). Die Elektrolytbrücke verbindet den linken Elektrodenraum mit dem rechten Elektrodenraum. Der rechte Behälter ist mit gesättigter KCL-Lösung (6) gefüllt und enthält die Bezugs-elektrode (5). Wiedergegeben mit Erlaubnis des DIN Deutsches Institut für Normung e. V. Maßgebend für das Anwenden der DIN-Norm ist deren Fassung mit dem neuesten Ausgabedatum.

Die fünfte genormte Korrosions-Prüfmethode besteht in der „Statischen Eintauchprüfung mit periodischer Analyse“. Der Versuchsaufbau ist vergleichbar mit dem der „Statischen Eintauchprüfung“, die Zeitpunkte der Messungen unterscheiden sich jedoch. Durch die periodischen Analysen werden mögliche Änderungen der Korrosionsrate während des Prüfzeitraums festgestellt. Die einfachsten Bedingungen für Korrosionsuntersuchungen liegen vor, wenn es sich um gleichmäßige Korrosion handelt, die Korrosionsgeschwindigkeit also an allen Stellen der Metalloberfläche denselben Wert aufweist. In der Praxis laufen Korrosionsvorgänge jedoch selten mit konstanter Geschwindigkeit ab. Hierfür werden vielschichtige Einflüsse diskutiert, wie beispielsweise die Art der ablaufenden chemischen Reaktionen, der Druck oder das Volumen im System sowie der Einfluss der Temperatur (Kaesche, 1990).

Die DIN/EN/ISO-Norm 10271 (2011) stellt verschiedene Methoden zur Bewertung, Untersuchung und mechanischen Prüfung der Korrosionstestergebnisse vor. Entsprechend kann die Bewertung aller Korrosionstestungen auf zwei Arten erfolgen und dabei unterschiedliche Parameter berücksichtigen. Die Elementanalytik dient der Bewertung der Identität und der Menge der gelösten Elemente. Hierfür eignen sich massenspektrometrische Geräte wie das Atom-Absorptionsspektrometer (AAS) oder das Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS), welches auch bei der vorliegenden Arbeit herangezogen wurde. Holst et al. (2011) haben sich der Frage gewidmet, ob das EPMA (Electron probe microanalysis) ein geeignetes Verfahren darstellt, um Korrosionstestungen auszuwerten. Das EPMA gibt quantitativen Aufschluss über die Elementzusammensetzung von Feststoff-Proben. Die Probe wird mit einem Elektronenstrahl beschossen und so angeregt. Die charakteristische Eigenstrahlung wird dann wellenlängendispersiv oder energiedispersiv analysiert. Bei Holsts Ex-vivo-Studie wurden nickelfreie und nickelhaltige Brackets mittels EPMA und Rasterelektronenmikroskop auf Korrosionsanfälligkeit, Legierungsbestandteile und Oberflächenhomogenität untersucht. Holst et al. (2011) schlussfolgerten, dass das EPMA eine geeignete Methode zur Charakterisierung und Quantifizierung von Metallionenabgaben bei Korrosionsuntersuchungen ist.

Des Weiteren gilt die gravimetrische Analyse als normierte Bewertungsmöglichkeit. Hierbei wird unter geeigneten Vorkehrungen mit Analysewaagen gearbeitet, die eine besonders hohe Empfindlichkeit aufweisen. Eine normierte Untersuchung kann durch einfache Sichtprüfung des Probekörpers im Vergleich zum Referenzkörper von farbnormalsichtigen Personen durchgeführt werden. Oder aber man nimmt, wie in dieser und zahlreichen vergleichbaren Arbeiten, ein Rasterelektronenmikroskop zu Hilfe. Auch kann eine Untersuchung des Reflexionsvermögens durch ein Mikroskopfotometer sowie eine Sichtprobe bezüglich etwaiger Farbveränderungen vorgenommen werden. Die mechanische Prüfung kann sich auf die Festigkeit und die Rauheit beziehen. Hierzu werden genormte Zug- oder Biegefestigkeitsprüfungen, beziehungsweise genormte Rauheitsprüfungen an korrodierten und nicht korrodierten Proben vorgenommen, um eine Verschlechterung der Festigkeit beziehungsweise der Oberflächenqualität zu bestimmen.

1.2 Korrosion in Abhängigkeit unterschiedlicher Korrosionsmedien

Chemisch gesehen ist die Korrosion eine Oxidation von Metall durch ein in der Elektrolytlösung oder dem Korrosionsmedium enthaltenes Oxidationsmittel. Die Korrosionsstabilität nimmt mit sinkendem pH-Wert des Mediums ab. So gelten Säuren als stärkeres Korrosionsmittel als Laugen. Es können „nicht-oxidierende“ Säuren, die frei von Oxidationsmitteln sind und lediglich Wasserstoffionen enthalten, von „oxidierenden“ Säuren, deren Anionen oxidierend wirken, unterschieden werden. Die Korrosion in ungefähr neutralen und in schwach alkalischen Lösungen führt über kurz oder lang fast durchweg zu Ablagerungen der Korrosionsprodukte an der Metalloberfläche, also zum Entstehen von sogenannten Deckschichten (Kaesche, 1990).

Bei Korrosionsuntersuchungen können verschiedene Korrosionsmedien zum Einsatz kommen. Bei In-vivo-Studien besteht das Medium aus dem Patientenspeichel. Die Speichelbeschaffenheit, Zusammensetzung und der pH-Wert des Speichels sind patientenbezogen sehr individuell und niemals konstant. So nehmen Alter, Tageszeit, Ernährung und auch Krankheiten beziehungsweise Medikamenteneinnahmen Einfluss auf den Speichel. Das Korrosionspotenzial wird von mechanischen Belastungen bei den Kauvorgängen, die Nahrungsaufnahme an sich und die verschiedenen Stoffwechselprodukte der im Speichel befindlichen Mikroorganismen beeinflusst (Hellwig et al., 2010). Bei In-vitro-Studien kann laut der Deutschen Norm DIN/EN/ISO 10271 (2011) bei statischen Immersionstests zwischen den Reagenzien Milchsäure, Natriumchlorid, Wasser, Ethanol oder Methanol und Kunstspeichel gewählt werden. Durch die Wahl des Korrosionsmediums Kunstspeichel wird häufig versucht, den In-vivo-Bedingungen nahe zu kommen. Kunstspeichel weist bei vergleichbaren Korrosionsuntersuchungen eine gute Korrelation zu natürlichem Speichel auf (Fusayama et al., 1963). Modifizierter Kunstspeichel nach Fusayama et al. (1963) diente in zahlreichen Versuchsreihen (Eschbach, 2009; Kao et al., 2007; Kappert et al., 1988; Kim et al., 2012; Luft et al., 2009; Reimann et al., 2012) als Korrosionsmedium der Wahl. Als Alternative dazu, wie in Versuchen von Varma et al. (2013) und Staffolani et al. (1999), kann auch mit dem Medium Milchsäure gearbeitet werden.

Von Jang et al. (2006) wurden in einem statischen Immersionstest der Einfluss von 0,1 %-iger Natriumfluorid-Lösung auf Brackets untersucht. Übertragen auf die Gegebenheiten in der Mundhöhle entspricht das dem Einfluss von Zahnpflegemitteln, wie beispielsweise Mundwässern. Es wurde gezeigt, dass die Fluoridkonzentration (HF) bei

einem sauren pH-Wert von 3,5 erheblich höher liegt (227 ppm) als bei einem annähernd neutralen pH-Wert von 6 (7 ppm). Lelli et al. (2013) testeten auch in vitro den direkten Einfluss von Mundwässern auf Titanbrackets. Das Mundwasser mit 100 ppm Aminofluorid führte zu starken Oberflächenrauigkeiten und begünstigte so das Bakterienwachstum und mögliche Infektionen. Der Gebrauch von zinksubstituierten Karbonat-Hydroxylapatit-Mundwässern reduziert hingegen die Oberflächenrauigkeiten, indem es eine Hydroxylapatit-Schicht auf der Oberfläche des Brackets bildet. Die Kontamination durch bakterielles Wachstum ist so vermindert (Lelli et al., 2013).

1.3 Ergebnisse eines ISO-Ringversuchs

Ein Ringversuch oder Laborleistungstest (englisch: Round Robin Test) dient der externen Qualitätssicherung für Messverfahren sowie der zugrundeliegenden Laborfähigkeiten. Derartige Versuche werden regelmäßig im Zuge neuer Normenentwürfe von der ISO ausgeschrieben. Akkreditierte Prüflaboratorien müssen laut DIN/EN/ISO-Norm 17025 regelmäßig an Ringversuchen teilnehmen, um ihre Qualität zu beweisen und die Kompetenz zu sichern. Bei Ringversuchen werden gleiche Proben mit identischen oder verschiedenen Methoden von mehreren Versuchsteilnehmern untersucht. Die Messgenauigkeit und Messqualität der teilnehmenden Institute können so untereinander verglichen werden und die Ergebnisse zur Validierung von Vorschriften für Messverfahren verwendet werden.

1.4 Konventionelle und selbstligierende Brackets

Weil die Composite-Materialien in der Zahnmedizin noch nicht so weit entwickelt waren, wurden früher die Brackets auf den Bändern festgeschweißt. Heutzutage werden Brackets mit retentionsbietender, netzartiger Basis direkt auf die Zahnoberfläche mittels geeigneter Composites geklebt. Alle Brackets haben einen schlitzförmigen, sogenannten Slot in der Mitte. Durch den Slot läuft der Draht, der die angreifende Kraft auf den Zahn überträgt, sodass die Zahnbögen ausgeformt werden können. Die Bracketmaterialien können Kunststoff, Titan oder Keramik sein, in der Regel wird aber rostfreier Stahl verwendet. Es soll nun der Ligationsmechanismus der Brackets betrachtet werden, anhand dessen man sogenannte selbstligierende und konventionelle Brackets unterscheidet.

Bei den konventionellen Brackets wird der Draht mittels Gummiligaturen (siehe Abbildung 2) oder Drahtligaturen (siehe Abbildung 3) vom Kieferorthopäden befestigt. Dies erfordert ein gewisses Geschick und Routine beim Behandler sowie einen zeitlichen Mehraufwand und Materialverbrauch der Ligaturen.



Abb. 2: Konventionelle Multibandapparatur. Der Führungsdraht ist mit Gummiligaturen befestigt (Quelle: Poliklinik für Kieferorthopädie, Universitätsklinikum Bonn).



Abb. 3: Konventionelle Multibandapparatur. Der Führungsdraht ist mit Drahtligaturen befestigt (Quelle: Poliklinik für Kieferorthopädie, Universitätsklinikum Bonn).

Zunehmend werden auch selbstligierende Brackets genutzt. Die externen Ligaturmechanismen entfallen bei diesen Systemen, da das Brackets selbst eine integrierte Vorrichtung besitzt, die den Draht im Slot hält. Häufig finden passive Verschlussmechanismen, wie eine Klappe (siehe Abbildung 4), Verwendung. Der Draht kann ungehindert im Slot gleiten, was zwangsläufig zu einem Kontrollverlust der Zahnbewegung

führt. Aktive Verschlussmechanismen, bei denen der Drahtbogen beispielsweise durch eine integrierte Feder (siehe Abbildung 5) auf den Bracketboden gedrückt wird, sind eine Alternative.

Das Handling beim Legen der Ligaturen wird dem Kieferorthopäden bei selbstligierenden Brackets durch den Clipmechanismus stark erleichtert. Der schnellere Drahtwechsel führt zu kürzeren Behandlungszeiten. Das glatte Oberflächendesign der aktiven Variante mit Klappe lässt sich zudem gut reinigen und irritiert weniger die Schleimhaut von Wange und Zunge (Schopf, 2008).



Abb. 4: Selbstligierendes Bracket des Damon®-Systems. Die Klappenvorrichtung dient als passiver Verschlussmechanismus, der den Bogen im Bracket hält aber gleichzeitig eine freie Bewegung des Bogens ermöglicht (Quelle: Ormco, 2019).



Abb. 5: Selbstligierendes Bracket SmartClip™ SL3. Der Bogen wird in die beiden integrierten Federmechanismen am Bracket eingesetzt und so auf den Bracketboden gedrückt (Quelle: 3M Unitek, 2019).

2. Fragestellung und Zielsetzung

Festsitzende kieferorthopädische Apparaturen verbleiben oft über einen langen Zeitraum in der für die Materialien aggressiven Umgebung der Mundhöhle. Die Brackets, ein Hauptbestandteil der kieferorthopädischen Apparaturen, sind über die gesamte Dauer der Behandlung einer ständigen Korrosionsbelastung ausgesetzt. Die Brackets verschiedener Hersteller unterscheiden sich sowohl in ihrem System als auch in den einzelnen Legierungsbestandteilen. Derzeit gibt es noch keine international festgelegten Grenzwerte für die Metallionenabgaben von kieferorthopädischen Materialien.

Daher soll in dieser Untersuchung den folgenden Fragen nachgegangen werden: Gibt es Unterschiede zwischen den verschiedenen Bracketsystemen in Bezug auf ihr Korrosionsverhalten? Sind bestimmte Elemente der Materialzusammensetzungen korrosionsanfälliger als andere? Welchen Einfluss hat die Wahl des Korrosionsmediums auf das Korrosionsverhalten?

Ziel ist es zu analysieren,

- ob sich Unterschiede in der Korrosionsstabilität zwischen den Brackets verschiedener Hersteller feststellen lassen,
- ob und wie sich das Korrosionsverhalten zwischen konventionellen und selbstligierenden Brackets unterscheidet,
- ob und wie sich die Korrosionsanfälligkeit der verschiedenen Elemente der Legierung unterscheidet und
- wie das Korrosionsmedium das Korrosionsverhalten beeinflusst.

3. Material und Methode

Die grundlegende Materialauswahl der Brackets und des Korrosionsmediums Milchsäure sowie die gesamte Versuchsdurchführung erfolgten entsprechend der Vorgaben des ISO-Ringversuchs zur Korrosionsevaluation für kieferorthopädische Brackets angelehnt an die ISO-Norm 10271 (siehe Kapitel 3.4).

3.1 Auswahl der Brackets

Zehn verschiedene Brackets der Firmen 3M Unitek™, Dentauro, Ormco™ und dentalline® wurden untersucht, sechs davon waren durch den ISO-Ringversuch vorgegeben. Sechs der getesteten Bracketsysteme waren konventionell und vier selbstligierend. Eine Zusammenfassung der untersuchten Brackets zeigt Tabelle 1.

Tab. 1: Darstellung der untersuchten Bracketsysteme.

Hersteller	Bracket	System
3M Unitek™ (Neuss, Deutschland)	Victory Series™	konventionell
	Victory Series™ Gold	konventionell
	SmartClip™ SL3	selbstligierend, aktiv
	Miniature Twin	konventionell
Dentauro (Ispringen, Deutschland)	Discovery® smart SL	selbstligierend, passiv
	Discovery® smart	konventionell
dentalline® (Birkenfeld, Deutschland)	Wave SL®	selbstligierend, aktiv
	Centauri MIM	konventionell
Ormco™ (Orange, USA)	Damon 3™	selbstligierend, passiv
	Ortho-Titan™	konventionell

Durch den ISO-Ringversuch waren die beiden Brackets mit Netzbasis 3M Unitek™ Victory Series™ Roth-Bracket und 3M Unitek™ Victory Series™ Gold Roth-Bracket vorgegeben. Die beiden selbstligierenden Brackets 3M Unitek™ SmartClip™ SL3 und Dentaurum Discovery® smart SL waren ebenfalls vorgegeben. Außerdem wurden auf der Grundlage der Vorschrift 3M Unitek™ Miniature Twin Roth-Brackets und Dentaurum Discovery® smart ausgewählt.

Zusätzlich wurden im Rahmen dieser Arbeit vier weitere Bracketsysteme untersucht, jeweils ein selbstligierendes und ein konventionelles der Firmen dentalline® und Ormco™. Die beiden selbstligierenden Systeme waren Wave SL®-Bracket von dentalline® und Damon 3™-Bracket von Ormco™. Zur Untersuchung der beiden konventionellen Systeme wurden das Centauri MIM-Bracket von dentalline® und Ortho-Titan™ von Ormco™ ausgewählt.

3.2 Auswahl der Korrosionsmedien

Durch den Ringversuch war das Korrosionsmedium Milchsäure vorgegeben. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde Kunstspeichel nach Fusayama et al. (1963) als weiteres zu untersuchendes Korrosionsmedium gewählt. Laut der ISO-Norm 10271 (2011) können als Elektrolyt bei Korrosionsuntersuchungen Milchsäure, Natriumchlorid, Wasser sowie Ethanol oder Methanol verwendet werden. Da es sich bei dem Ringversuch um eine In-vitro-Versuchsreihe handelte, sollte mit der zusätzlichen Auswahl des Korrosionsmediums Kunstspeichel den Bedingungen in der Mundhöhle der Patienten nahegekommen werden. Zudem sind die Testergebnisse so gut vergleichbar, da Kunstspeichel auch in früheren Arbeiten ein favorisiertes Korrosionsmedium darstellte. Alle Versuche mit dem Korrosionsmedium Kunstspeichel wurden äquivalent zu den Richtlinien der ISO-Norm durchgeführt.

3.3 Auswahl der untersuchten Metallionen

Bei der Auswahl der untersuchten Metallionen wurden insbesondere die von den Herstellern in der Materialbeschreibung angegebenen Elemente berücksichtigt. Die meisten Brackets basieren auf einer Edelstahl-Legierung. Der Hersteller Dentaurum verwendet beispielsweise bei der Discovery® smart SL-Serie eine Legierung, deren Hauptbestandteile wie folgt angegeben sind: <0,8 % Molybdän, <2 % Mangan, <2 % Silizium, 6-9,5 % Nickel, 16-19 % Chrom und alle restlichen Anteile sind Eisen. Der Hersteller 3M Unitek™ deklariert seinen ähnlichen Werkstoff 17-4 PHSteel, der die

Basiskomponente des Smartclip™ SL3 darstellt, mit folgenden Legierungsbestandteilen: ~72,6 % Eisen, 17 % Chrom, 4 % Nickel, 4 % Kupfer, <1 % Mangan, <1 % Silizium, <0,07 % Kohlenstoff, <0,04 % Phosphor und <0,03 % Schwefel. Interessant ist der Warnhinweis des Herstellers, der Allergiker auf die mögliche Reaktion mit den Nickel- und Chrombestandteilen aufmerksam macht. Bei den klinischen Schlussfolgerungen kann hierauf weiter eingegangen werden. Die Victory Series™ Gold-Brackets sind die einzigen zu untersuchenden Brackets, die einen Goldanteil aufweisen. Sie tragen einen 24-karätigen Goldüberzug mit einer oberflächlichen Goldschichtstärke von 7,62 µm. Von entscheidender Bedeutung sind natürlich die Hauptbestandteile Eisen, Chrom und Nickel. Im Falle der Victory Series™ Gold, spielt die Gold-Ionenabgabe eine interessante Rolle. Massenspektrometrisch ausgewertet wurden alle Proben im Hinblick auf die Elemente Silizium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Cadmium, Gold, Blei und Kupfer.

3.4 ISO-Ringversuchsrichtlinien

Im „Final Proposal for Corrosion Evaluation of Ortho Products per ISO 10271 150225“ vom 25.02.2015 ist die Versuchsreihe als statischer Immersionstest unter In-vitro-Bedingungen beschrieben.

Je zwei Bracketsets, bestehend aus je 20 einzelnen Brackets pro zu untersuchendem Brackettyp wurden in getrennten Ansätzen eingelegt. Ein Ansatz bestand aus den 20 Brackets und 50,0±0,1 ml Milchsäure in einem Korrosionsgefäß. Hierzu wurden DURAN Petri Dishes, 100x20 mm (Bestellnummer: 21 755 4804, Mainz) genutzt. Die Brackets mussten vollständig in die Lösung getaucht sein und durften sich untereinander nicht berühren. Der pH-Wert zu Beginn des Versuchs wurde mittels pH-Meter bestimmt. Hierzu diente das Gerät Profi Lab, pH 597 (Weilheim) mit der dazugehörigen Messelektrode SenTix® 41-3 des Herstellers WTW (Weilheim). Für sieben Tage wurden die mit Parafilm verschlossenen Ansätze bei 37±1 °C inkubiert. Hierfür wurde ein Thermoschrank der Firma heraeus vötsch (Balingen) verwendet. Eine Referenzlösung wurde nach gleichen Vorgaben als separater Ansatz angelegt. Täglich wurden die Ansätze entnommen und auf einer Rüttelplatte (Modell VM4, CAT, Staufen) bewegt, um die Gleichverteilung der gelösten Metallionen im Korrosionsmedium zu garantieren. Nach Ablauf der Inkubationszeit wurde erneut der pH-Wert ermittelt und je 3 ml aus jedem Ansatz in je fünf einzelne verschließbare Gefäße gefüllt. Verwendet wurden

hierfür VWR Snap Cap Vial, 3 ml, 30x18 mm (Bestellnummer: 548-0554, Wien, Österreich). Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 6 dokumentiert.

Die quantitative Ionenanalyse des Korrosionsmediums sollte mit einem Atomabsorptionsspektrometer oder ähnlichen Geräten mit vergleichbaren Nachweisgrenzen erfolgen. Das Thermo Fisher Scientific™ (Waltham, USA), X Series II™ ICP-MS diente hier als Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma. Hierbei sollten insbesondere die Elemente, die vom Hersteller in der Materialzusammensetzung angegeben sind, Berücksichtigung finden. Wenn Werte über 0,1 % eines nicht ausgeschriebenen Elements im Korrosionsmedium entdeckt wurden, sollte darüber berichtet werden. Die Elemente Bor, Karbon und Stickstoff durften vernachlässigt werden.

Jegliche Abweichungen vom vorgegebenen Versuchsablauf oder Auffälligkeiten, wie zum Beispiel Verfärbungen des Korrosionsmediums, sollten in der Rückmeldung an das ISO-Komitee enthalten sein. Die quantitativen Auswertungen wurden pro Element und pro Bracketset in $\mu\text{g}/\text{Tag}$ angegeben. Zuzüglich musste die aufaddierte Gesamtionenabgabe pro Tag dargestellt werden.



Abb. 6: Darstellung des Versuchsaufbaus des statischen Immersionstests. Die Brackets waren vollständig in das Korrosionsmedium getaucht und hatten keine Berührung untereinander.

3.4.1 Erstellen der Kunstspeichellösung

Die verwendeten Reagenzien sind in der nachfolgenden Tabelle 2 aufgeführt und entsprechen der Zusammensetzung des Kunstspeichels nach Fusayama, modifiziert durch Geis-Gerstorfer und Weber (Geis-Gerstorfer und Weber, 1985). Die Ausgangslösung wurde mit destilliertem Wasser auf 1000 ml verdünnt. Der pH-Wert musste zwischen 4,7 und 4,8 liegen und konnte mittels 1 mol Salzsäure (HCl) nach unten korrigiert werden.

Tab. 2: Modifizierter Kunstspeichel nach Fusayama et al. (1963). Die Menge ist in mg pro Liter angegeben.

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

3.4.2 Erstellen der Milchsäurelösung

Zum Erstellen der Milchsäurelösung nach den ISO-Versuchsrichtlinien wurden die Reagenzien 0,1 mol/l 90 % Milchsäure ($C_3H_6O_3$), 0,1 mol/l Natriumchlorid (NaCl) und destilliertes Wasser (H_2O) verwendet. Die Ausgangslösung bestand aus 291,75 ml destilliertem Wasser, 8,25 ml Milchsäure und 5,85 g Natriumchlorid. Mit destilliertem Wasser wurden die 300 ml auf 1 l aufgefüllt. Der pH-Wert musste kontrolliert werden und einen Wert von $2,3 \pm 0,1$ betragen. Mit Natriumhydroxid (NaOH) konnte der pH-Wert nach oben angeglichen werden.

3.5 Massenspektrometrie

Als analytisches Werkzeug ist die Massenspektrometrie in Fachgebieten wie der Chemie, Biochemie, Pharmazie, Geowissenschaften und Materialwissenschaften unverzichtbar. Sowohl unbekannte Substanzen können strukturell aufgeklärt werden, als auch bekannte Substanzen quantitativ erfasst werden. Dies macht man sich bei

Qualitätskontrollen von beispielsweise Lebensmitteln oder Arzneimitteln zu Nutzen. Ziel der Massenspektrometrie ist immer die Identifizierung oder Quantifizierung der Bestandteile einer Verbindung von Molekül- bzw. Atommassen (Gross, 2012). Im Falle der vorliegenden Arbeit handelte es sich um bereits bekannte Substanzen, die zuvor den Angaben der Materialzusammensetzung des Herstellers entnommen werden konnten. Der Fokus lag nicht auf der Identifizierung, sondern der quantitativen Analyse der einzelnen Bestandteile.

Die drei Grundprinzipien der Massenspektroskopie sind Ionisation, Trennung und Detektion. Ein Grundschema eines typischen Massenspektrometers zeigt Abbildung 7. Die Ionisation von organischen oder anorganischen Substanzen kann „thermisch, durch elektrische Felder oder Beschuss der Probe mit energiereichen Elektronen, Ionen oder Photonen“ (Kienitz, 1968) erfolgen. So entstehen dann einzelne ionisierte Atome, Cluster oder ganze Moleküle beziehungsweise deren Bruchstücke. Die erzeugten Ionen werden dann anhand ihres Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses (m/Z) aufgetrennt.

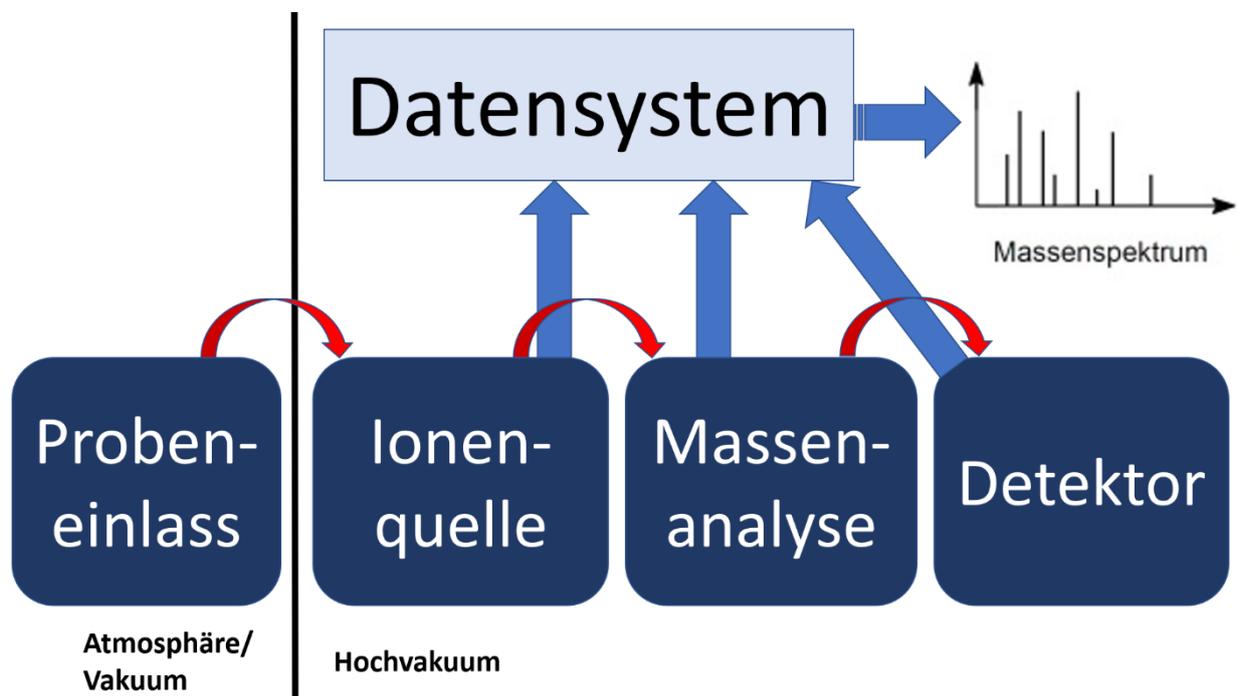


Abb. 7: Grundschema eines Massenspektrometers (nach DGMS, 2018). Die drei Grundprinzipien Ionisation, Trennung und Detektion erfolgen im Hochvakuum und werden graphisch zu einem Massenspektrum verarbeitet und können dann ausgewertet werden.

Die Auftrennung geschieht durch statische oder dynamische elektrische und magnetische Felder. Die so getrennten Ionen werden dann mit einem geeigneten

Registrierungssystem nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis quantitativ und qualitativ erfasst (Kienitz, 1968). Die letztliche graphische Darstellung der Messungen erfolgt in einem zweidimensionalen Massenspektrum. Die y-Achse stellt die Signalintensität in Prozent und die x-Achse das m/Z -Verhältnis mit der Einheit kg/C dar. Der m/Z -Wert eines aus dem Analyt erzeugten Ions wird als Peak dargestellt. Die Intensität des Peaks ergibt die Häufigkeit des Ions. Der höchste Peak, auch Basispeak genannt, markiert auf der y-Achse den 100 %-Wert der relativen Signalintensität (Gross, 2012).

Anhand der drei oben erwähnten Grundprinzipien erklärt sich auch der Grundaufbau jeden Massenspektrometers. In einem geschlossenen Hochvakuum sind immer eine Ionenquelle, ein Massenanalysator und ein Detektor installiert. Der Analyt wird zwar verbraucht, die Massenspektrometrie ist also destruktiv, jedoch liegt der Verbrauch der Proben bei modernen Geräten im Nanogrammbereich (Gross, 2012).

Jedes Gerät und jedes Element hat seine jeweils eigene spezifische Nachweisgrenze. Die Nachweisgrenze beschreibt die geringste Menge eines Analyten, die benötigt wird, um ein Signal zu erhalten, das sich vom Hintergrundrauschen abhebt (Schröder, 1991). Diese Kenngröße ist wichtig für den Vergleich verschiedener Auswertungen, wie beispielsweise bei dem ISO-Ringversuch.

3.5.1 Funktionsweise des Induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometers

Im Probeneintrag des ICP-MS wird die flüssige Probe von einer peristaltischen Pumpe angesaugt und über einen Zerstäuber in ein Aerosol verwandelt. In der Zerstäuberkammer wird die Tropfengröße des Aerosols fein eingestellt, größere Partikel werden zerteilt und abgetrennt. Die Probe erreicht jetzt als Aerosol über ein inneres Glasrohr mit Trägergas die Plasmafackel. Die Plasmafackel wird von Plasmagas aus einer Argon-Quelle gespeist, das initial ionisiert wird. Die Induktionsspule sorgt dafür, dass das Plasma aufrechterhalten bleibt. In der Plasmafackel herrschen Temperaturen von bis zu 10000 K, die Atome des Plasmagases kollidieren mit denen des zugeführten Aerosols und es kommt zur Ionisation des zu analysierenden Aerosols. Der Ionenstrom wird dem Hochvakuumbereich des Analysators zugeführt. Für den Druckausgleich zwischen Plasma und dem Hochvakuumbereich sorgt das sogenannte Interface. Eine schematische Darstellung der Funktionsweise eines Massenspektrometers mit induktiv gekoppeltem Plasma zeigt Abbildung 8.

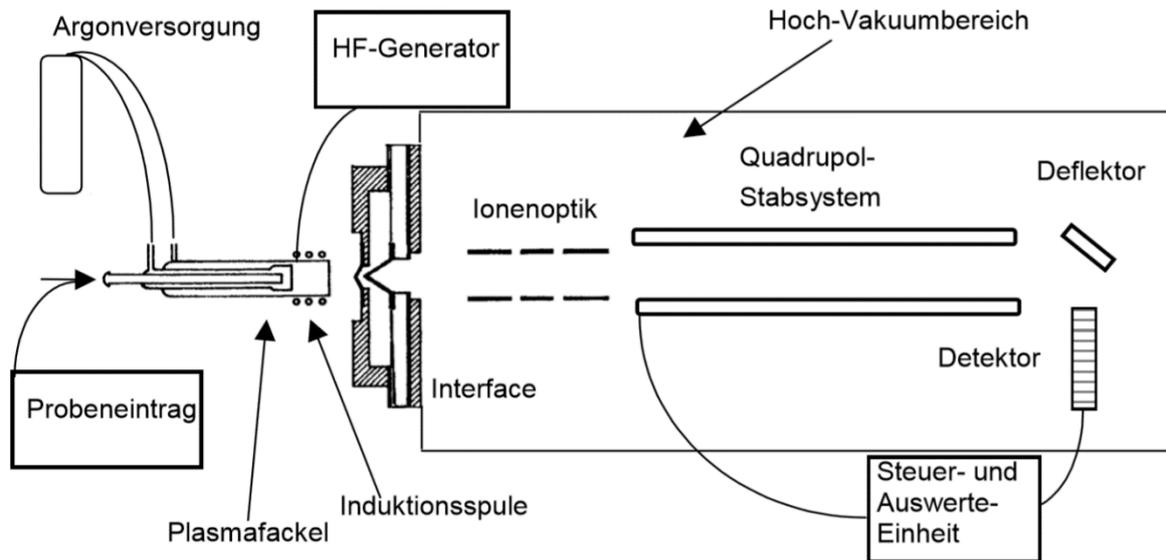


Abb. 8: Schematische Darstellung eines Massenspektrometers mit induktiv gekoppeltem Plasma. Über den Probeneintrag gelangt die Probe in die Plasmafackel, welche mit Argon versorgt ist. Die Induktionsspule und der Hochfrequenzgenerator erhalten das Plasma aufrecht. Über das Interface erreicht die ionisierte Probe den Hochvakuumbereich. Hier passiert sie die Ionenoptik, das Quadrupol-Stabsystem und erreicht über den Deflektor den Detektor. In Steuer- und Auswert-Einheit werden die Daten verwertet.

Mittels der Ionenoptik, die aus verschiedenen elektrischen, hintereinander angelegten Linsen besteht, wird der Ionenstrahl beschleunigt und gebündelt. Im Quadrupol-Massenspektrometer dient ein Quadrupol-Stabsystem als Massenfilter (Wieberneit, 2001). Vier gleichartige Metallstäbe sind quadratisch angeordnet und an eine hochfrequente Wechselspannungsquelle angeschlossen. Die sich jeweils gegenüberliegenden Stäbe tragen eine Gleichspannung mit demselben Vorzeichen, so bildet sich ein elektrisches Feld aus. Die Höhe der Amplitude der angelegten Wechselspannung bestimmt, dass nur Ionen mit einem spezifischen m/Z -Verhältnis den Quadrupol passieren können. Eine Kollision der Ionen mit den Metallstäben führt zur Entladung des Ions, es wird nicht weiter beschleunigt und erreicht nicht den Detektor. So kommt es, dass man mit der passenden Spannungseinstellung Ionen ausschließlich eines bestimmten Elements detektieren kann. Beim Detektor handelt es sich um einen Elektronenvervielfacher, der die eintreffenden Ionen als Zählrate registriert. Damit keine Photonen oder Neutralteilchen vom Detektor miterfasst werden, wird der Ionenstrahl häufig über einen vorgeschalteten, 90° versetzt zum Detektor stehenden, Deflektor gelenkt (Kösters, 2006).

Für die Untersuchungen dieser Arbeit wurde das X Series II™ (Quadrupol-ICP-MS) des Herstellers Thermo Fisher Scientific (Waltham, USA) verwendet, Abbildung 9. Dieses wird an der Bonner Universität im Steinmann-Institut in der Abteilung Geochemie/Petrologie zur Auswertung von mineralischen Gesteinsproben genutzt. Es zeichnet sich laut Herstellerangaben durch besonders interferenzfreie Messungen sämtlicher Elemente, hohe Empfindlichkeit und einen sehr niedrigen Probengrößenbereich zwischen Matrixkomponenten (mg/l) und niedrigsten Spurenelementkonzentrationen (unterhalb von pg/l) aus.



Abb. 9: Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (X Series II™, Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA) des Bonner Steinmann-Instituts, das in dieser Arbeit verwendet wurde.

Die Nachweisgrenzen für das verwendete ICP-MS sowie die gemessenen Elemente und deren Isotope sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

Tab. 3: Nachweisgrenzen für das ICP-MS X Series II™. Dargestellt sind die Massenzahlen der gemessenen Isotope (M) der Elemente in der Einheit amu, sowie die jeweiligen Werte (Δ) in der Einheit ng/l (ppt).

	Si	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Mo	Cd	Au	Pb
M	28	52	55	56	59	60	98	114	197	208
Δ	11	0,1	0,09	0,2	0,06	0,2	0,1	0,1	0,08	0,01

3.6 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung

Zusätzlich zu den von der ISO vorgegebenen Richtlinien wurde eine Oberflächenanalyse der Brackets mit einem Rasterelektronenmikroskop (Philips XL 30, Amsterdam, Niederlande) vorgenommen. Das Rasterelektronenmikroskop ist in Abbildung 10 zu sehen. Nach dem siebentägigen statischen Immersionstest wurden die Brackets mit 90 %-igem Ethanol gereinigt und jeweils ein Set in einem luftdicht verschlossenen Gefäß gelagert. Hierfür wurden wieder die VWR Snap Cap Vial, 3 ml, 30x18 mm genutzt. Nach randomisierter Auswahl wurde von jedem Versuchsansatz ein Bracket für die Oberflächenanalyse gewählt. Insgesamt wurden also 40 Brackets untersucht, pro Brackettyp jeweils zwei aus dem Kunstspeichelansatz und zwei aus dem Ansatz mit Milchsäurelösung. Die zu mikroskopierenden Brackets wurden vor der Untersuchung nochmals mit Ethanol entfettet und dann mit der Basis auf einem Träger positioniert. Da die Damon 3™ einen Kunststoffanteil haben, mussten diese nach der Positionierung auf einem Probenträger gesputtert werden, um die Leitfähigkeit für die Untersuchung zu garantieren. Von jedem Bracket wurde zunächst eine Übersichtsaufnahme, meist mit 20-facher Vergrößerung, angefertigt. Dann wurde die Oberfläche systematisch nach Korrosionsspuren abgesucht. Von Auffälligkeiten an der Oberfläche wurde jeweils eine Aufnahme mit Vergrößerung 500 und eine Aufnahme mit Vergrößerung 1000 angefertigt.



Abb. 10: In dieser Arbeit eingesetztes Rasterelektronenmikroskop (Philips XL 30) des Zentrums für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde der Universität Bonn.

3.7 Datenauswertung und Statistik

Ein Messdurchlauf im ICP-MS besteht immer aus drei aufeinanderfolgenden Einzelmessungen. Das Gerät gibt den Mittelwert der drei Einzelmesswerte sowie die absolute und die relative Standardabweichung in Prozent an.

Die Messwerte aus den beiden parallelen Versuchsansätzen im gleichen Korrosionsmedium wurden gruppenspezifisch als gewichtete Mittelwerte und Standardabweichungen zusammengefasst und in Form einer Tabelle dargestellt. Diese Werte stellen die Metallionenabgabe je Set innerhalb einer Woche dar. Alle Werte sollten jedoch den ISO-Richtlinien genügen und mussten daher umgerechnet werden, sodass man die Ionenabgabe für jedes Element und jedes Bracketset separat in $\mu\text{g}/\text{Tag}$ nachvollziehen konnte. Dafür wurden alle Werte schrittweise erst um die Referenz korrigiert, dann auf das Volumen von 50 ml umgerechnet und die Ionenabgabe pro Tag ermittelt.

Zusätzlich zu den Angaben für jedes Element wurde auch, den ISO-Richtlinien folgend, die totale Metallionenabgabe pro Set errechnet.

Um den Überblick zu gewährleisten, soll die graphische Darstellung der massenspektrometrischen Analyse nach Element geordnet in Form von Säulendiagrammen vorgenommen werden. Mit Fehlerbalken werden die Standardabweichungen dargestellt. Pro Element wird jeweils ein Diagramm für das Korrosionsmedium Kunstspeichel und ein Diagramm für das Korrosionsmedium Milchsäure aufgeführt und gegenübergestellt. So ist ein direkter Vergleich möglich.

Nach Überprüfung der Werte durch den Kolmogorow-Smirnov-Test ergab sich überwiegend eine Normalverteilung der Daten. Die Ergebnisse der Massenspektrometrie wurden zudem auf ihre Signifikanz geprüft. Hierzu wurde der sogenannte t-Test verwendet. Es wurde sich darauf beschränkt die Einzelergebnisse auf Signifikanz zu prüfen. Ein Vergleich der Ergebnisse untereinander war in den ISO-Richtlinien nicht gefordert und schien wenig sinnvoll, da die Zusammensetzung der verschiedenen Brackets stark variierte und die nachgewiesenen Ionenkonzentrationen nahe der Nachweisgrenze lagen.

Das genutzte Massenspektrometer misst den Durchschnittswert anhand von drei Stichproben, aufgrund dieser kleinen Stichprobengröße wurde bei den Daten dieser Untersuchung der „t-Test für eine Stichprobe“ angewendet. Um den t-Wert zu ermitteln wurde folgende Formel verwendet $t = \frac{\bar{x} - \mu_0}{s} \times \sqrt{n}$, mit \bar{x} : Stichprobenmittelwert, μ_0 : Populationsmittelwert, s: empirische Standardabweichung, n: Stichprobengröße. Bei der Nullhypothese (H_0) wurde davon ausgegangen, dass die Brackets keine Korrosionsanfälligkeit zeigen, dementsprechend wurde μ_0 gleich Null gesetzt. Das Alpha-Niveau wurde, den üblichen Standards entsprechend, auf $\alpha=0,05$ festgelegt. Unter der Voraussetzung, dass H_0 stimmt, weichen die Daten also in 5 % der Fälle von H_0 ab. Nach der Verteilungsfunktion der t-Verteilung ergibt sich für einen Datensatz mit fünf Freiheitsgraden (df) ein kritischer t-Wert von 2,015. Alle Messungen mit einem t-Wert $\geq 2,015$ gelten als signifikant, alle t-Werte $< 2,015$ gelten als nicht signifikant (Leonhart, 2008).

4. Ergebnisse

4.1 Ergebnisse der Massenspektrometrie

Im Weiteren folgt die Darstellung der massenspektrometrischen Ergebnisse. Jedem Element werden pro Korrosionsmedium jeweils eine tabellarische Auflistung und ein Diagramm zugeordnet. In den Tabellen ist die Signifikanz der t-Werte durch die graue, farbliche Unterlegung kenntlich gemacht. Teilweise sind in den Säulendiagrammen die Säulen der Centauri MIM-Brackets abgeschnitten. Dies dient der detaillierten Übersicht bei der Darstellung der weiteren Brackets, da die vergleichsweise enorm hohen Werte der Centauri MIM-Brackets als Fehlmessung anzusehen sind (siehe Kapitel 5.2). Bei um den Nullpunkt schwankenden Werten wurden zwei bis drei Dezimalstellen aufgeführt, ansonsten sind ganze Zahlenwerte angegeben. Werte unterhalb der Nachweisgrenze sind im Diagramm nicht dargestellt, die Standardabweichung der tabellarischen Aufführung ergibt sich aufgrund des geräteigenen Rauschfehlers. Durch farblich verschiedene Säulen wird deutlich, dass es sich um die Darstellung der Werte aus den beiden verschiedenen Korrosionsmedien handelt. Blaue Säulen zeigen Daten aus der Milchsäurereihe, gelbe Säulen aus der Kunstspeichelreihe.

4.1.1 Chrom

Tabelle 4 und Abbildung 11 zeigen die Chromionenabgabe der einzelnen Brackets im Korrosionsmedium Milchsäure. Tabelle 5 und Abbildung 12 beziehen sich auf die massenspektrometrischen Ergebnisse im Korrosionsmedium Kunstspeichel.

Tab. 4: Zusammenfassung der durchschnittlichen Chromionenabgabe und der dazugehörigen Standardabweichung in der Einheit ($\mu\text{g}/\text{Tag}$) im Korrosionsmedium Milchsäure sowie der t-Wert. Alle t-Werte zeigten Signifikanz.

Bracket	Durchschnitt ($\mu\text{g}/\text{Tag}$)	StAbw ($\mu\text{g}/\text{Tag}$)	t-Wert
Centauri MIM	2154	186	28,352
Discovery [®] smart	6	3	4,262
Discovery [®] smart SL	39	6	17,346
Damon 3 [™]	214	36	14,455
Ortho-Titan [™]	1	1	2,544
Smartclip [™] SL3	12	2	19,364
Miniature Twin	172	27	15,845
Victory Series [™]	37	4	22,130
Victory Series [™] Gold	734	149	12,037
Wave SL [®]	2	1	6,745

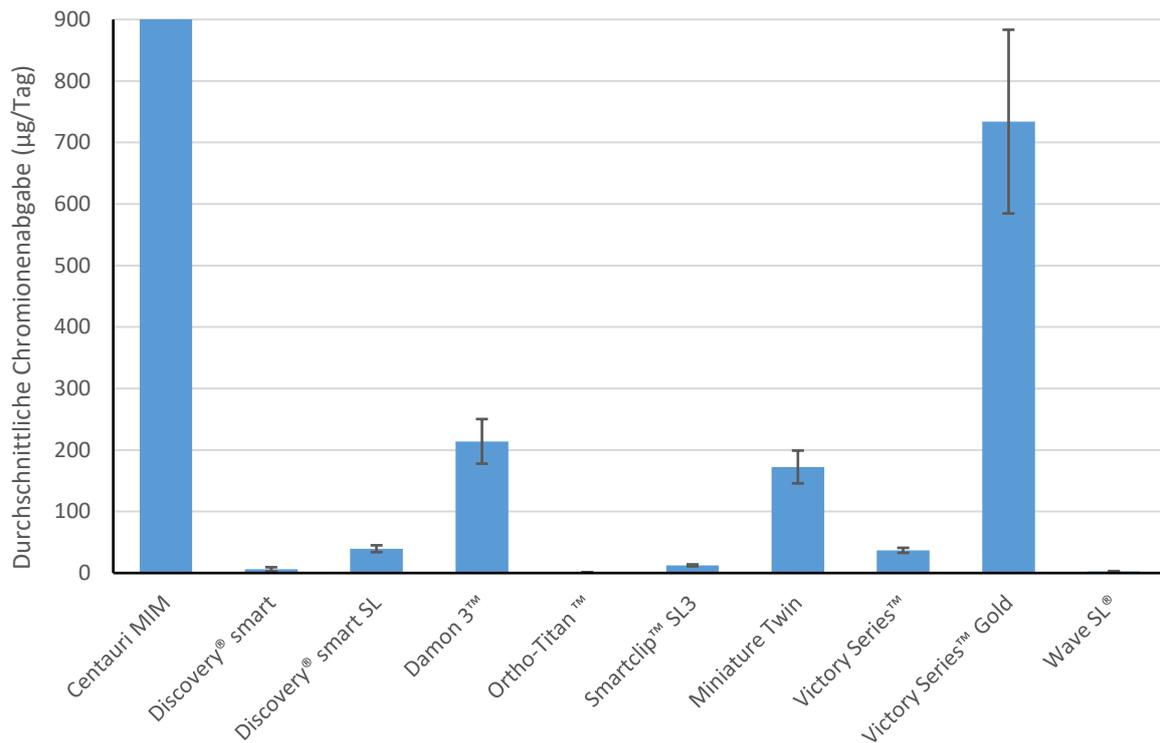


Abb. 11: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Chromionenabgabe im Korrosionsmedium Milchsäure. Die Werte der Centauri MIM-Brackets sind als Fehlmesung zu verstehen. Victory Series™ Gold zeigte mit 734 µg/Tag die deutlich höchste Chromionenabgabe, gefolgt von Damon 3™ mit 214 µg/Tag und Miniature Twin mit 172 µg/Tag. Discovery® smart SL (39 µg/Tag) und Victory Series™ (37 µg/Tag) zeigten ähnliche Werte, Smartclip™ SL3 wies einen geringen Wert auf (12 µg/Tag). Die übrigen Brackets zeigten Werte <10 µg/Tag.

Tab. 5: Zusammenfassung der durchschnittlichen Chromionenabgabe und der dazu gehörigen Standardabweichung in der Einheit (µg/Tag) im Korrosionsmedium Kunstspeichel sowie der t-Wert. Smartclip™ SL3 und Miniature Twin zeigten einen signifikanten Wert.

Bracket	Durchschnitt (µg/Tag)	StAbw (µg/Tag)	t-Wert
Centauri MIM	0,01	0,11	0,174
Discovery® smart	0,00	0,11	0,000
Discovery® smart SL	0,04	0,11	0,935
Damon 3™	0,03	0,12	0,617
Ortho-Titan™	0,00	0,11	0,000
Smartclip™ SL3	0,11	0,11	2,421
Miniature Twin	0,10	0,12	2,034
Victory Series™	0,02	0,11	0,363
Victory Series™ Gold	0,01	0,11	0,230
Wave SL®	0,00	0,11	0,000

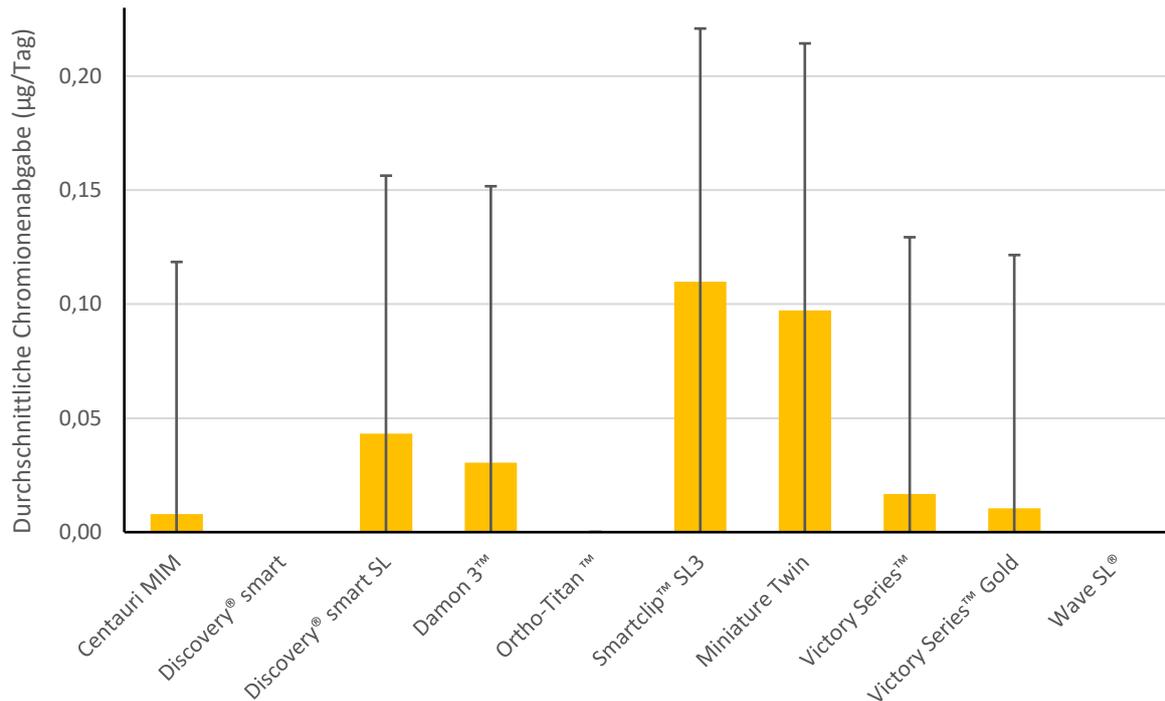


Abb. 12: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Chromionenabgabe im Korrosionsmedium Kunstspeichel. Die Standardabweichungen waren generell erhöht und überstiegen den Durchschnittswert selbst. Smartclip™ SL3 zeigten mit 0,11 µg/Tag die höchste Chromionenabgabe, gefolgt von Miniature Twin (0,1 µg/Tag). Die Werte für Wave SL®, Ortho-Titan™ und Discovery® smart lagen unterhalb der Nachweisgrenze, die übrigen Brackets zeigten Werte zwischen 0,04 und 0,01 µg/Tag.

Im Korrosionsmedium Milchsäure waren deutlich höhere Chromionenabgaben festzustellen als im Medium Kunstspeichel, hier lagen die Werte nahe null. Alle Werte im Medium Milchsäure zeigten eine Signifikanz, auch wenn der enorm hohe Wert für Centauri MIM (2154 µg/Tag) als Fehlmessung gilt. Victory Series™ Gold hatte mit 734 µg/Tag die höchste Chromionenabgabe. Damon 3™ (214 µg/Tag) und Miniature Twin (172 µg/Tag) folgten an Position zwei und drei. Discovery® smart SL (39 µg/Tag) und Victory Series™ (37 µg/Tag) wiesen ähnlich hohe Werte auf. Smartclip™ SL3 lag bei 12 µg/Tag. Die Chromionenabgabe in Milchsäure der Brackets Discovery® smart (6 µg/Tag), Ortho-Titan™ (1 µg/Tag) und Wave SL® (2 µg/Tag) lagen alle im vergleichsweise niedrigen Bereich.

Im Medium Kunstspeichel zeigte Smartclip™ SL3 den höchsten Wert mit 0,11 µg/Tag und gilt neben Miniature Twin als signifikant. Miniature Twin folgte mit einer Ionenabgabe von 0,10 µg/Tag. Discovery® smart SL (0,04 µg/Tag), Damon 3™ (0,03 µg/Tag) und Victory Series™ (0,02 µg/Tag) lagen dicht beieinander. Einen Wert von 0,01 µg/Tag zeigten Centauri MIM und Victory Series™ Gold. Discovery® smart, Ortho-Titan™ und Wave SL® zeigten keine nachweisbare Chromionenabgabe.

4.1.2 Silizium

Tabelle 6 und Abbildung 13 stellen die Siliziumionenabgabe der einzelnen Brackets im Korrosionsmedium Milchsäure dar. Tabelle 7 und Abbildung 14 beziehen sich auf die massenspektrometrischen Ergebnisse im Korrosionsmedium Kunstspeichel.

Tab. 6: Zusammenfassung der durchschnittlichen Siliziumionenabgabe ($\mu\text{g}/\text{Tag}$), Standardabweichung ($\mu\text{g}/\text{Tag}$) und t-Werte im Korrosionsmedium Milchsäure. Lediglich Discovery[®] smart SL zeigte Signifikanz.

Bracket	Durchschnitt ($\mu\text{g}/\text{Tag}$)	StAbw ($\mu\text{g}/\text{Tag}$)	t-Wert
Centauri MIM	562	1340	1,028
Discovery [®] smart	174	1345	0,317
Discovery [®] smart SL	1159	1350	2,104
Damon 3 [™]	167	1350	0,304
Ortho-Titan [™]	0	1341	0,000
Smartclip [™] SL3	0	1340	0,000
Miniature Twin	251	1345	0,457
Victory Series [™]	0	1338	0,000
Victory Series [™] Gold	151	1357	0,272
Wave SL [®]	249	1351	0,452

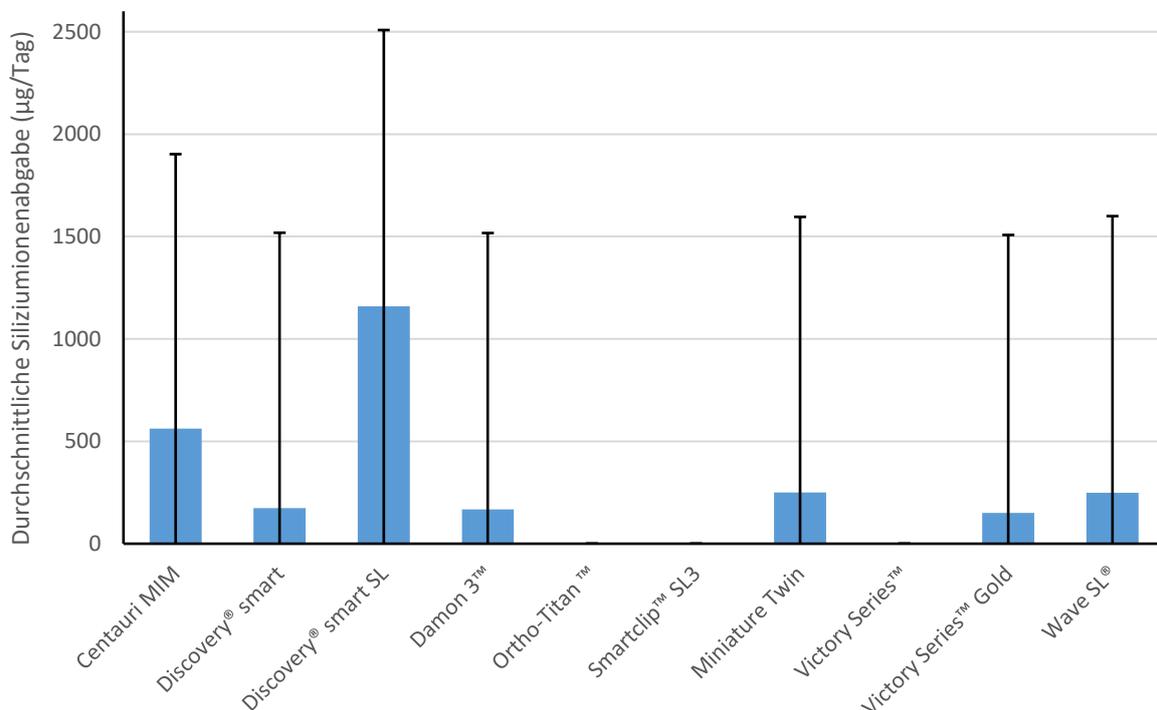


Abb. 13: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Siliziumionenabgabe im Medium Milchsäure. Die Standardabweichungen waren höher als die Messwerte selbst. Discovery[®] smart SL zeigte die höchste Siliziumionenabgabe mit 1159 $\mu\text{g}/\text{Tag}$, gefolgt von Centauri MIM (562 $\mu\text{g}/\text{Tag}$). Wave SL[®] (249 $\mu\text{g}/\text{Tag}$) und Miniature Twin (251 $\mu\text{g}/\text{Tag}$) hatten ähnliche Werte. Die Siliziumionenabgaben von Discovery[®] smart, Damon 3[™] und Victory Series[™] Gold lagen nahe beieinander. Die übrigen Brackets zeigten keine nachweisbaren Siliziumionenabgaben.

Tab. 7: Zusammenfassung der durchschnittlichen Siliziumionenabgabe ($\mu\text{g}/\text{Tag}$), Standardabweichung ($\mu\text{g}/\text{Tag}$) und t-Werte im Korrosionsmedium Kunstspeichel. Keiner der Werte war signifikant.

Bracket	Durchschnitt ($\mu\text{g}/\text{Tag}$)	StAbw ($\mu\text{g}/\text{Tag}$)	t-Wert
Centauri MIM	144	800	0,440
Discovery [®] smart	0	800	0,000
Discovery [®] smart SL	0	799	0,000
Damon 3 [™]	0	804	0,000
Ortho-Titan [™]	0	800	0,000
Smartclip [™] SL3	35	803	0,107
Miniature Twin	49	799	0,152
Victory Series [™]	0	801	0,000
Victory Series [™] Gold	0	802	0,000
Wave SL [®]	0	800	0,000

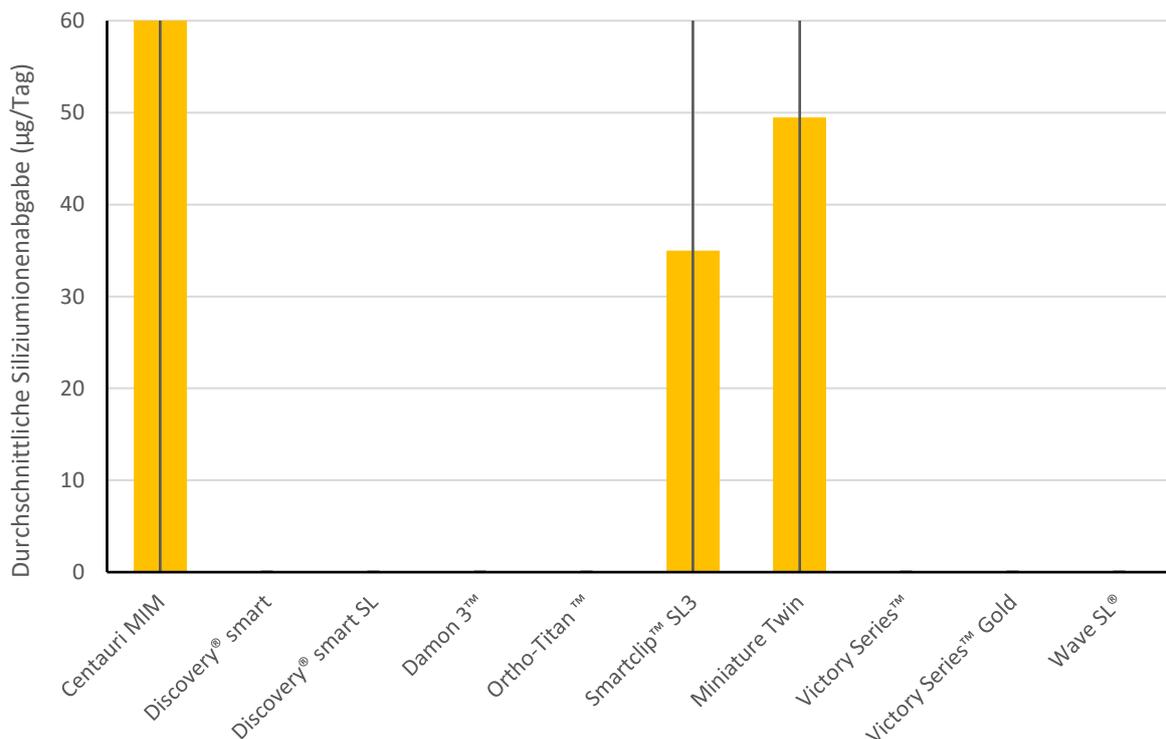


Abb. 14: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Siliziumionenabgabe im Korrosionsmedium Kunstspeichel. Die Standardabweichungen aller Werte waren enorm hoch und schwankten um etwa $800 \mu\text{g}/\text{Tag}$. Centauri MIM zeigte die höchste Siliziumionenabgabe mit $144 \mu\text{g}/\text{Tag}$ und ist als Fehlmessung zu werten. Es folgten Miniature Twin mit $49 \mu\text{g}/\text{Tag}$ und Smartclip[™] SL3 mit $35 \mu\text{g}/\text{Tag}$. Alle weiteren Brackets hatten durchschnittliche Ionenabgaben unterhalb der Nachweisgrenze.

Die Standardabweichungen aller Werte für die Siliziumionenabgaben waren unabhängig vom Korrosionsmedium extrem hoch, daher lag auch keine Signifikanz vor. Lediglich Discovery® smart SL wies mit 1159 µg/Tag im Medium Milchsäure eine Signifikanz auf und stellte damit den höchsten Wert dar. Die zweithöchste Siliziumionenabgabe im Medium Milchsäure zeigte Centauri MIM mit 562 µg/Tag. Miniature Twin (251 µg/Tag) und Wave SL® (249 µg/Tag) zeigten ähnliche Werte. Auch die drei Brackets Discovery® smart (174 µg/Tag), Damon 3™ (167 µg/Tag) und Victory Series™ Gold (151 µg/Tag) wiesen Werte im selben Bereich auf. Ortho-Titan™, Smartclip™ SL3 und Victory Series hatten keine nachweisbaren Siliziumionenabgaben im Medium Milchsäure.

Die Siliziumionenabgabe im Medium Kunstspeichel hatte keine signifikanten Werte. 144 µg/Tag zeigte Centauri MIM, was als Fehlmessung zu verstehen ist. Miniature Twin mit 49 µg/Tag und Smartclip™ SL3 mit 35 µg/Tag folgten. Alle weiteren Brackets zeigten zwar ebenfalls überdurchschnittlich hohe Standardabweichungen, die durchschnittliche Siliziumabgabe im Medium Kunstspeichel bewegte sich jedoch unterhalb der Nachweisgrenze.

4.1.3 Mangan

Tabelle 8 und Abbildung 15 zeigen die massenspektrometrischen Ergebnisse der Manganionenabgabe im Korrosionsmedium Milchsäure. Tabelle 9 und Abbildung 16 beziehen sich auf die Manganionenabgaben im Korrosionsmedium Kunstspeichel.

Tab. 8: Zusammenfassung der durchschnittlichen Manganionenabgabe und Standardabweichung in der Einheit µg/Tag sowie des t-Werts im Korrosionsmedium Milchsäure. Alle Werte, außer die für Ortho-Titan™, wiesen eine Signifikanz auf.

Bracket	Durchschnitt (µg/Tag)	StAbw (µg/Tag)	t-Wert
Centauri MIM	60,04	5,58	26,372
Discovery® smart	0,50	0,46	2,619
Discovery® smart SL	2,85	0,62	11,244
Damon 3™	7,45	1,33	13,669
Ortho-Titan™	0,16	0,45	0,861
Smartclip™ SL3	1,33	0,49	6,677
Miniature Twin	2,31	0,58	9,671
Victory Series™	3,26	0,63	12,651
Victory Series™ Gold	48,12	9,71	12,141
Wave SL®	0,73	0,50	3,608

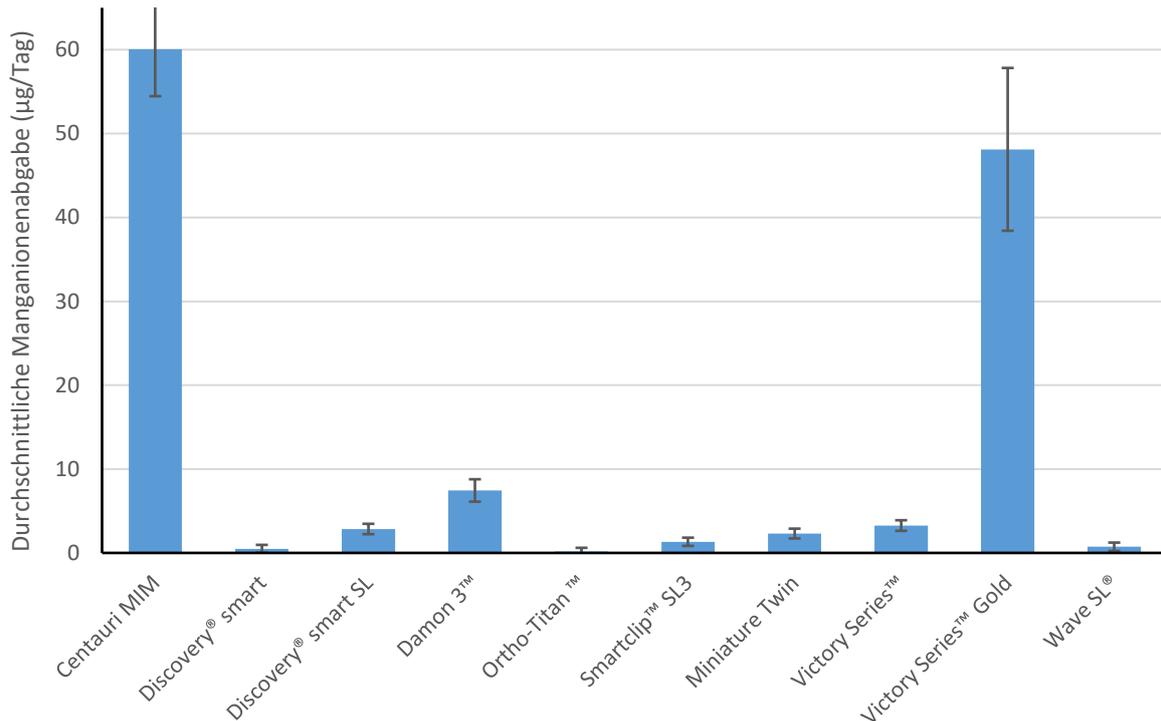


Abb. 15: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Manganionenabgabe im Korrosionsmedium Milchsäure. Centauri MIM (60 µg/Tag) und Victory Series™ Gold (48 µg/Tag) zeigten die höchsten Ionenabgaben. Damon 3™ stand mit etwa 7 µg/Tag an dritter Position. Discovery® smart SL, Smartclip™ SL3, Miniature Twin und Victory Series™ bewegten sich im ähnlichen Wertebereich zwischen 1 und 3 µg/Tag. Alle weiteren Brackets zeigten Werte <1 µg/Tag.

Tab. 9: Zusammenfassung der durchschnittlichen Manganionenabgabe, Standardabweichung in der Einheit µg/Tag und des t-Werts im Korrosionsmedium Kunstspeichel. Die Werte für Centauri MIM, Damon 3™ und Victory Series™ Gold wiesen eine Signifikanz auf.

Bracket	Durchschnitt (µg/Tag)	StAbw (µg/Tag)	t-Wert
Centauri MIM	0,12	0,13	2,352
Discovery® smart	0,00	0,13	0,000
Discovery® smart SL	0,00	0,13	0,000
Damon 3™	0,92	0,67	3,346
Ortho-Titan™	0,00	0,13	0,048
Smartclip™ SL3	0,00	0,13	0,000
Miniature Twin	0,11	0,25	1,082
Victory Series™	0,00	0,13	0,000
Victory Series™ Gold	0,25	0,13	4,892
Wave SL®	0,00	0,13	0,000

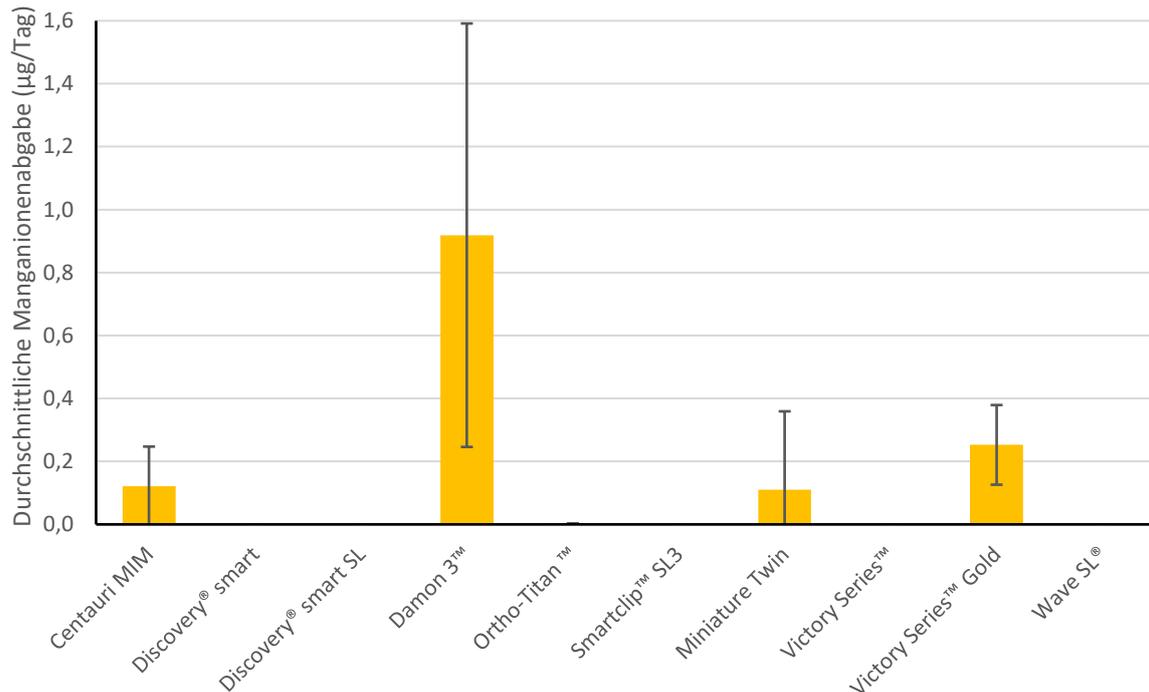


Abb. 16: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Manganionenabgabe im Korrosionsmedium Kunstspeichel. Damon 3™ zeigte mit 0,92 µg/Tag die höchste Manganionenabgabe. Darauf folgten Victory Series™ Gold (0,25 µg/Tag), Centauri MIM (0,12 µg/Tag) und Miniature Twin (0,11 µg/Tag). Alle weiteren Brackets hatten keine nachweisbaren Manganionenabgaben im Medium Kunstspeichel.

Im Medium Milchsäure waren alle Werte außer denen von Ortho-Titan™ als signifikant anzusehen. Centauri MIM und Victory Series™ hatten mit 60 beziehungsweise 48 µg/Tag die höchsten Manganionenabgaben im Medium Milchsäure. Darauf folgte mit 7 µg/Tag Damon 3™. Discovery® smart SL (2,85 µg/Tag), Smartclip™ SL3 (1,33 µg/Tag), Miniature Twin (2,31 µg/Tag) und Victory Series™ (3,26 µg/Tag) wiesen ähnliche Ionenabgaben auf. Die drei Brackets Discovery® smart (0,5 µg/Tag), Ortho-Titan™ (0,16 µg/Tag) und Wave SL® (0,73 µg/Tag) zeigten die geringsten Ionenabgaben im Medium Milchsäure.

Im Medium Kunstspeichel lagen alle Werte unter 1 µg/Tag und hatten große Standardabweichungen. Die Manganionenabgabe für Centauri MIM, Damon 3™ und Victory Series™ Gold wiesen Signifikanz auf. Damon 3™ hatte mit 0,92 µg/Tag die höchste Manganionenabgabe, gefolgt von Victory Series™ Gold mit 0,25 µg/Tag. Centauri MIM und Miniature Twin lagen mit Werten von 0,12 und 0,11 µg/Tag dicht beieinander. Die durchschnittlichen Manganionenabgaben im Korrosionsmedium Kunstspeichel der Brackets Discovery® smart, Discovery® smart SL, Ortho-Titan™, Smartclip™ SL3, Victory Series™ und Wave SL® lagen unterhalb der Nachweisgrenze.

4.1.4 Eisen

Die Eisenionenabgabe der einzelnen Brackets im Korrosionsmedium Milchsäure wird in Tabelle 10 und Abbildung 17 veranschaulicht. Die Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen im Medium Kunstspeichel zeigen Tabelle 11 und Abbildung 18.

Tab. 10: Zusammenfassung der durchschnittlichen Eisenionenabgaben und Standardabweichungen in der Einheit $\mu\text{g}/\text{Tag}$ sowie t-Werte im Medium Milchsäure. Alle Werte waren signifikant.

Bracket	Durchschnitt ($\mu\text{g}/\text{Tag}$)	StAbw ($\mu\text{g}/\text{Tag}$)	t-Wert
Centauri MIM	14811	1021	35,520
Discovery® smart	72	12	15,026
Discovery® smart SL	321	42	18,644
Damon 3™	1396	199	17,173
Ortho-Titan™	7	9	2,123
Smartclip™ SL3	113	13	21,265
Miniature Twin	945	129	17,902
Victory Series™	164	16	25,318
Victory Series™ Gold	3249	650	12,240
Wave SL®	64	19	8,448

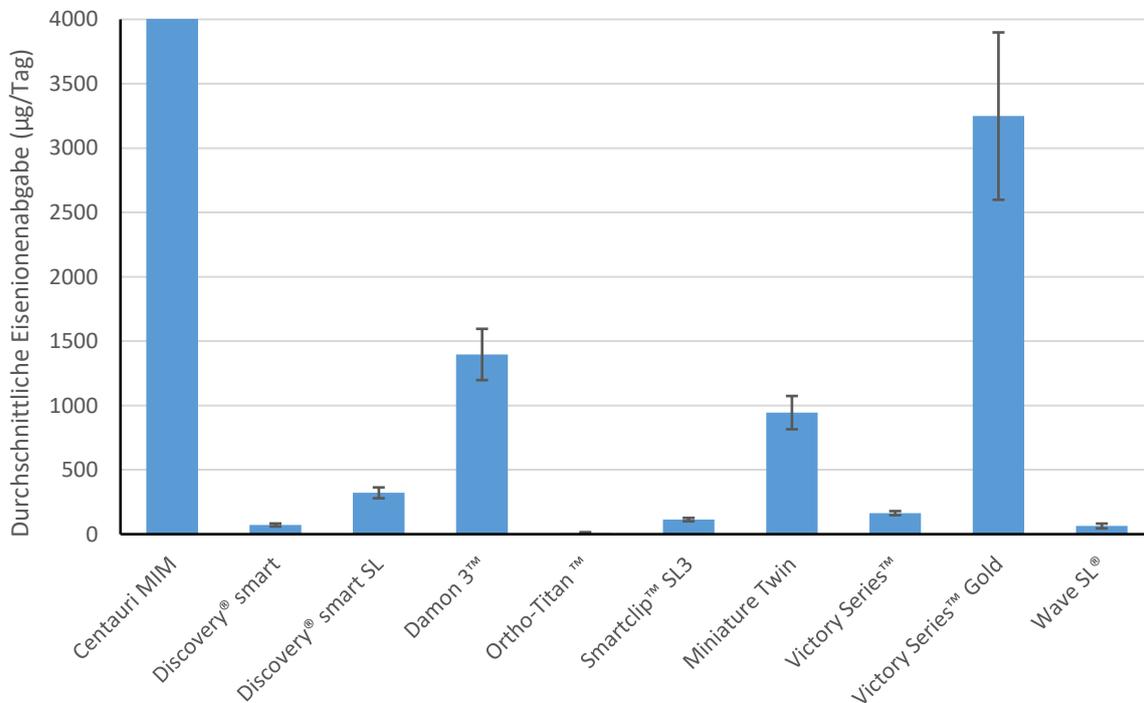


Abb. 17: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Eisenionenabgabe im Medium Milchsäure. Centauri MIM gilt als Fehlmessung. Victory Series™ Gold hatte mit 3249 $\mu\text{g}/\text{Tag}$ die höchste Eisenionenabgabe, danach folgten Damon 3™ (1396 $\mu\text{g}/\text{Tag}$) und Miniature Twin (945 $\mu\text{g}/\text{Tag}$). Ortho-Titan™ hatte den geringsten Wert (7 $\mu\text{g}/\text{Tag}$), die Ionenabgaben der übrigen Brackets bewegten sich zwischen 64 $\mu\text{g}/\text{Tag}$ (Wave SL®) und 321 $\mu\text{g}/\text{Tag}$ (Discovery® smart SL).

Tab. 11: Zusammenfassung der durchschnittlichen Eisenionenabgabe und den dazugehörigen Standardabweichungen in der Einheit $\mu\text{g}/\text{Tag}$ sowie des t-Werts im Korrosionsmedium Kunstspeichel. Centauri MIM, Discovery[®] smart SL, Miniature Twin und Victory Series[™] Gold zeigten signifikante Werte.

Bracket	Durchschnitt ($\mu\text{g}/\text{Tag}$)	StAbw ($\mu\text{g}/\text{Tag}$)	t-Wert
Centauri MIM	0,103	0,09	2,934
Discovery [®] smart	0,012	0,01	5,377
Discovery [®] smart SL	0,004	0,01	1,840
Damon 3 [™]	0,000	0,04	0,000
Ortho-Titan [™]	0,000	0,07	0,000
Smartclip [™] SL3	0,005	0,01	1,875
Miniature Twin	0,008	0,01	2,799
Victory Series [™]	0,004	0,01	1,799
Victory Series [™] Gold	0,005	0,01	2,131
Wave SL [®]	0,000	0,03	0,000

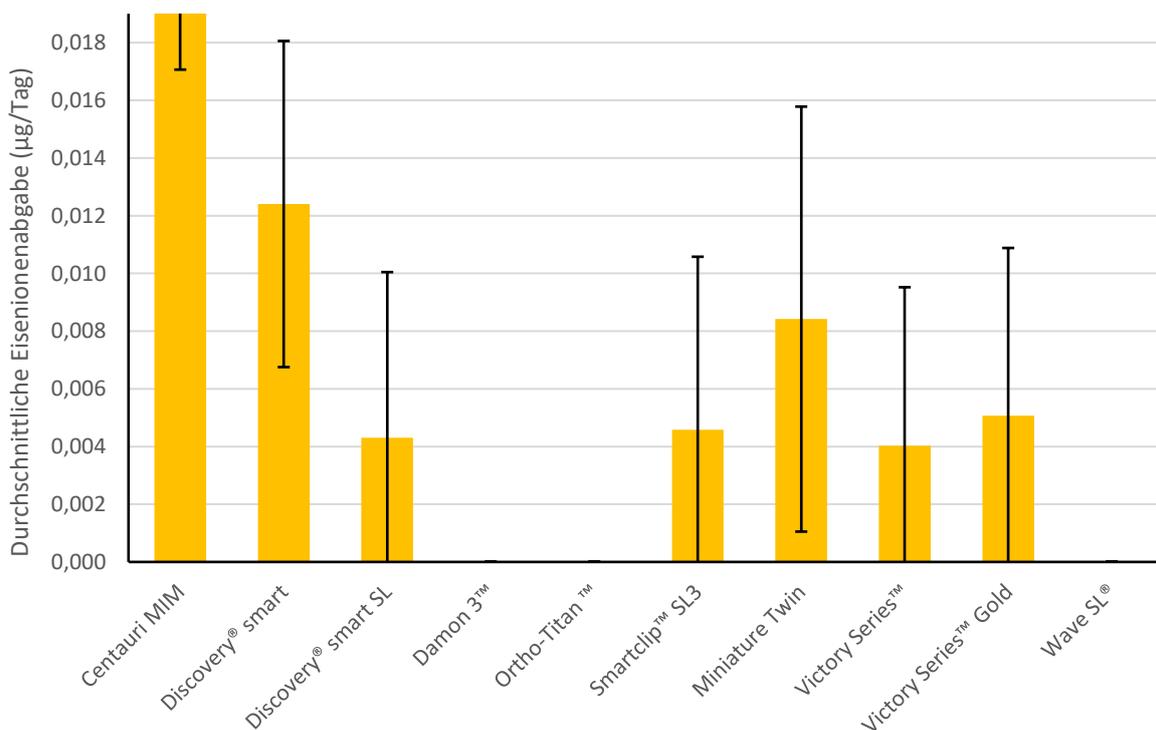


Abb. 18: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Eisenionenabgabe im Korrosionsmedium Kunstspeichel. Die Standardabweichungen waren sehr hoch, die Werte für Centauri MIM galten als Fehlmessung. Discovery[®] smart hatte die höchste Eisenionenabgabe mit $0,012 \mu\text{g}/\text{Tag}$, Miniature Twin schloß sich mit $0,008 \mu\text{g}/\text{Tag}$ an. Damon 3[™], Ortho-Titan[™] und Wave SL[®] hatten keine nachweisbare Eisenionenabgabe, die Ionenabgaben der übrigen Brackets bewegten sich zwischen $0,005 \mu\text{g}/\text{Tag}$ (Victory Series[™] Gold) und $0,004 \mu\text{g}/\text{Tag}$ (Victory Series[™]).

Alle Werte der Eisenionenabgaben im Korrosionsmedium Milchsäure zeigten eine Signifikanz. Centauri MIM galt mit dem enorm hohen Wert von $14811 \mu\text{g}/\text{Tag}$ als

Fehlmessung. Mit 3249 µg/Tag hatte Victory Series™ Gold die höchste Eisenionenabgabe im Medium Milchsäure, gefolgt von Damon 3™ (1396 µg/Tag) und Miniature Twin (945 µg/Tag). Discovery® smart SL schloß sich mit 321 µg/Tag an. Sich ähnelnde Werte wiesen jeweils Victory™ Series (164 µg/Tag) und Smartclip™ SL3 (113 µg/Tag) sowie Discovery® smart (72 µg/Tag) und Wave SL® (64 µg/Tag) auf. Ortho-Titan™ hatte mit 7 µg/Tag die geringste Eisenionenabgabe im Medium Milchsäure.

Centauri MIM (0,103 µg/Tag) war auch im Medium Kunstspeichel als Fehlmessung zu werten. Generell lagen die Eisenionenabgaben im Kunstspeichel nahe null und hatten große Standardabweichungen. Nur vier Werte, Centauri MIM, Discovery® smart, Miniature Twin und Victory Series™ Gold, waren als signifikant einzustufen. Discovery® smart (0,013 µg/Tag) und Miniature Twin (0,008 µg/Tag) hatten die höchsten Eisenionenabgaben. Victory Series™ Gold und Smartclip™ SL3 lagen mit etwa 0,005 µg/Tag sowie Discovery® smart SL und Victory Series™ mit etwa 0,004 µg/Tag gleich auf. Damon 3™, Ortho-Titan™ und Wave SL® zeigten keine nachweisbaren Eisenionenabgaben im Korrosionsmedium Kunstspeichel.

4.1.5 Kobalt

Tabelle 12 und Abbildung 19 stellen die Kobaltionenabgabe der einzelnen Brackets im Korrosionsmedium Milchsäure dar. Tabelle 13 und Abbildung 20 beziehen sich auf die massenspektrometrischen Ergebnisse im Korrosionsmedium Kunstspeichel.

Tab. 12: Zusammenfassung der durchschnittlichen Kobaltionenabgabe und Standardabweichung in der Einheit µg/Tag sowie der t-Werte im Medium Milchsäure. Alle Werten waren signifikant.

Bracket	Durchschnitt (µg/Tag)	StAbw (µg/Tag)	t-Wert
Centauri MIM	10,53	1,24	20,873
Discovery® smart	0,38	0,06	15,981
Discovery® smart SL	3,50	0,56	15,205
Damon 3™	1,14	0,22	12,664
Ortho-Titan™	0,01	0,01	3,190
Smartclip™ SL3	0,10	0,02	15,592
Miniature Twin	0,38	0,06	14,903
Victory Series™	0,22	0,05	11,586
Victory Series™ Gold	6,63	1,42	11,434
Wave SL®	0,02	0,01	5,735

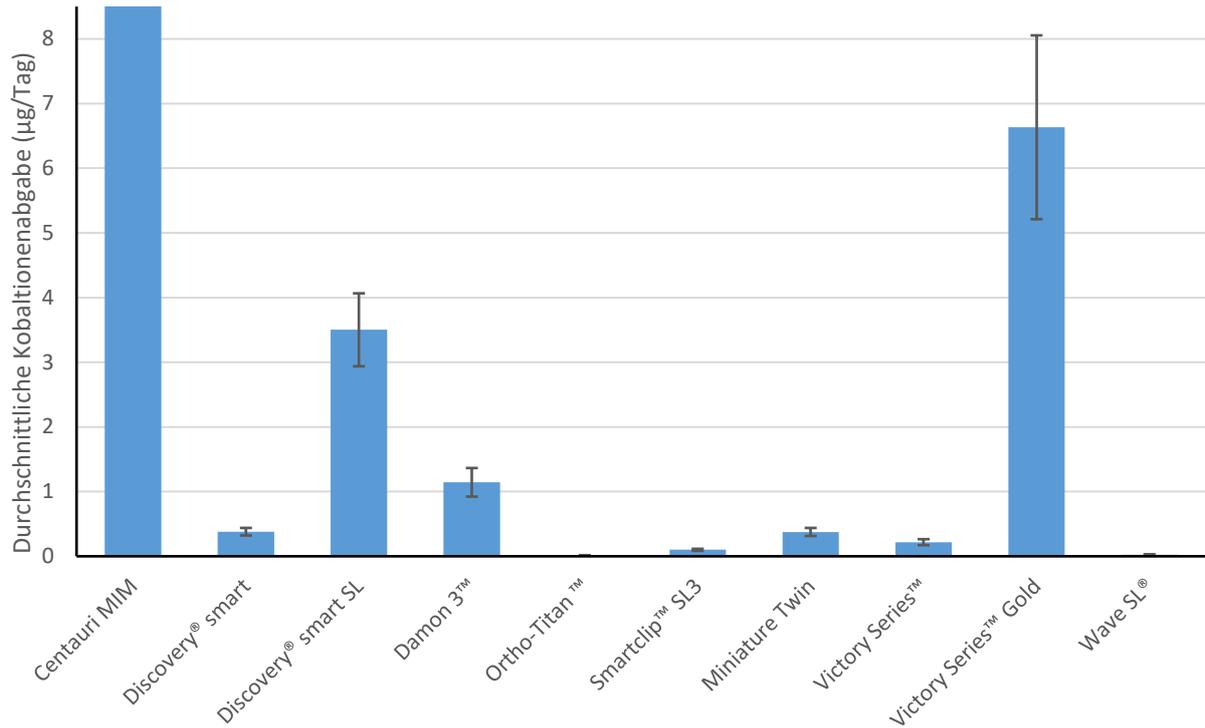


Abb. 19: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Kobaltionenabgabe im Korrosionsmedium Milchsäure. Die Werte für Centauri MIM waren Fehlmessungen. Victory Series™ Gold hatte mit 6,63 µg/Tag die höchste Ionenabgabe, gefolgt von Discovery® smart SL (3,5 µg/Tag) und Damon 3™ (1,14 µg/Tag). Alle weiteren Ionenabgaben lagen <1 µg/Tag, wobei Ortho-Titan™ mit 0,01 µg/Tag die geringste Abgabe hatte.

Tab. 13: Zusammenfassung der durchschnittlichen Kobaltionenabgabe, Standardabweichungen in der Einheit µg/Tag sowie der t-Werte im Medium Kunstspeichel. Centauri MIM, Discovery® smart, Damon 3™ und Victory Series™ Gold zeigten Signifikanz.

Bracket	Durchschnitt (µg/Tag)	StAbw (µg/Tag)	t-Wert
Centauri MIM	0,04	0,01	7,533
Discovery® smart	0,03	0,02	4,062
Discovery® smart SL	0,01	0,02	1,886
Damon 3™	0,14	0,12	2,752
Ortho-Titan™	0,01	0,02	1,543
Smartclip™ SL3	0,00	0,01	0,000
Miniature Twin	0,02	0,03	1,749
Victory Series™	0,00	0,01	0,000
Victory Series™ Gold	1,19	0,07	38,951
Wave SL®	0,00	0,01	0,000

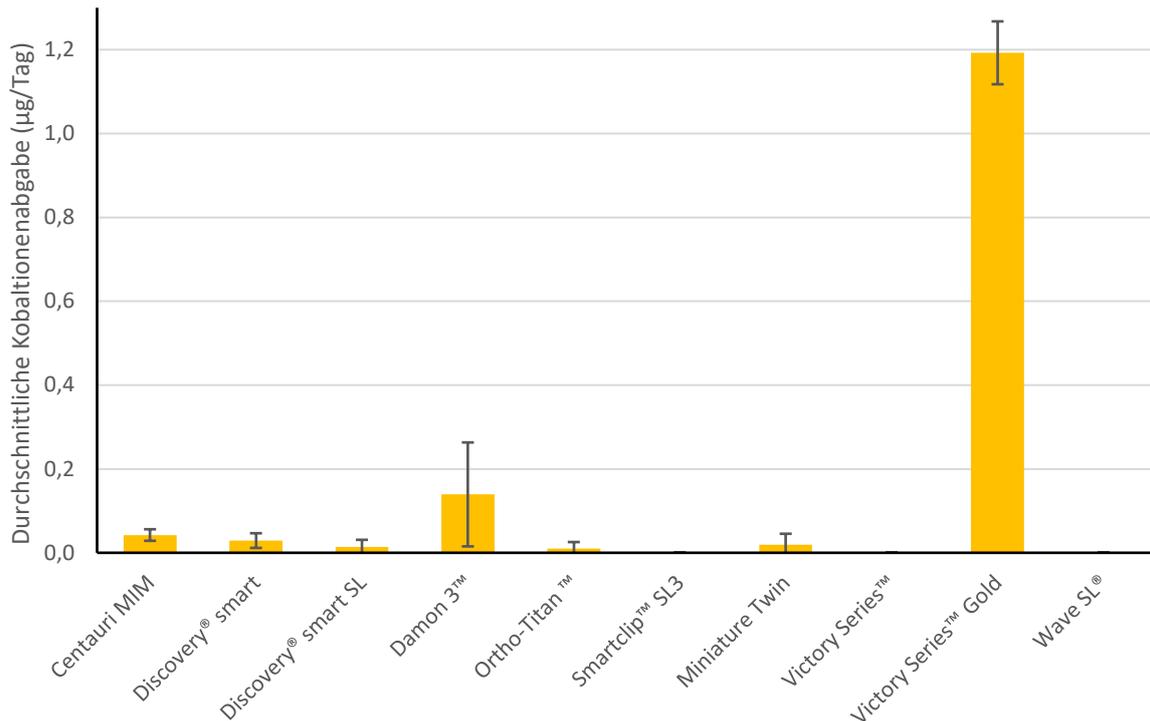


Abb. 20: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Kobaltionenabgabe im Korrosionsmedium Kunstspeichel. Victory Series™ Gold gab mit 1,19 µg/Tag die meisten Kobaltionen im Medium Kunstspeichel ab. Smartclip™ SL3, Victory Series™ und Wave SL® zeigten keine nachweisbaren Werte, die übrigen Brackets hatten Kobaltionenabgaben von < 0,14 µg/Tag.

Alle Werte für die Kobaltionenabgabe im Medium Milchsäure waren signifikant und lagen deutlich über der Nachweisgrenze. Der Centauri MIM-Wert galt auch hier als Fehlmessung. Victory Series™ Gold gab mit 6,63 µg/Tag im Medium Milchsäure die meisten Kobaltionen ab. Darauf folgten Discovery® smart SL (3,50 µg/Tag) und Damon 3™ (1,14 µg/Tag). Discovery® smart und Miniature Twin zeigten beide Werte von 0,38 µg/Tag, Victory Series™ folgte mit 0,22 µg/Tag. Smartclip™ SL3 gab durchschnittlich 0,10 µg/Tag Kobaltionen im Medium Milchsäure ab, die geringsten Abgaben zeigten Wave SL® (0,02 µg/Tag) und Ortho-Titan™ (0,01 µg/Tag).

Im Korrosionsmedium Kunstspeichel hingegen hoben sich alle Werte außer Victory Series™ Gold (1,19 µg/Tag) nur wenig von Null ab. Signifikant waren nur die vier Werte für Centauri MIM, Discovery® smart, Damon 3™ und Victory Series™ Gold. Damon 3™ hatte eine Kobaltionenabgabe von 0,14 µg/Tag, es folgten Centauri MIM (0,04 µg/Tag) und Discovery® smart (0,03 µg/Tag). Miniature Twin zeigte in Kunstspeichel eine Kobaltionenabgabe von 0,02 µg/Tag. Ortho-Titan™ und Discovery® smart SL gaben jeweils 0,01 µg/Tag ab. Smartclip™ SL3, Victory Series™ und Wave SL® zeigten keine nachweisbaren Kobaltionenabgaben im Medium Kunstspeichel.

4.1.6 Nickel

Die Nickelionenabgabe der einzelnen Brackets im Korrosionsmedium Milchsäure ist in Tabelle 14 und Abbildung 21 dargestellt. Tabelle 15 und Abbildung 22 beziehen sich auf die massenspektrometrischen Ergebnisse im Korrosionsmedium Kunstspeichel.

Tab. 14: Darstellung der durchschnittlichen Nickelionenabgabe, Standardabweichung in $\mu\text{g}/\text{Tag}$ und der t-Werte im Medium Milchsäure. Alle Werte waren signifikant.

Bracket	Durchschnitt ($\mu\text{g}/\text{Tag}$)	StAbw ($\mu\text{g}/\text{Tag}$)	t-Wert
Centauri MIM	1313	119	26,990
Discovery [®] smart	7	1	22,833
Discovery [®] smart SL	15	2	18,486
Damon 3 [™]	66	12	13,085
Ortho-Titan [™]	0	0	8,517
Smartclip [™] SL3	12	1	22,652
Miniature Twin	30	5	15,420
Victory Series [™]	38	4	24,212
Victory Series [™] Gold	272	50	13,404
Wave SL [®]	118	19	15,021

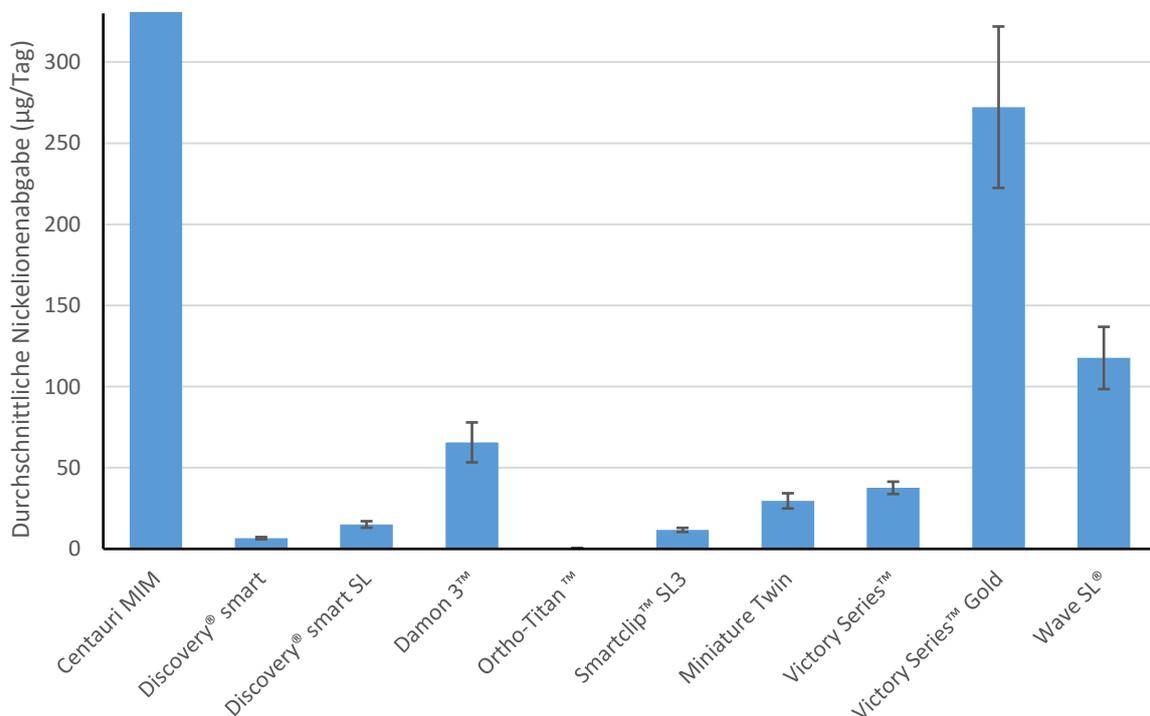


Abb. 21: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Nickelionenabgabe im Korrosionsmedium Milchsäure. Centauri MIM zählte als Fehlmessung. Victory Series[™] Gold hatte mit 272 $\mu\text{g}/\text{Tag}$ die höchste Ionenabgabe, gefolgt von Wave SL[®] (118 $\mu\text{g}/\text{Tag}$) und Damon 3[™] (66 $\mu\text{g}/\text{Tag}$). Victory[™] Series (38 $\mu\text{g}/\text{Tag}$) und Miniature Twin (30 $\mu\text{g}/\text{Tag}$) sowie Discovery[®] smart SL (0,15 $\mu\text{g}/\text{Tag}$) und Smartclip[™] SL3 (12 $\mu\text{g}/\text{Tag}$) zeigten jeweils ähnliche Werte. Ortho-Titan[™] hatte keine nachweisbaren Werte.

Tab. 15: Zusammenfassung der durchschnittlichen Nickelionenabgabe und Standardabweichung in der Einheit $\mu\text{g}/\text{Tag}$ sowie der t-Werte im Korrosionsmedium Kunstspeichel. Die Werte von Centauri MIM, Discovery[®] smart, Damon 3[™], Miniature Twin, Victory Series[™] Gold und Wave SL[®] wiesen Signifikanz auf.

Bracket	Durchschnitt ($\mu\text{g}/\text{Tag}$)	StAbw ($\mu\text{g}/\text{Tag}$)	t-Wert
Centauri MIM	5,37	0,28	46,452
Discovery [®] smart	0,71	0,26	6,726
Discovery [®] smart SL	0,02	0,19	0,311
Damon 3 [™]	12,31	7,82	3,858
Ortho-Titan [™]	0,03	0,22	0,359
Smartclip [™] SL3	0,13	0,20	1,656
Miniature Twin	0,69	0,60	2,822
Victory Series [™]	0,03	0,23	0,342
Victory Series [™] Gold	2,97	0,21	34,121
Wave SL [®]	3,94	0,23	42,811

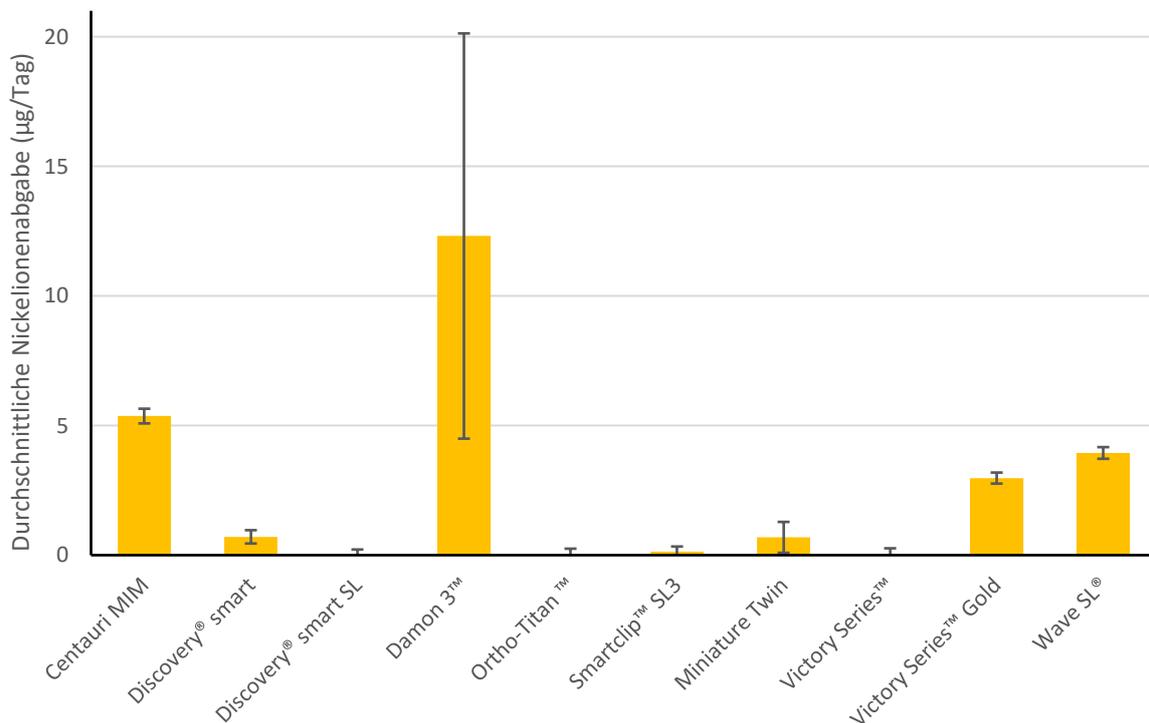


Abb. 22: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Nickelionenabgabe im Korrosionsmedium Kunstspeichel. Damon 3[™] zeigte die bei Weitem höchste Nickelionenabgabe mit $12,31 \mu\text{g}/\text{Tag}$. Es folgten Centauri MIM mit $5,37 \mu\text{g}/\text{Tag}$, Wave SL[®] mit $3,94 \mu\text{g}/\text{Tag}$ und Victory Series[™] Gold mit $2,97 \mu\text{g}/\text{Tag}$. Alle weiteren Brackets hatten Nickelionenabgaben $<1 \mu\text{g}/\text{Tag}$, wobei Discovery[®] smart ($0,71 \mu\text{g}/\text{Tag}$) und Miniature Twin ($0,69 \mu\text{g}/\text{Tag}$) sowie Ortho-Titan[™] ($0,03 \mu\text{g}/\text{Tag}$), Victory Series[™] ($0,03 \mu\text{g}/\text{Tag}$) und Discovery[®] smart SL ($0,02 \mu\text{g}/\text{Tag}$) jeweils vergleichbare Werte zeigten.

Die Nickelionenabgaben im Korrosionsmedium Milchsäure zeigten durchweg eine Signifikanz. Der Wert für Centauri MIM galt auch hier wieder als Fehlmessung. Mit 272 µg/Tag zeigte Victory Series™ Gold die deutlich höchste Nickelionenabgabe im Medium Milchsäure, gefolgt von Wave SL® (118 µg/Tag) und Damon 3™ (66 µg/Tag). Victory™ Series (38 µg/Tag) und Miniature Twin (30µg/Tag) zeigten ähnliche Werte. Auch Discovery® smart SL (0,15 µg/Tag) und Smartclip™ SL3 (12 µg/Tag) hatten vergleichbare Werte. Discovery® smart zeigte eine Nickelionenabgabe von 7 µg/Tag im Medium Milchsäure, Werte für Ortho-Titan™ waren nicht nachweisbar.

Die Nickelionenabgabe im Medium Kunstspeichel zeigte generell deutlich niedrigere Werte. Als signifikant einzuschätzen waren die Werte für Centauri MIM, Discovery® smart, Damon 3™, Miniature Twin, Victory Series™ Gold und Wave SL®. Damon 3™ hatte mit 12,31 µg/Tag die höchste Nickelionenabgabe im Medium Milchsäure, es folgten Centauri MIM (5,37 µg/Tag), Wave SL® (3,94 µg/Tag) und Victory Series™ Gold (2,97 µg/Tag). Discovery® smart (0,71 µg/Tag) und Miniature Twin (0,69 µg/Tag) zeigten vergleichbare Nickelionenabgaben. Ortho-Titan™ (0,03 µg/Tag), Victory Series™ (0,03 µg/Tag) und Discovery® smart SL (0,02 µg/Tag) hatten die geringsten Nickelionenabgaben im Korrosionsmedium Kunstspeichel.

4.1.7 Molybdän

Tabelle 16 und Abbildung 23 fassen die Molybdänionenabgabe der einzelnen Brackets im Korrosionsmedium Milchsäure zusammen. Die Ergebnisse der Untersuchungen im Korrosionsmedium Kunstspeichel zeigen Tabelle 17 und Abbildung 24.

Tab. 16: Zusammenfassung der durchschnittlichen Molybdänionenabgabe und Standardabweichung in der Einheit µg/Tag im Medium Milchsäure sowie der t-Werte. Ortho-Titan™ zeigte keinen signifikanten Wert.

Bracket	Durchschnitt (µg/Tag)	StAbw (µg/Tag)	t-Wert
Centauri MIM	60,44	1,41	104,658
Discovery® smart	1,22	0,16	19,157
Discovery® smart SL	1,00	0,20	12,025
Damon 3™	1,80	0,34	13,024
Ortho-Titan™	0,03	0,06	1,396
Smartclip™ SL3	0,15	0,06	5,833
Miniature Twin	0,89	0,22	9,726
Victory Series™	0,58	0,17	8,462
Victory Series™ Gold	8,15	1,43	13,966
Wave SL®	0,33	0,12	6,660

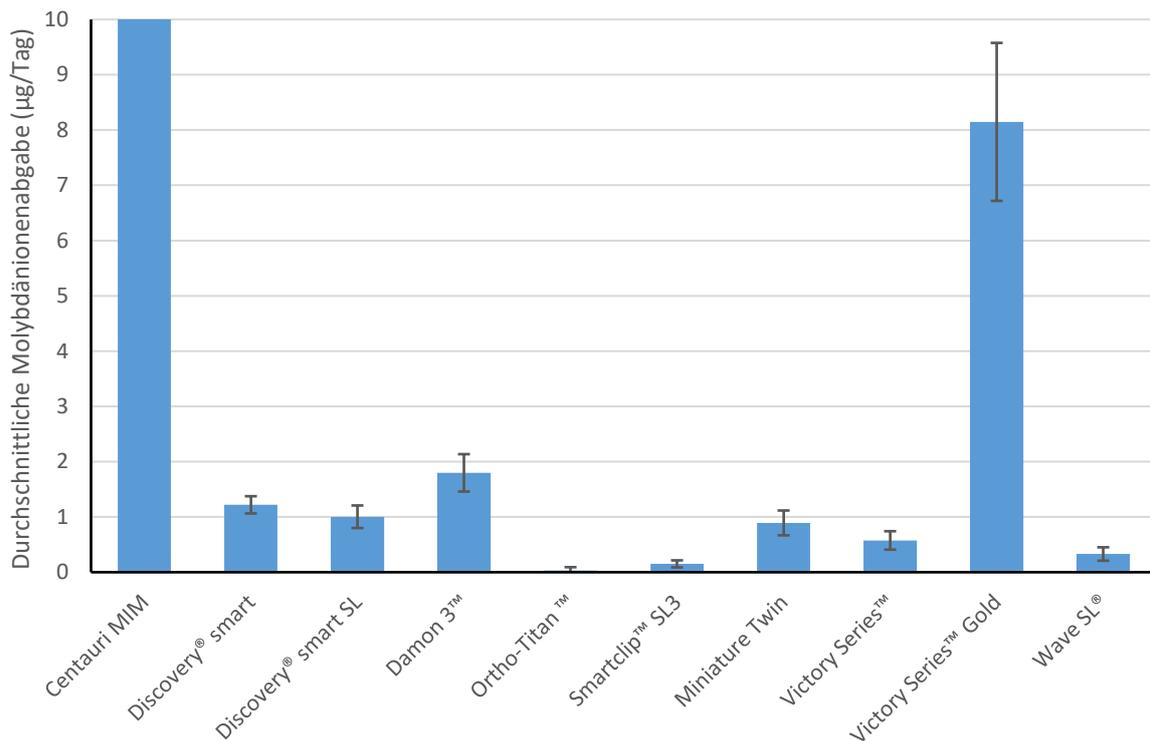


Abb. 23: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Molybdänionenabgabe im Korrosionsmedium Milchsäure. Centauri MIM galt als Fehlmessung. Victory Series™ Gold zeigte mit 8,15 µg/Tag die höchste Molybdänionenabgabe, gefolgt von Damon 3™ (1,8 µg/Tag) und Discovery® smart (1,22 µg/Tag). Discovery® smart SL hatte einen Wert von 1 µg/Tag, alle weiteren Brackets gaben weniger als 1 µg/Tag Molybdänionen in diesem Medium ab.

Tab. 17: Zusammenfassung der durchschnittlichen Molybdänionenabgabe und Standardabweichung in der Einheit µg/Tag im Korrosionsmedium Kunstspeichel. Anhand der t-Werte zeigte sich, dass die Ionenabgaben für Centauri MIM, Discovery® smart, Discovery® smart SL, Damon 3™, Smartclip™ SL3 und Wave SL® signifikant waren.

Bracket	Durchschnitt (µg/Tag)	StAbw (µg/Tag)	t-Wert
Centauri MIM	0,30	0,02	30,873
Discovery® smart	0,21	0,03	17,315
Discovery® smart SL	0,14	0,01	23,608
Damon 3™	0,05	0,02	7,113
Ortho-Titan™	0,01	0,01	1,868
Smartclip™ SL3	0,01	0,01	2,657
Miniature Twin	0,01	0,02	1,265
Victory Series™	0,00	0,01	0,000
Victory Series™ Gold	0,00	0,01	0,019
Wave SL®	0,13	0,02	12,742

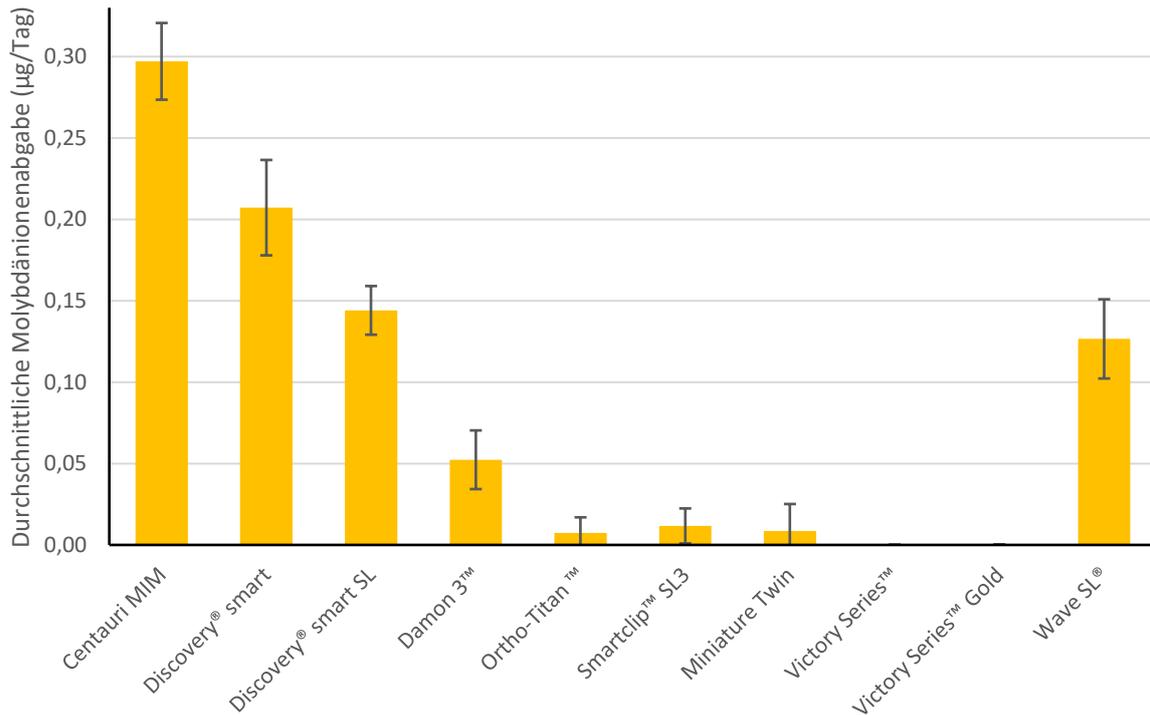


Abb. 24: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Molybdänionenabgabe im Medium Milchsäure. Centauri MIM hatte die höchste Ionenabgabe von 0,3 µg/Tag, darauf folgten Discovery® smart mit 0,21 µg/Tag, Discovery® smart SL mit 0,14 µg/Tag und Wave® SL mit 0,13 µg/Tag. Victory Series™ und Victory Series™ Gold hatten keine nachweisbaren Werte, die übrigen Brackets zeigten Abgaben <0,1 µg/Tag.

Außer Ortho-Titan™ zeigten alle Werte im Korrosionsmedium Milchsäure Signifikanz. Centauri MIM war auch hier wieder als Fehlmessung zu werten. Die meisten Molybdänionen im Medium Milchsäure gab mit 8,15 µg/Tag Victory Series™ Gold ab, gefolgt von Damon 3™ (1,8 µg/Tag), Discovery® smart (1,22 µg/Tag) und Discovery® smart SL (1 µg/Tag). Miniature Twin gab 89 µg/Tag, Victory Series™ 58 µg/Tag ab. Wave SL® mit 0,33 µg/Tag, Smartclip™ SL3 mit 0,15 µg/Tag und Ortho-Titan™ mit 0,03 µg/Tag hatten die geringsten Molybdänionenabgaben im Korrosionsmedium Milchsäure.

Die Verteilung der Werte im Korrosionsmedium Kunstspeichel sah dagegen ganz anders aus. Für die Werte von Centauri MIM, Discovery® smart, Discovery® smart SL, Damon 3™, Smartclip™ SL3 und Wave® SL ließ sich eine Signifikanz nachweisen. Die höchste Molybdänionenabgabe im Medium Kunstspeichel hatte Centauri MIM (0,3 µg/Tag), gefolgt von Discovery® smart (0,21 µg/Tag), Discovery® smart SL (0,14 µg/Tag) und Wave® SL (0,13 µg/Tag). Damon 3™ hatte eine Abgabe von 0,05 µg/Tag, die drei Brackets Ortho-Titan™, Smartclip™ SL3 und Miniature Twin zeigten jeweils Werte von 0,01 µg/Tag. Victory Series™ und Victory Series™ Gold hatten keine nachweisbaren Werte.

4.1.8 Cadmium

Die Cadmiumionenabgabe der einzelnen Brackets im Korrosionsmedium Milchsäure zeigen Tabelle 18 und Abbildung 25. Die massenspektrometrischen Ergebnisse im Korrosionsmedium Kunstspeichel zeigen Tabelle 19 und Abbildung 26.

Tab. 18: Zusammenfassung der Cadmiumionenabgaben und Standardabweichungen in der Einheit $\mu\text{g}/\text{Tag}$ sowie der t-Werte im Korrosionsmedium Milchsäure. Alle Werte gelten als signifikant.

Bracket	Durchschnitt ($\mu\text{g}/\text{Tag}$)	StAbw ($\mu\text{g}/\text{Tag}$)	t-Wert
Centauri MIM	0,06	0,01	21,590
Discovery [®] smart	0,01	0,00	5,696
Discovery [®] smart SL	0,13	0,02	14,835
Damon 3 [™]	0,01	0,01	4,603
Ortho-Titan [™]	0,00	0,00	2,347
Smartclip [™] SL3	0,13	0,01	50,878
Miniature Twin	0,20	0,04	13,377
Victory Series [™]	0,01	0,01	3,914
Victory Series [™] Gold	0,07	0,02	10,767
Wave SL [®]	0,00	0,00	2,318

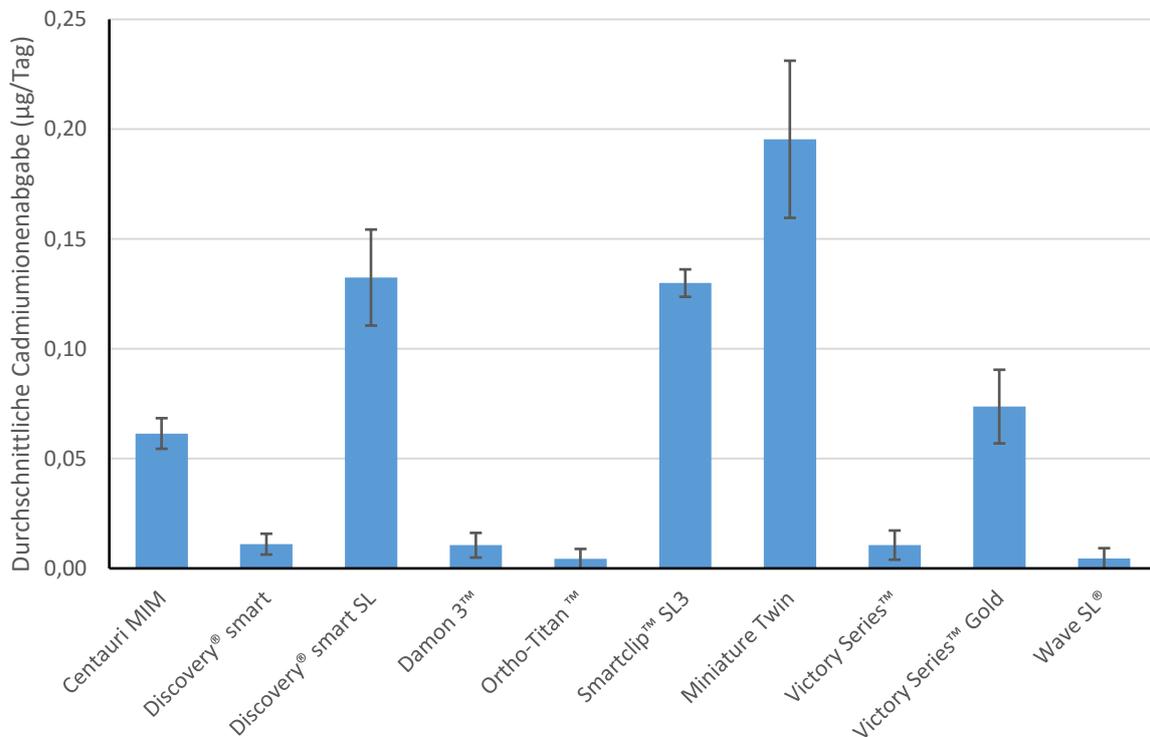


Abb. 25: Graphische Darstellung der Cadmiumionenabgabe im Korrosionsmedium Milchsäure. Miniature Twin zeigte mit $0,2 \mu\text{g}/\text{Tag}$ die höchsten Ionenabgaben, Smartclip[™] SL3 und Discovery[®] smart SL hatten jeweils einen Wert von $0,13 \mu\text{g}/\text{Tag}$. Es schlossen sich Victory Series[™] Gold mit $0,07 \mu\text{g}/\text{Tag}$ und Centauri MIM mit $0,06 \mu\text{g}/\text{Tag}$ an. Alle weiteren Brackets zeigten Werte nahe der Nachweisgrenze.

Tab. 19: Zusammenfassung der Cadmiumionenabgaben und Standardabweichungen in der Einheit $\mu\text{g}/\text{Tag}$ sowie der t-Werte im Korrosionsmedium Kunstspeichel. Ein signifikanter Werte lag für Victory Series™ Gold vor.

Bracket	Durchschnitt ($\mu\text{g}/\text{Tag}$)	StAbw ($\mu\text{g}/\text{Tag}$)	t-Wert
Centauri MIM	0,000	0,004	0,000
Discovery® smart	0,000	0,004	0,000
Discovery® smart SL	0,000	0,004	0,000
Damon 3™	0,001	0,005	0,532
Ortho-Titan™	0,000	0,004	0,000
Smartclip™ SL3	0,000	0,004	0,000
Miniature Twin	0,000	0,006	0,000
Victory Series™	0,000	0,004	0,000
Victory Series™ Gold	0,004	0,004	2,758
Wave SL®	0,000	0,004	0,000

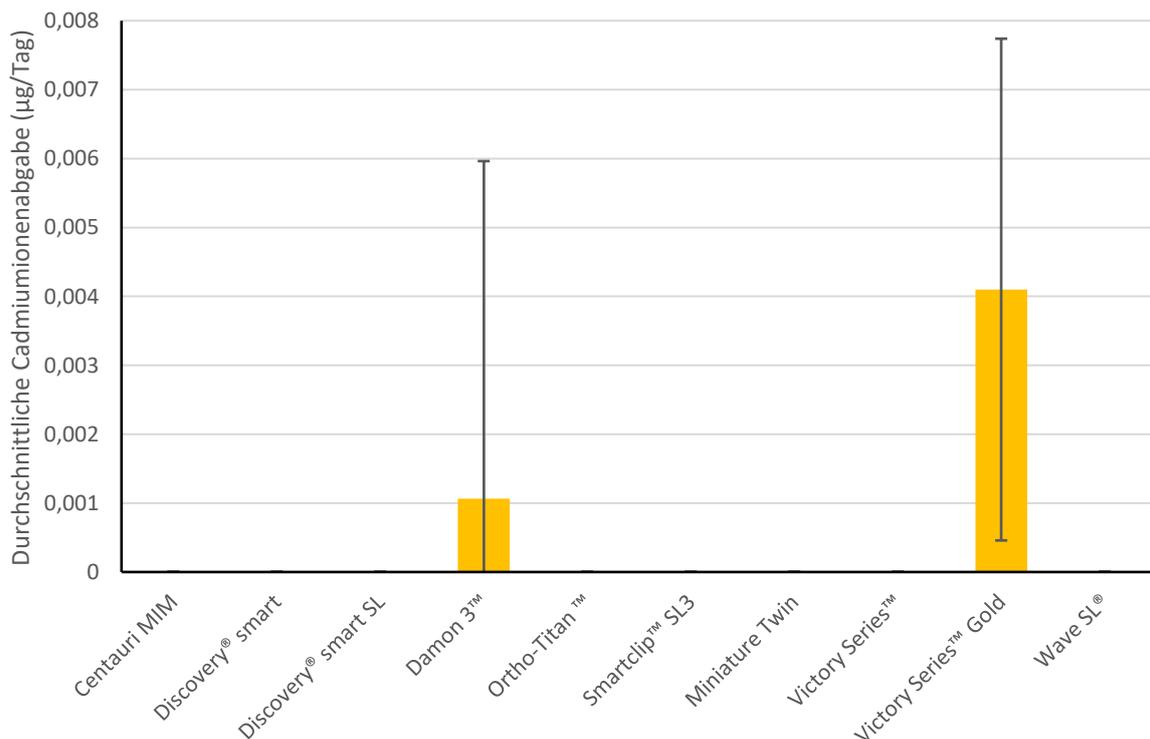


Abb. 26: Graphische Darstellung der Cadmiumionenabgabe im Korrosionsmedium Kunstspeichel. Victory Series™ Gold zeigte eine Cadmiumionenabgabe von $0,004 \mu\text{g}/\text{Tag}$, Damon 3™ zeigte eine Cadmiumionenabgabe von $0,001 \mu\text{g}/\text{Tag}$. Bei alle weiteren untersuchten Brackets war keine Cadmiumionenabgabe im Medium Kunstspeichel nachzuweisen.

In beiden Korrosionsmedien waren die Cadmiumionenabgaben nur knapp über der Nachweisgrenze oder waren gar nicht nachweisbar. In Milchsäure zeigten alle Werte eine Signifikanz. Die Werte für das Medium Kunstspeichel hingegen zeigten nur für Victory Series™ Gold Signifikanz. Miniature Twin hatte im Medium Milchsäure die

höchste Cadmiumionenabgabe mit 0,2 µg/Tag zu verzeichnen. Smartclip™ SL3 und Discovery® smart SL gaben jeweils 0,13 µg/Tag ab. Darauf folgten Victory Series™ Gold mit 0,07 µg/Tag und Centauri MIM mit 0,06 µg/Tag. Discovery® smart, Damon 3™ und Victory Series™ zeigten jeweils Werte von etwa 0,01 µg/Tag. Die Cadmiumionenabgaben für Ortho-Titan™ und Wave® SL bewegten sich unter 0,01 µg/Tag, waren aber noch nachweisbar.

Im Medium Kunstspeichel hatten nur zwei Brackets nachweisbare Cadmiumionenabgaben, aber auch diese waren sehr gering. So zeigte Victory Series™ Gold einen Wert von 0,004 µg/Tag und Damon 3™ von 0,001 µg/Tag.

4.1.9 Gold

Tabelle 20 und Abbildung 27 stellen die Goldionenabgabe der beiden Brackets Centauri MIM und Victory Series™ Gold im Korrosionsmedium Milchsäure dar. Nur in diesen beiden war laut Herstellerangaben Gold enthalten. Tabelle 21 und Abbildung 28 beziehen sich auf die massenspektrometrischen Ergebnisse im Korrosionsmedium Kunstspeichel.

Tab. 20: Darstellung der durchschnittlichen Goldionenabgabe und Standardabweichung im Medium Milchsäure sowie der jeweils als signifikant zu wertenden t-Werte.

Bracket	Durchschnitt (ng/Tag)	StAbw (ng/Tag)	t-Wert
Centauri MIM	0,155	0,094	4,048
Victory Series™ Gold	0,226	0,097	5,668

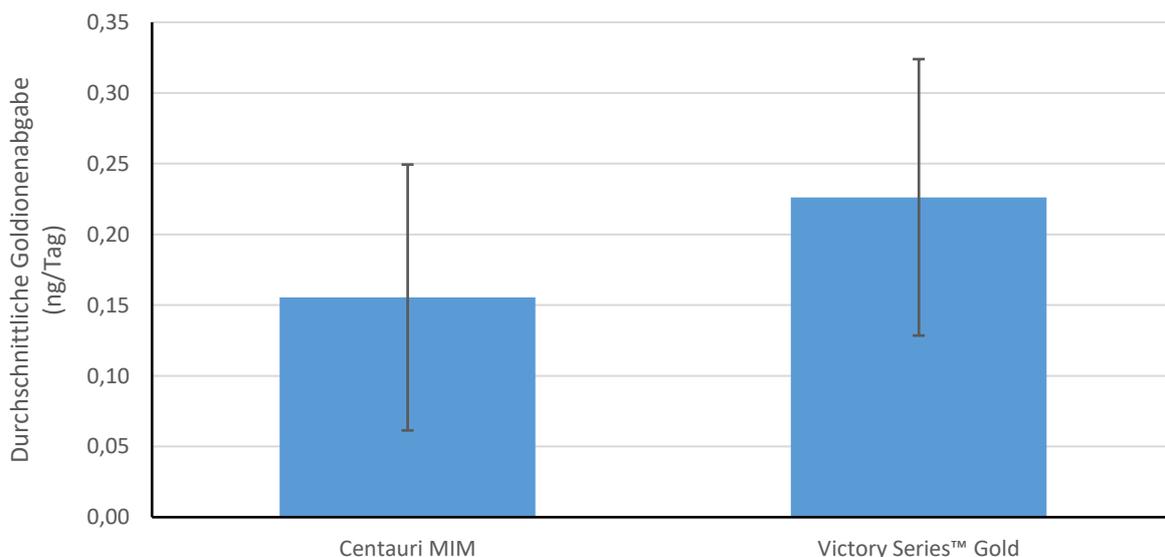


Abb. 27: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Goldionenabgabe im Medium Milchsäure. Victory Series™ Gold gab 0,226 ng/Tag, Centauri MIM etwa 0,155 ng/Tag Goldionen ab.

Tab. 21: Darstellung der durchschnittlichen Goldionenabgabe und Standardabweichungen im Medium Kunstspeichel sowie der t-Werte. Victory Series™ Gold zeigte einen signifikanten Wert.

Bracket	Durchschnitt (ng/Tag)	StAbw (ng/Tag)	t-Wert
Centauri MIM	0,147	0,190	1,893
Victory Series™ Gold	264,8	145,5	4,455

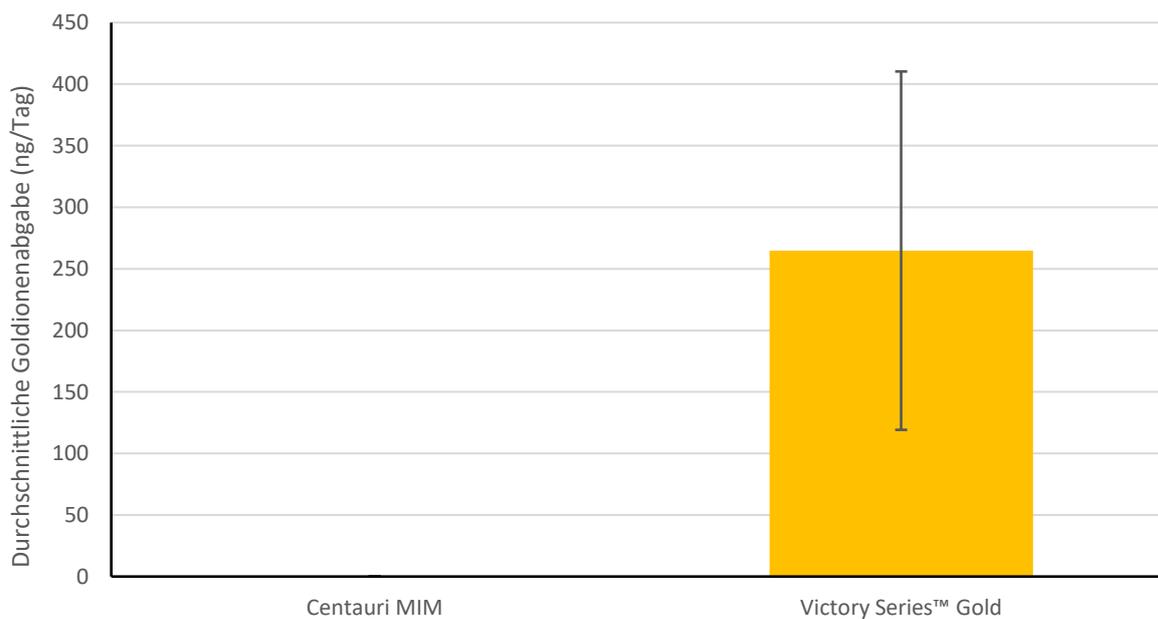


Abb. 28: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Goldionenabgabe im Korrosionsmedium Kunstspeichel. Victory Series™ Gold zeigte mit 264,8 ng/Tag eine deutlich höhere Goldionenabgabe als Centauri MIM (0,147 ng/Tag).

Victory Series™ Gold zeigte in beiden Korrosionsmedien eine Signifikanz, Centauri MIM war nur im Medium Milchsäure signifikant zu bewerten. Im Medium Milchsäure zeigte Victory Series™ Gold einen Wert von 0,226 ng/Tag, Centauri MIM erreichte 0,155 ng/Tag. Auch im Korrosionsmedium Kunstspeichel lag Victory Series™ Gold weiter vorne. Hier hatte Victory Series™ Gold eine Goldionenabgabe von 264,8 ng/Tag, Centauri MIM erreichte dagegen etwa 0,147 ng/Tag.

4.1.10 Blei

Die Bleiionenabgabe der einzelnen Brackets im Korrosionsmedium Milchsäure ist in Tabelle 22 und Abbildung 29 dargestellt. Die massenspektrometrischen Ergebnisse im Korrosionsmedium Kunstspeichel fassen Tabelle 23 und Abbildung 30 zusammen.

Tab. 22: Zusammenfassung der durchschnittlichen Bleiionenabgabe und Standardabweichung im Medium Milchsäure sowie der t-Werte. Centauri MIM, Damon 3™ und Wave SL® wiesen keine Signifikanz auf.

Bracket	Durchschnitt ($\mu\text{g}/\text{Tag}$)	StAbw ($\mu\text{g}/\text{Tag}$)	t-Wert
Centauri MIM	0,04	0,27	0,344
Discovery® smart	0,61	0,29	5,125
Discovery® smart SL	4,07	0,63	15,855
Damon 3™	0,18	0,29	1,473
Ortho-Titan™	0,27	0,28	2,386
Smartclip™ SL3	2,82	0,28	24,352
Miniature Twin	3,49	0,51	16,737
Victory Series™	0,65	0,44	3,630
Victory Series™ Gold	2,91	0,66	10,774
Wave SL®	0,15	0,27	1,324

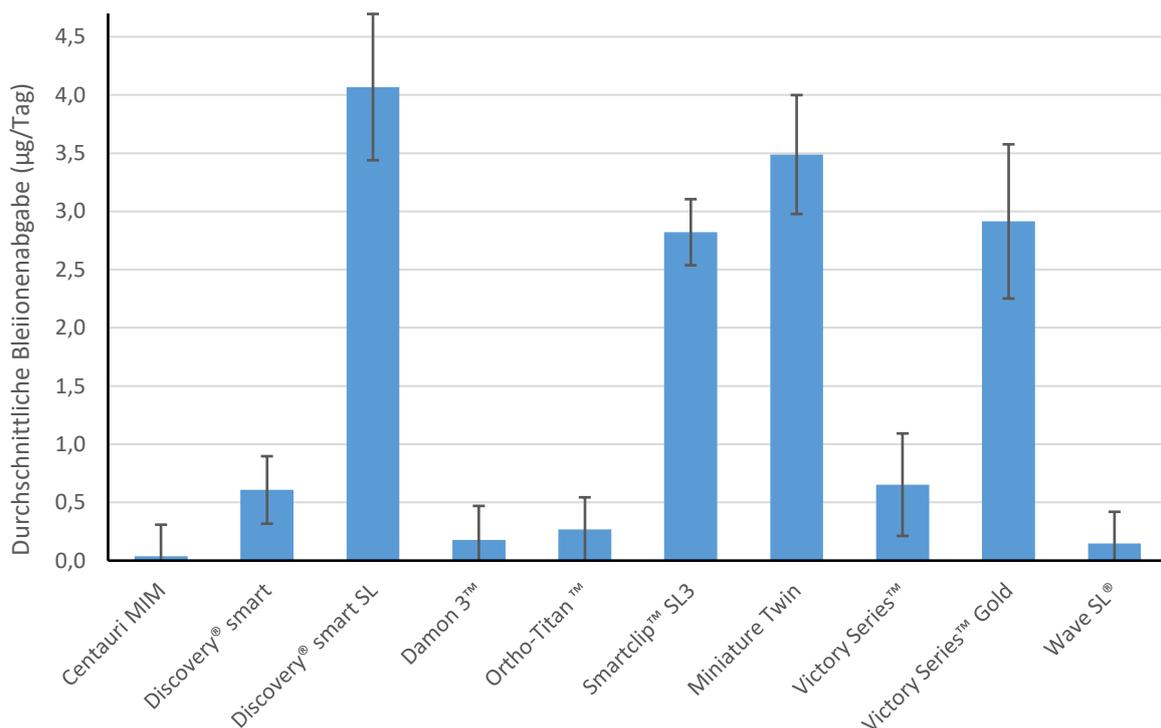


Abb. 29: Graphische Darstellung der Bleiionenabgabe im Korrosionsmedium Milchsäure. Die höchste Bleiionenabgabe hatte Discovery® smart SL (4,07 $\mu\text{g}/\text{Tag}$). Darauf folgten Miniature Twin (3,49 $\mu\text{g}/\text{Tag}$), Victory Series™ Gold (2,91 $\mu\text{g}/\text{Tag}$) und Smartclip™ SL3 (2,82 $\mu\text{g}/\text{Tag}$). Alle weiteren Brackets zeigten Bleiionenabgaben <1 $\mu\text{g}/\text{Tag}$.

Tab. 23: Zusammenfassung der durchschnittlichen Bleiionenabgabe und Standardabweichung im Medium Kunstspeichel sowie der t-Werte. Discovery® smart, Smartclip™ SL3, Miniature Twin und Victory Series™ zeigten signifikante Werte.

Bracket	Durchschnitt ($\mu\text{g}/\text{Tag}$)	StAbw ($\mu\text{g}/\text{Tag}$)	t-Wert
Centauri MIM	0,000	0,001	0,000
Discovery® smart	0,005	0,005	2,881
Discovery® smart SL	0,000	0,002	0,000
Damon 3™	0,001	0,002	0,000
Ortho-Titan™	0,000	0,001	0,000
Smartclip™ SL3	0,014	0,005	6,117
Miniature Twin	0,004	0,001	7,180
Victory Series™	0,004	0,001	7,035
Victory Series™ Gold	0,000	0,005	0,000
Wave SL®	0,000	0,001	0,000

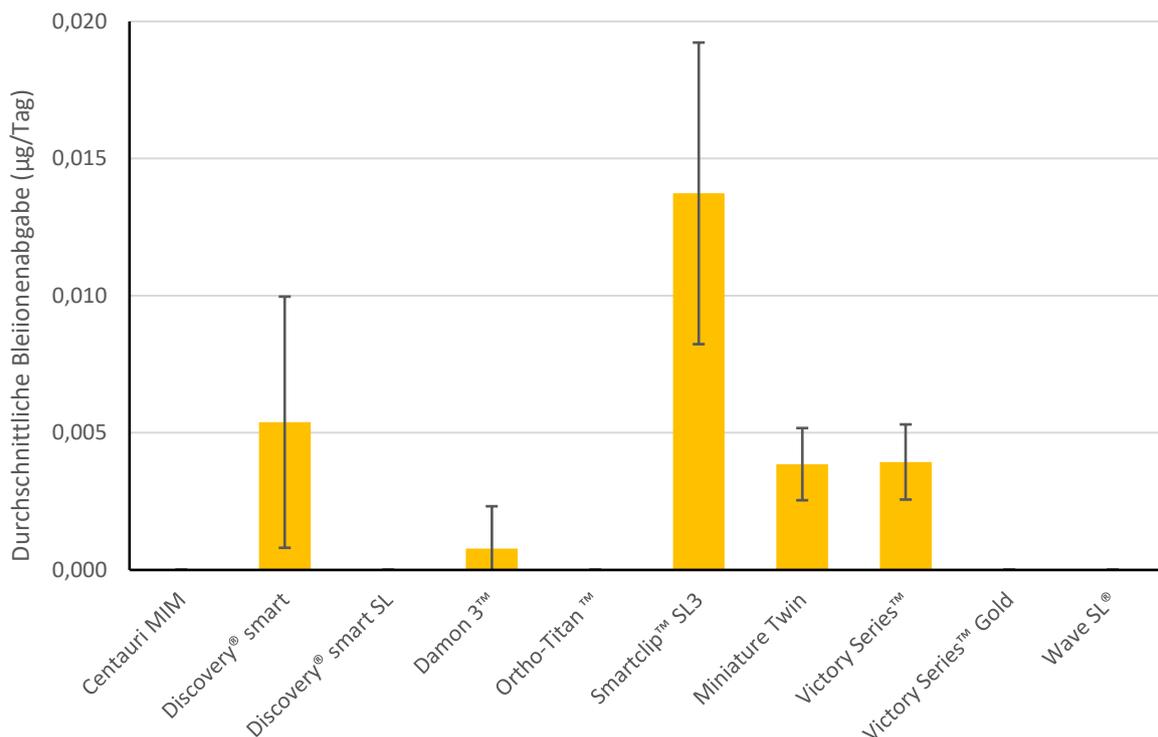


Abb. 30: Graphische Darstellung der Bleiionenabgabe im Korrosionsmedium Kunstspeichel. Alle Werte lagen nur knapp über Null und hatten große Standardabweichungen. Smartclip™ SL3 zeigte mit etwa 0,014 $\mu\text{g}/\text{Tag}$ die höchste Bleiionenabgabe. Discovery® smart mit etwa 0,005 $\mu\text{g}/\text{Tag}$ sowie Miniature Twin und Victory Series™ mit jeweils etwa 0,004 $\mu\text{g}/\text{Tag}$ folgten. Damon 3™ hatte eine Bleiionenabgabe von 0,001 $\mu\text{g}/\text{Tag}$. Bei allen übrigen Brackets ließen sich im Medium Kunstspeichel keine Bleiionenabgaben feststellen.

Im Medium Milchsäure lag für die Werte von Centauri MIM, Damon 3™ und Wave SL® keine Signifikanz vor. Im Medium Kunstspeichel zeigten Discovery® smart, Smartclip™ SL3, Miniature Twin und Victory Series™ signifikante Werte. Mit 4,07 µg/Tag gab Discovery® smart SL die meisten Bleiionen im Medium Milchsäure ab. Miniature Twin schloss sich mit 3,49 µg/Tag an. Victory Series™ Gold (2,91 µg/Tag) und Smartclip™ SL3 (2,82 µg/Tag) zeigten jeweils vergleichbare Werte. Victory Series™ und Discovery® smart lagen mit 0,65 beziehungsweise 0,61 µg/Tag im ähnlichen Wertebereich. Ortho-Titan™ zeigte einen Wert von 0,27 µg/Tag, es folgten Damon 3™ (0,18 µg/Tag), Wave® SL (0,15 µg/Tag) und Centauri MIM (0,04 µg/Tag).

Im Korrosionsmedium Kunstspeichel gab Smartclip™ SL3 mit etwa 0,014 µg/Tag die meisten Bleiionen ab. Discovery® smart zeigte eine Bleiionenabgabe von 0,005 µg/Tag, Miniature Twin und Victory Series™ jeweils etwa 0,004 µg/Tag. Damon 3™ war mit etwa 0,001 µg/Tag gerade noch nachweisbar, die Brackets Centauri MIM, Discovery® smart SL, Ortho-Titan™, Victory Series™ Gold und Wave® SL zeigten im Kunstspeichel keine nachweisbare Bleiionenabgabe.

4.1.11 Kupfer

Tabelle 24 und Abbildung 31 beziehen sich auf die Kupferionenabgabe der einzelnen Brackets im Korrosionsmedium Milchsäure. Tabelle 25 und Abbildung 32 zeigen die massenspektrometrischen Ergebnisse im Korrosionsmedium Kunstspeichel.

Tab. 24: Zusammenfassung der durchschnittlichen Kupferionenabgabe und Standardabweichung in der Einheit µg/Tag im Medium Milchsäure sowie der t-Werte. Discovery® smart, Ortho-Titan™, Smartclip™ SL3 und Victory Series™ zeigten keine Signifikanz.

Bracket	Durchschnitt (µg/Tag)	StAbw (µg/Tag)	t-Wert
Centauri MIM	0,97	0,60	3,919
Discovery® smart	0,00	0,22	0,000
Discovery® smart SL	2,11	0,35	14,946
Damon 3™	0,88	0,37	5,802
Ortho-Titan™	0,00	0,22	0,000
Smartclip™ SL3	0,00	0,22	0,000
Miniature Twin	3,63	0,25	35,753
Victory Series™	0,14	0,22	1,557
Victory Series™ Gold	0,21	0,22	2,261
Wave SL®	1,76	1,11	3,869

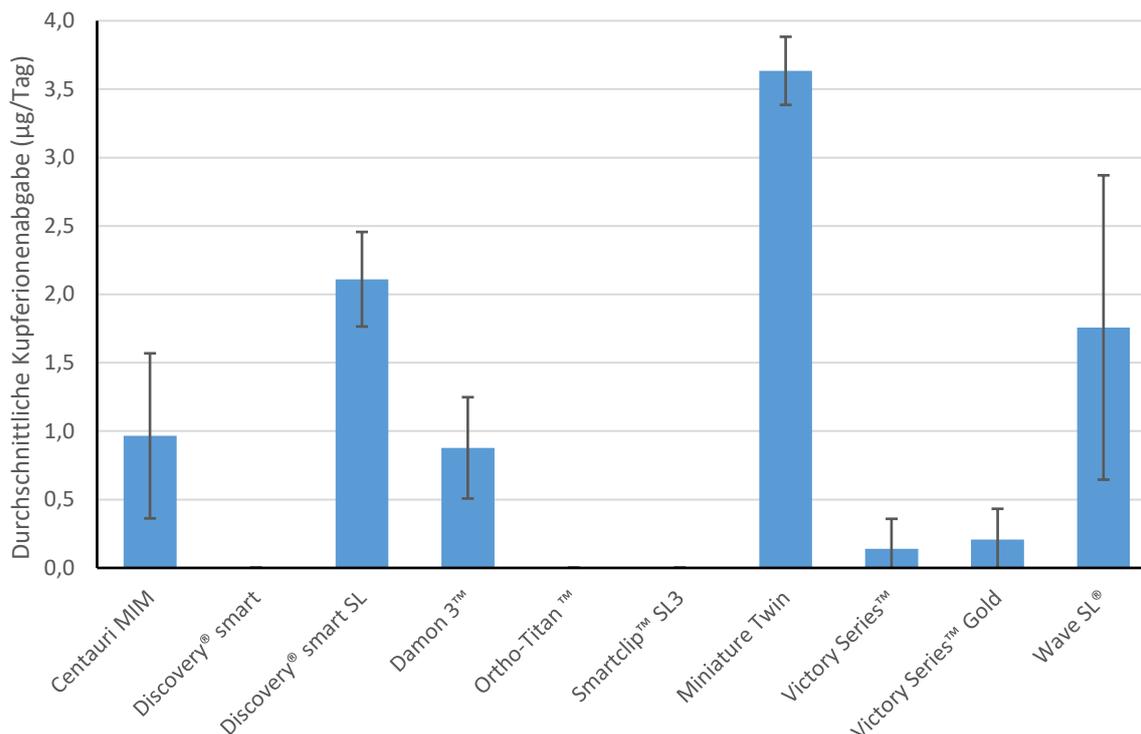


Abb. 31: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Kupferionenabgabe im Korrosionsmedium Milchsäure. Miniature Twin hatte mit 3,63 µg/Tag die höchste Kupferionenabgabe, es folgten Discovery® smart SL (2,11 µg/Tag) und Wave® SL (1,76 µg/Tag). Centauri MIM gab durchschnittlich 0,97 µg/Tag, Damon 3™ 0,88 µg/Tag ab. Für Victory Series™ Gold (0,21 µg/Tag) und Victory Series™ (0,14 µg/Tag) waren Ionenabgaben nachweisbar, alle weiteren Brackets zeigten Kupferionenabgaben unterhalb der Nachweisgrenze.

Tab. 25: Zusammenfassung der durchschnittlichen Kupferionenabgabe und Standardabweichung in der Einheit µg/Tag im Korrosionsmedium Kunstspeichel sowie der t-Werte. Bei den Werten von Damon 3™, Smartclip™ SL3 und Victory Series™ wurde keine Signifikanz festgestellt.

Bracket	Durchschnitt (µg/Tag)	StAbw (µg/Tag)	t-Wert
Centauri MIM	0,02	0,01	3,895
Discovery® smart	0,03	0,02	3,153
Discovery® smart SL	0,05	0,02	5,667
Damon 3™	0,01	0,02	1,332
Ortho-Titan™	0,03	0,03	2,443
Smartclip™ SL3	0,00	0,01	0,000
Miniature Twin	0,02	0,02	2,960
Victory Series™	0,00	0,01	0,000
Victory Series™ Gold	0,03	0,03	2,770
Wave SL®	0,04	0,03	2,839

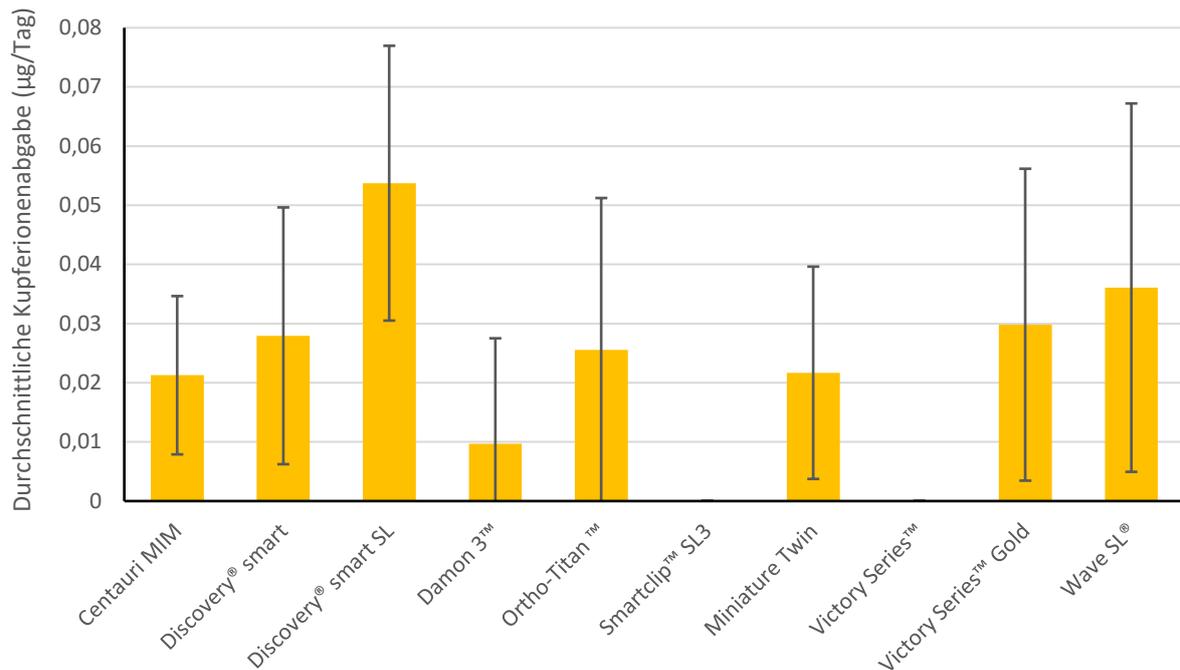


Abb. 32: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Kupferionenabgabe im Korrosionsmedium Kunstspeichel. Discovery® smart SL hatte mit etwa 0,05 µg/Tag die höchste Kupferionenabgabe, darauf folgte Wave® SL (0,04 µg/Tag). Victory Series™ Gold, Discovery® smart, Ortho-Titan™ und Miniature Twin zeigten etwa ähnliche Werte zwischen 0,02 und 0,03 µg/Tag. Damon 3™ gab etwa 0,01 µg/Tag ab, die übrigen Brackets zeigten keine nachweisbare Kupferionenabgabe.

Mit Ausnahme der nicht nachweisbaren Werte für die Brackets Discovery® smart, Ortho-Titan™, Smartclip™ SL3 und Victory Series™ hatten alle Brackets im Medium Milchsäure signifikante Werte. Im Kunstspeichel hatten Centauri MIM, Discovery® smart, Discovery® smart SL, Ortho-Titan™, Miniature Twin und Victory Series™ Gold und Wave SL® signifikante Werte. Im Medium Milchsäure zeigte Miniature Twin die höchste Kupferionenabgabe (3,63 µg/Tag). An zweiter Position folgte Discovery® smart SL (2,11 µg/Tag), darauf folgte Wave® SL (1,76 µg/Tag). Centauri MIM gab etwa 0,97 µg/Tag, Damon 3™ 0,88 µg/Tag ab. Victory Series™ Gold zeigte einen Wert von 0,21 µg/Tag und Victory Series™ den niedrigsten Wert mit 0,14 µg/Tag. Discovery® smart, Ortho-Titan™ und Smartclip™ SL3 zeigten im Medium Milchsäure keine nachweisbaren Kupferionenabgaben.

Die Kupferionenabgaben im Medium Kunstspeichel waren sehr gering und hatten hohe Standardabweichungen. Discovery® smart SL lag mit etwa 0,005 µg/Tag an der Spitze. Es folgten Wave® SL (0,04 µg/Tag), Victory Series™ Gold und Discovery® smart (0,03 µg/Tag). Ortho-Titan™ und Miniature Twin hatten einen Wert von etwa 0,02 µg/Tag, Damon 3™ gab etwa 0,01 µg/Tag ab. Smartclip™ SL3 und Victory Series™ zeigten keine nachweisbaren Kupferionenabgaben im Medium Kunstspeichel.

4.1.12 Gesamtionenabgabe

Tabelle 26 und Abbildung 33 stellen die Gesamtionenabgabe der einzelnen Brackets im Korrosionsmedium Milchsäure dar. Tabelle 27 und Abbildung 34 beziehen sich auf die massenspektrometrischen Ergebnisse im Korrosionsmedium Kunstspeichel.

Tab. 26: Zusammenfassung der durchschnittlichen Gesamtionenabgabe in der Einheit $\mu\text{g}/\text{Tag}$ im Korrosionsmedium Milchsäure.

Bracket	Durchschnitt ($\mu\text{g}/\text{Tag}$)
Centauri MIM	18972
Discovery [®] smart	262
Discovery [®] smart SL	1548
Damon 3 [™]	1854
Ortho-Titan [™]	8
Smartclip [™] SL3	142
Miniature Twin	1409
Victory Series [™]	244
Victory Series [™] Gold	4481
Wave SL [®]	436

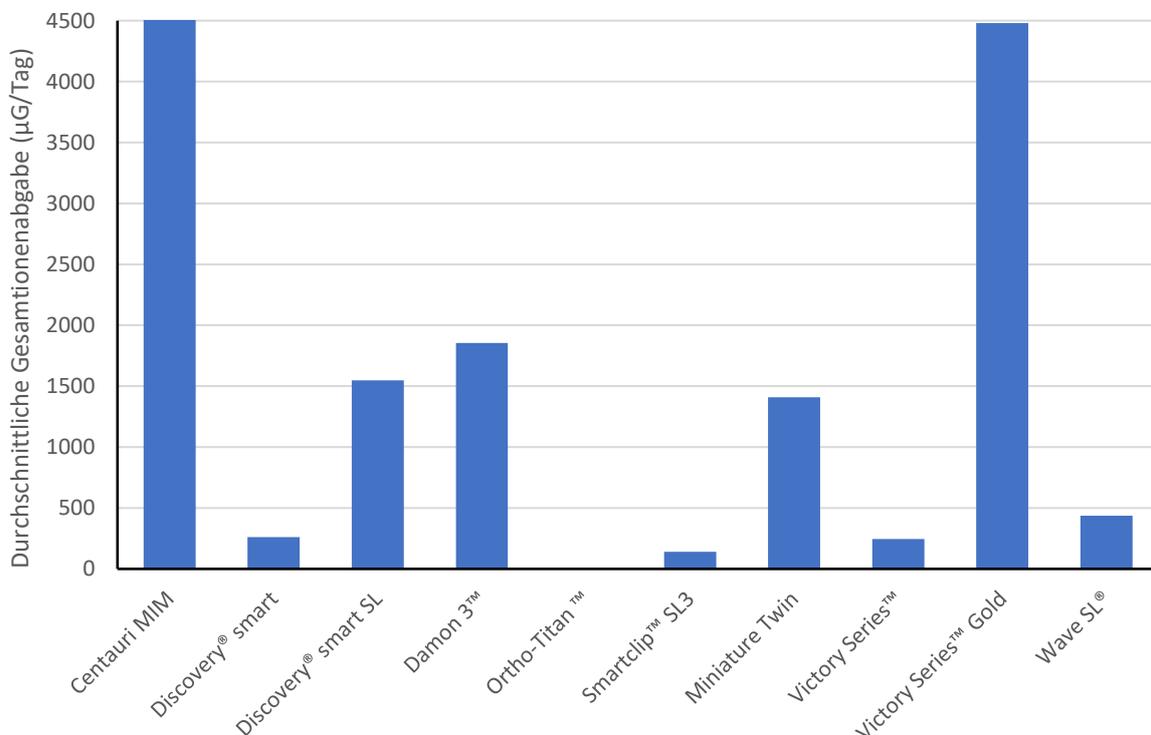


Abb. 33: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Gesamtionenabgabe im Korrosionsmedium Milchsäure. Centauri MIM gab mit $18972 \mu\text{g}/\text{Tag}$ insgesamt die meisten Ionen ab und wurde als Fehlmessung bewertet. Victory Series[™] Gold ($4481 \mu\text{g}/\text{Tag}$) folgte darauf. Damon 3[™] ($1854 \mu\text{g}/\text{Tag}$), Discovery[®] smart SL ($1548 \mu\text{g}/\text{Tag}$) und Miniature Twin ($1409 \mu\text{g}/\text{Tag}$) schlossen sich an. Ortho-Titan[™] zeigte insgesamt die geringste Ionenabgabe mit durchschnittlich $8 \mu\text{g}/\text{Tag}$.

Tab. 27: Darstellung der durchschnittlichen Gesamtionenabgabe in der Einheit $\mu\text{g}/\text{Tag}$ im Korrosionsmedium Kunstspeichel.

Bracket	Durchschnitt ($\mu\text{g}/\text{Tag}$)
Centauri MIM	149,96
Discovery [®] smart	1,00
Discovery [®] smart SL	0,26
Damon 3 [™]	13,46
Ortho-Titan [™]	0,08
Smartclip [™] SL3	35,27
Miniature Twin	49,96
Victory Series [™]	0,05
Victory Series [™] Gold	4,46
Wave SL [®]	4,11

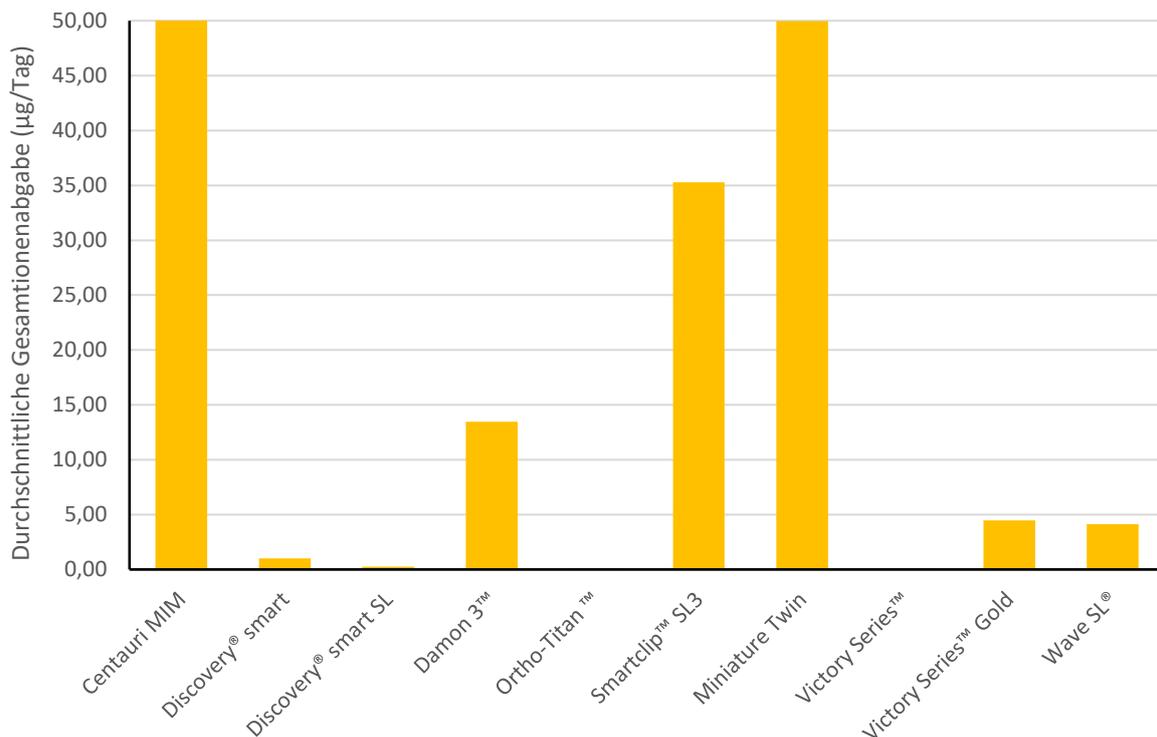


Abb. 34: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Gesamtionenabgabe im Korrosionsmedium Kunstspeichel. Centauri MIM zeigte insgesamt die höchste Ionenabgabe mit etwa $150 \mu\text{g}/\text{Tag}$ und galt damit als Fehlmessung. Miniature Twin folgte mit etwa $50 \mu\text{g}/\text{Tag}$. Smartclip[™] SL3 schloss sich mit $35,27 \mu\text{g}/\text{Tag}$ an, gefolgt von Damon 3[™] ($13,46 \mu\text{g}/\text{Tag}$). Victory Series[™] Gold ($4,46 \mu\text{g}/\text{Tag}$) und Wave SL[®] ($4,11 \mu\text{g}/\text{Tag}$) wiesen vergleichbare Werte auf. Discovery[®] smart zeigte insgesamt eine durchschnittliche Ionenabgabe von $1 \mu\text{g}/\text{Tag}$, die übrigen Brackets zeigten Werte $<1 \mu\text{g}/\text{Tag}$.

Die Werte der Gesamtionenabgaben ergaben sich aus der Summe der einzelnen Ionenabgaben pro Element. Auf die Darstellung der dazugehörigen Standardab-

weichungen wurde in diesem Fall verzichtet, da diese aufgrund der unterschiedlichen Größenordnungen keine sinnvolle Angabe darstellten.

Es bestätigt sich der Eindruck, dass im Korrosionsmedium Milchsäure insgesamt eine deutlich höhere Ionenabgabe festzustellen war, als im Kunstspeichel. Im Medium Milchsäure zeigte Centauri MIM insgesamt die höchsten Ionenabgaben (18972 µg/Tag) und wurde als Fehlmessung gewertet. Victory Series™ Gold folgte mit 4481 µg/Tag. Damon 3™ (1854 µg/Tag), Discovery® smart SL (1548 µg/Tag) und Miniature Twin (1409 µg/Tag) wiesen nachfolgend Werte in vergleichbarer Größenordnung auf. Wave SL® wies einen Wert von 436 µg/Tag auf. Discovery® smart (262 µg/Tag) und Victory Series™ (244 µg/Tag) lagen im ähnlichen Wertebereich. Smartclip™ SL3 zeigte eine durchschnittliche Gesamtionenabgabe von 142 µg/Tag. Ortho-Titan™ hatte mit durchschnittlich 8 µg/Tag deutlich die geringste Gesamtionenabgabe im Medium Milchsäure zu verzeichnen.

Centauri MIM gab auch im Medium Kunstspeichel mit 149,96 µg/Tag insgesamt die meisten Ionen ab und galt als Fehlmessung. Miniature Twin schloss sich mit 49,96 µg/Tag an, es folgten Smartclip™ SL3 (35,27 µg/Tag) und Damon 3™ (13,46 µg/Tag). Darauf folgten mit untereinander vergleichbaren Werten Victory Series™ Gold (4,46 µg/Tag) und Wave SL® (4,11 µg/Tag). Discovery® smart gab insgesamt etwa 1 µg/Tag Ionen ab, Discovery® smart SL 0,26 µg/Tag und Ortho-Titan™ 0,08 µg/Tag. Victory Series™ stand mit einer durchschnittlichen Gesamtionenabgabe von 0,05 µg/Tag im Medium Kunstspeichel an letzter Position.

4.2 Ergebnisse der pH-Wert-Messung

Die Referenz der Milchsäurelösung zu Versuchsbeginn hatte einen bei Raumtemperatur gemessenen pH-Wert von 2,31. Die Referenz der Kunstspeichellösung zu Versuchsbeginn wies bei Raumtemperatur gemessen einen pH-Wert von 4,71 auf. Tabelle 28 fasst im Einzelnen die Mittelwerte der bei Raumtemperatur gemessenen pH-Werte nach einwöchigem Immersionstest zusammen. Durchschnittlich veränderte sich nach Versuchsablauf im Milchsäureansatz der pH-Wert bei Ortho-Titan™ und Wave SL® nicht, bei Centauri MIM stieg er leicht an, bei den übrigen Brackets sank er leicht. Die Schwankungen im Medium Milchsäure überschritten den Wert von $\pm 0,2$ nicht.

Der durchschnittliche pH-Wert im Medium Kunstspeichel ist bei allen Brackets leicht angestiegen. Auch hier verzeichnete Centauri MIM den höchsten pH-Wert-Anstieg und

Ortho-Titan™ die geringste Abweichung. Die Schwankungen im Medium Kunstspeichel überschritten einen Anstieg von +1,0 nicht. Es zeigte sich also, dass sich die Ergebnisse nach siebentägigem Versuchsablauf nur unwesentlich von den Referenzwerten zu Versuchsbeginn unterschieden.

Tab. 28: Mittelwerte der bei Raumtemperatur gemessenen pH-Werte nach einwöchigem Immersionstest in den verschiedenen Korrosionsmedien Milchsäure und Kunstspeichel.

	Milchsäure	Kunstspeichel
Startwerte	pH 2,31	pH 4,71
Centauri MIM	pH 2,45	pH 5,72
Discovery® smart	pH 2,18	pH 5,15
Discovery® smart SL	pH 2,16	pH 5,02
Damon 3™	pH 2,31	pH 5,25
Ortho-Titan™	pH 2,30	pH 5,01
Smartclip™ SL3	pH 2,18	pH 5,07
Miniature Twin	pH 2,22	pH 5,06
Victory Series™	pH 2,11	pH 5,40
Victory Series™ Gold	pH 2,19	pH 5,04
Wave SL®	pH 2,31	pH 5,57
Referenz	pH 2,26	pH 5,29

4.3 Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Auswertung

Nach dem einwöchigen Immersionstest wurde randomisiert jeweils ein Bracket aus jedem Versuchsansatz rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Allgemein ließ sich feststellen, dass keines der untersuchten Brackets sichtbare Korrosionsspuren an der Oberfläche aufwies. Gelegentlich fanden sich neben geringfügigen Unebenheiten kleine Ablagerungen von Salzkristallen. Im Folgenden sind die Aufnahmen stellvertretend aus nur einem der beiden parallelen Versuchsansätze eines Korrosionsmediums pro Bracket dargestellt (Abbildungen 35 bis 54). Eine Bilderreihe besteht aus einer Übersichtsaufnahme in 20-facher Vergrößerung sowie zwei weiteren Aufnahmen von möglichen Auffälligkeiten an der Oberfläche in jeweils 500-, und 1000-facher Vergrößerung.

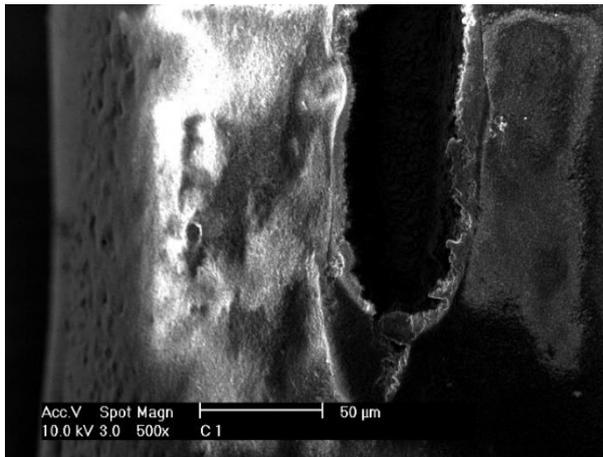
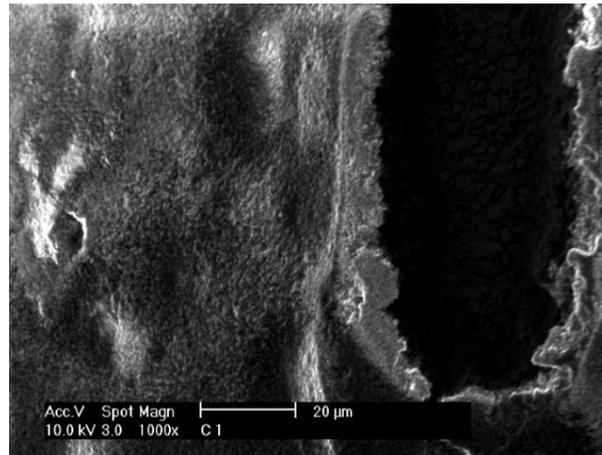
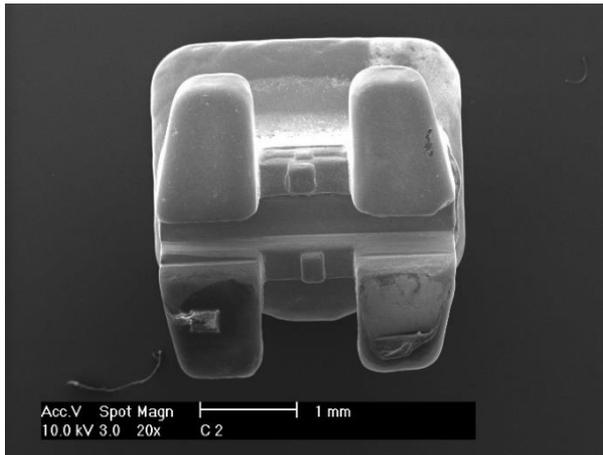


Abb. 35a (oben links), **35b** (oben rechts), **35c** (links): Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Centauri MIM-Brackets nach einwöchigem, statischen Immersionstest im Korrosionsmedium Milchsäure bei 20-facher (35a), 500-facher (35b) und 1000-facher (35c) Vergrößerung. Es zeigten sich keine Korrosionsspuren an der Oberfläche.

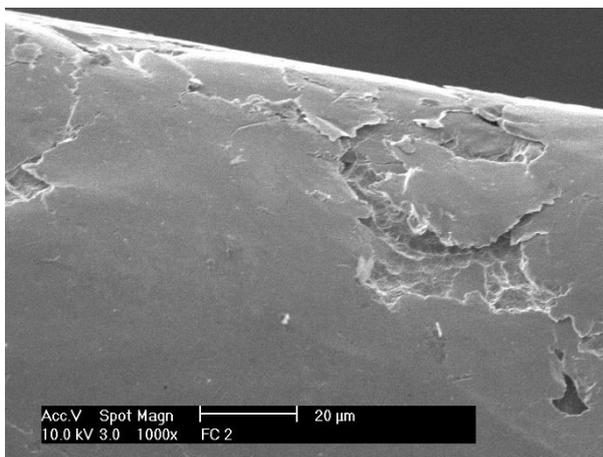
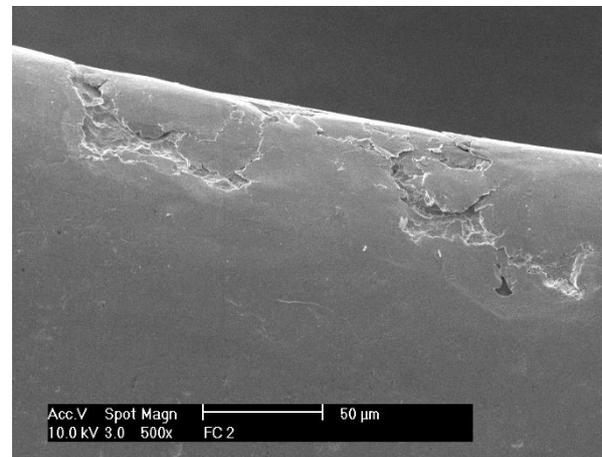
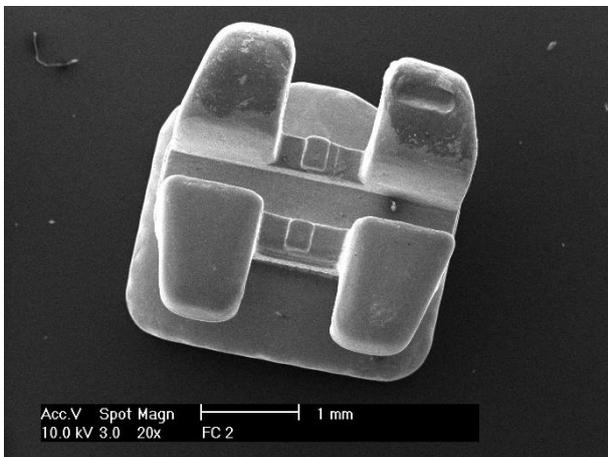


Abb. 36a (oben links), **36b** (oben rechts), **36c** (links): Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Centauri MIM-Brackets nach einwöchigem, statischen Immersionstest im Korrosionsmedium Kunstspeichel bei 20-facher (36a), 500-facher (36b) und 1000-facher (36c) Vergrößerung. Auch hier waren keine nennenswerten Korrosionsspuren sichtbar.

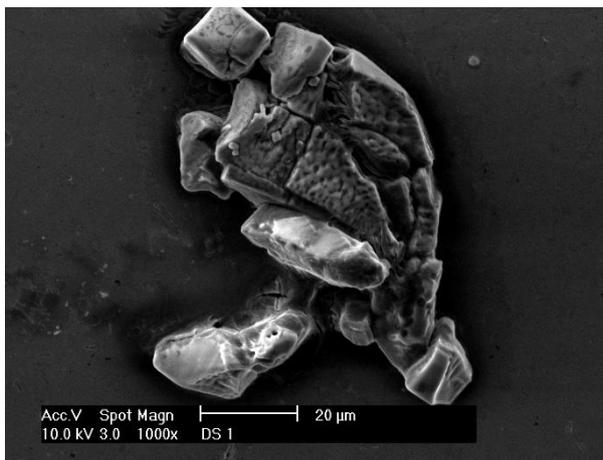
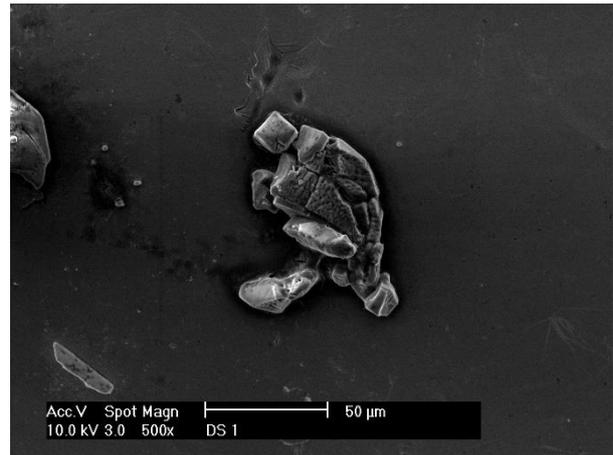
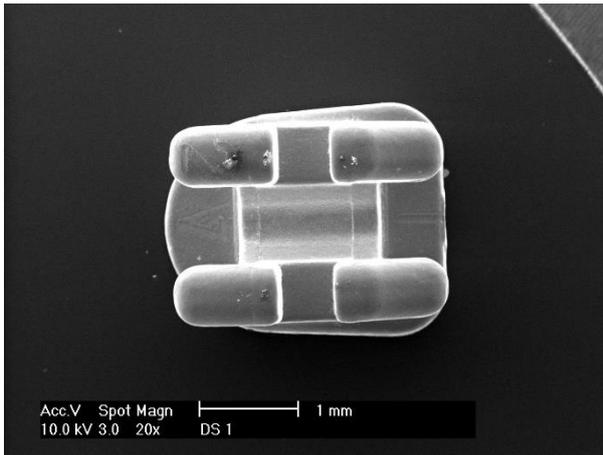


Abb. 37a (oben links), **37b** (oben rechts), **37c** (links): Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Discovery® smart-Brackets nach einwöchigem, statischen Immersionstest im Korrosionsmedium Milchsäure bei 20-facher (37a), 500-facher (37b) und 1000-facher (37c) Vergrößerung. Es gab keine Korrosionsspuren, vereinzelt waren Ablagerungen festzustellen, die Verunreinigungen sein könnten.

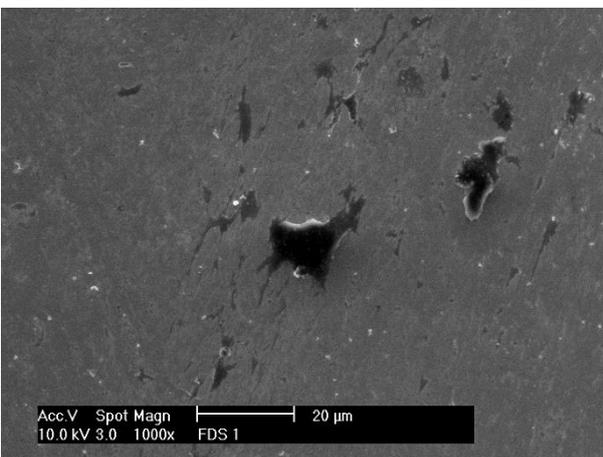
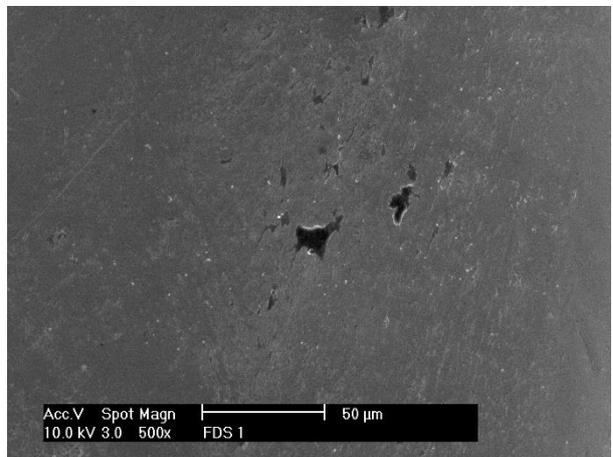
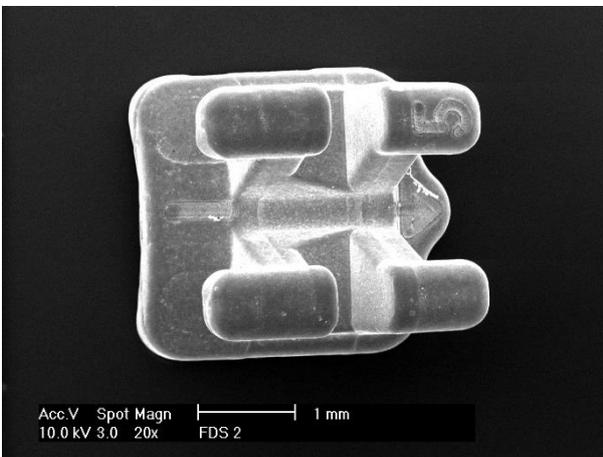


Abb. 38a (oben links), **38b** (oben rechts), **38c** (links): Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Discovery® smart-Brackets nach einwöchigem, statischen Immersionstest im Korrosionsmedium Kunstspeichel bei 20-facher (38a), 500-facher (38b) und 1000-facher (38c) Vergrößerung. Es zeigten sich keine sichtbaren Anzeichen von Korrosion.

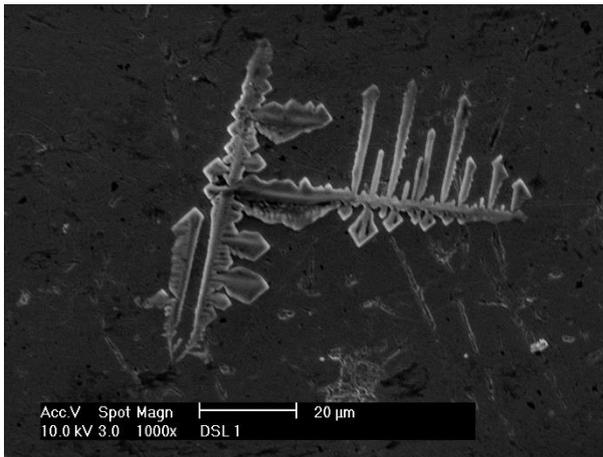
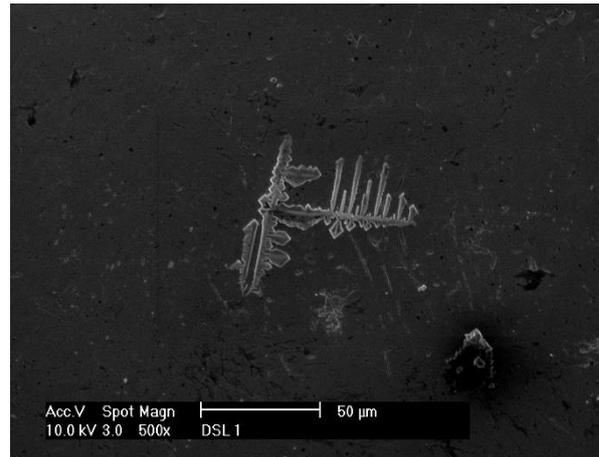
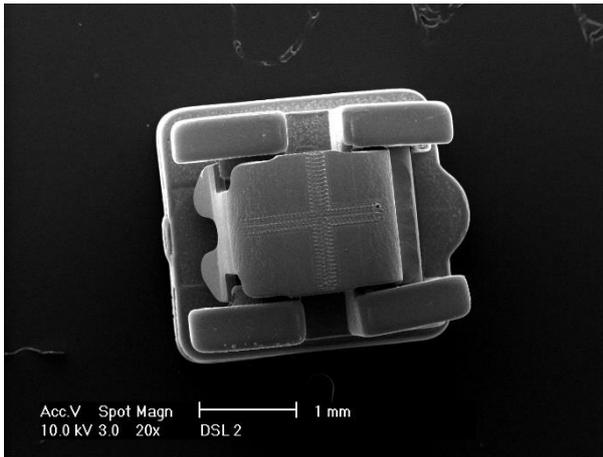


Abb. 39a (oben links), **39b** (oben rechts), **39c** (links): Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Discovery® smart SL-Brackets nach einwöchigem, statischen Immersionstest im Korrosionsmedium Milchsäure bei 20-facher (39a), 500-facher (39b) und 1000-facher (39c) Vergrößerung. Es gab keine Anzeichen der Korrosion, die Auffälligkeit bestand in der vereinzelt Auflagerung von Salzkristallen an der Oberfläche.

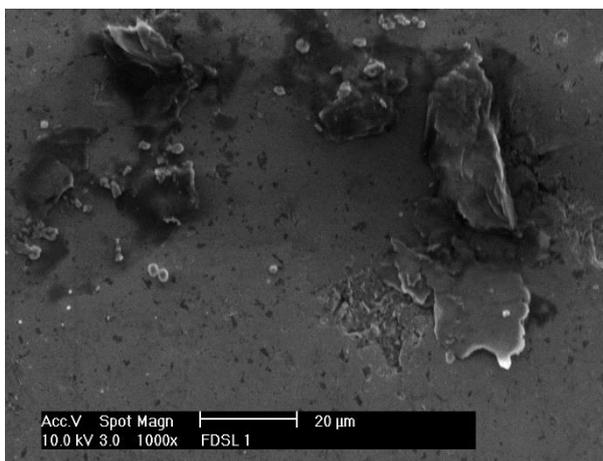
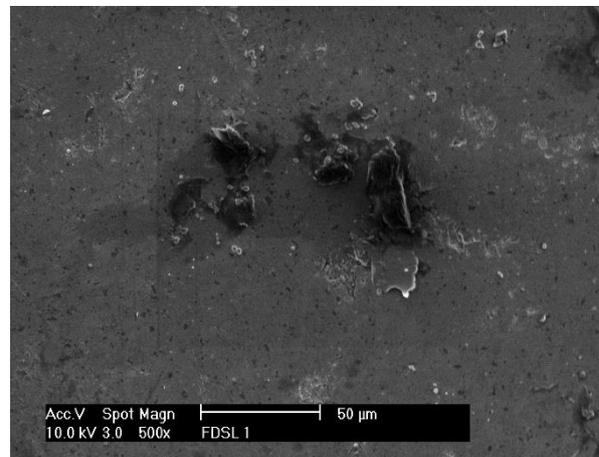
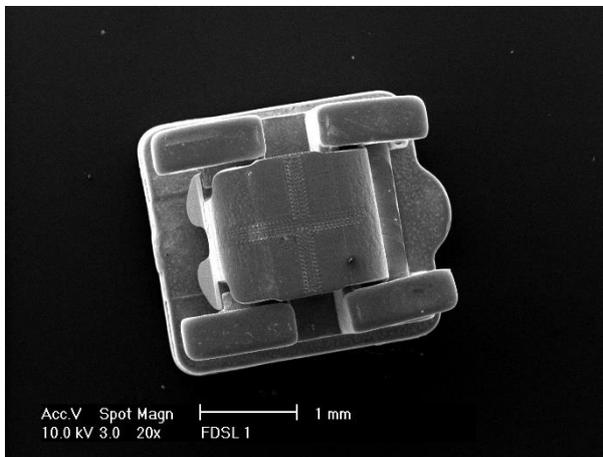


Abb. 40a (oben links), **40b** (oben rechts), **40c** (links): Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Discovery® smart SL-Brackets nach einwöchigem, statischen Immersionstest im Korrosionsmedium Kunstspeichel bei 20-facher (40a), 500-facher (40b) und 1000-facher (40c) Vergrößerung. Die Oberflächenrauigkeiten waren sehr geringfügig, die Ablagerungen sind als Artefakte von Verunreinigungen zu deuten.

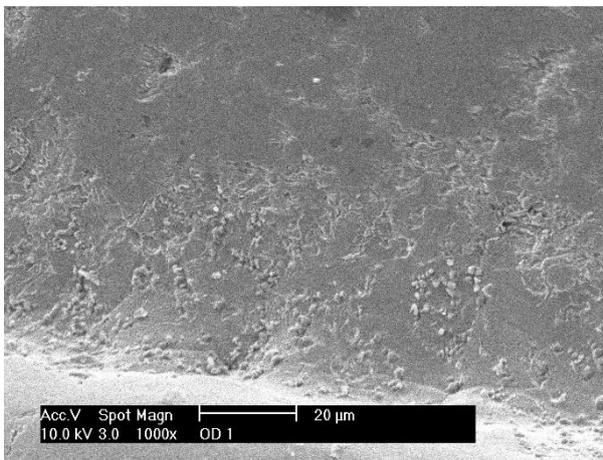
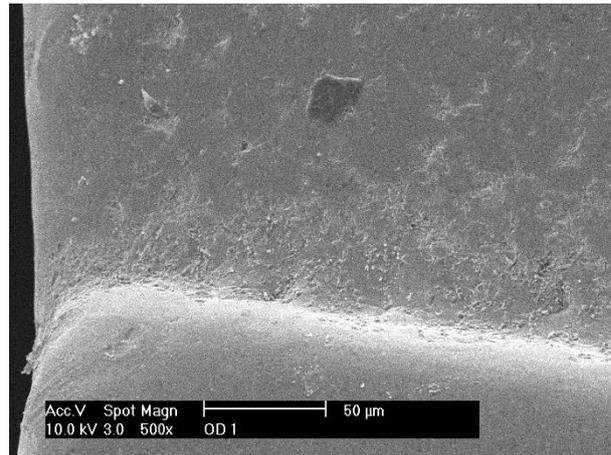
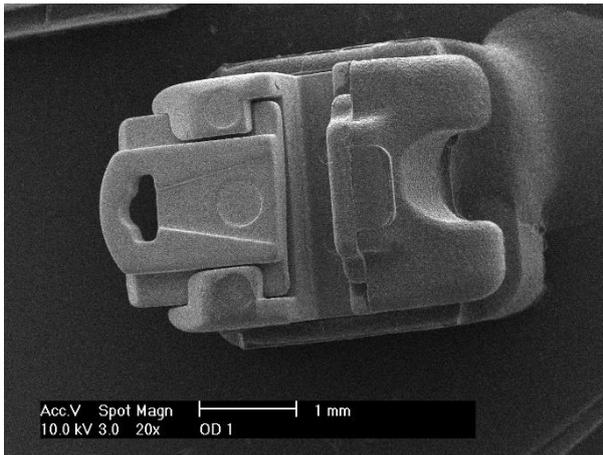


Abb. 41a (oben links), **41b** (oben rechts), **41c** (links): Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Damon 3™-Brackets nach einwöchigem, statischen Immersionstest im Korrosionsmedium Milchsäure bei 20-facher (41a), 500-facher (41b) und 1000-facher (41c) Vergrößerung. Neben leichten Oberflächenrauigkeiten waren keine eindeutigen Korrosionsspuren zu erkennen.

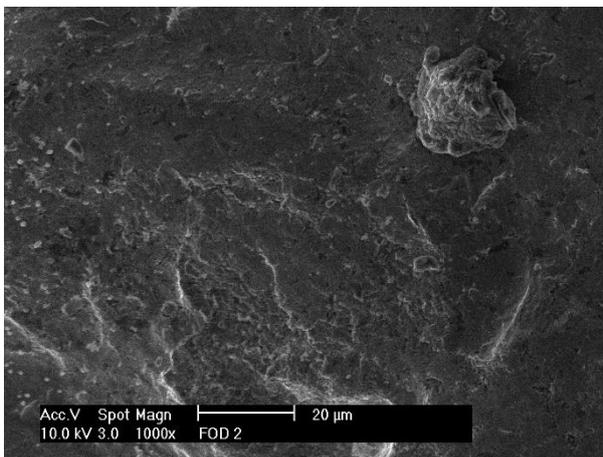
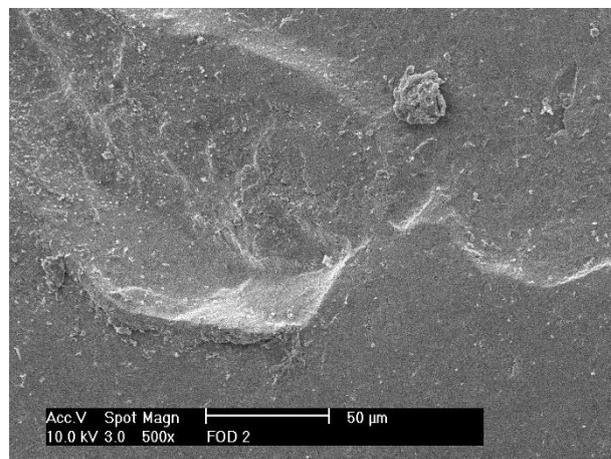
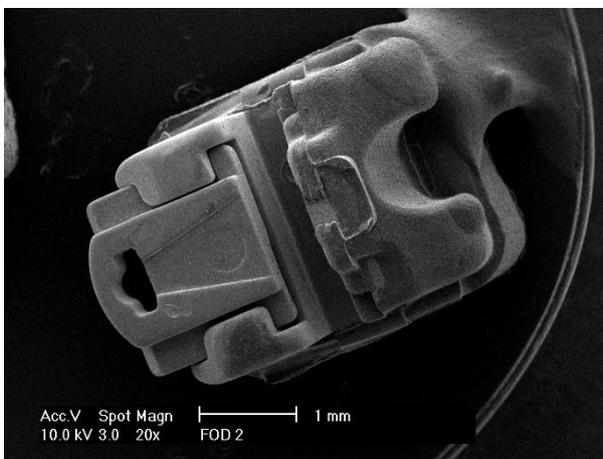


Abb. 42a (oben links), **42b** (oben rechts), **42c** (links): Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Damon 3™-Brackets nach einwöchigem, statischen Immersionstest im Korrosionsmedium Kunstspeichel bei 20-facher (42a), 500-facher (42b) und 1000-facher (42c) Vergrößerung. Es ließen sich keine sichtbaren Korrosionsspuren belegen.

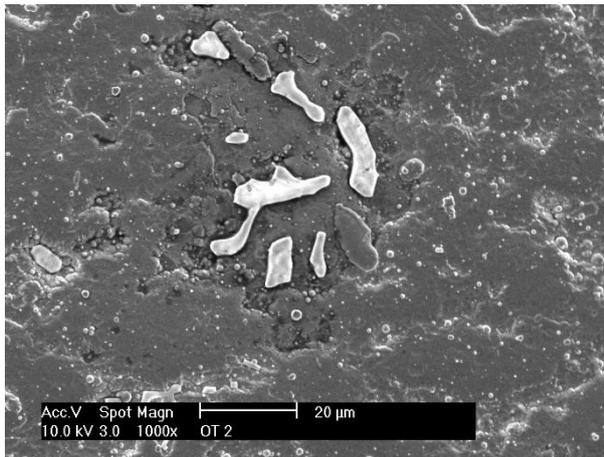
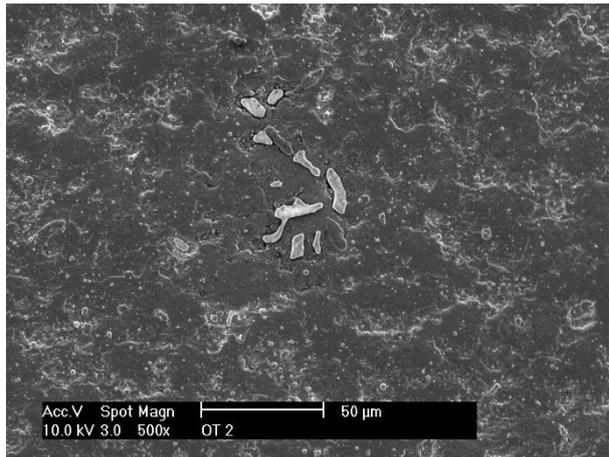
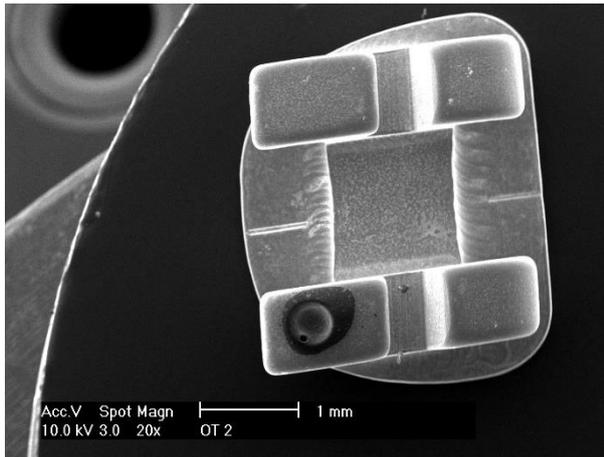


Abb. 43a (oben links), **43b** (oben rechts), **43c** (links): Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Ortho-Titan™-Brackets nach einwöchigem, statischen Immersionstest im Korrosionsmedium Milchsäure bei 20-facher (43a), 500-facher (43b) und 1000-facher (43c) Vergrößerung. Es gab keine optisch feststellbaren Korrosionserscheinungen.

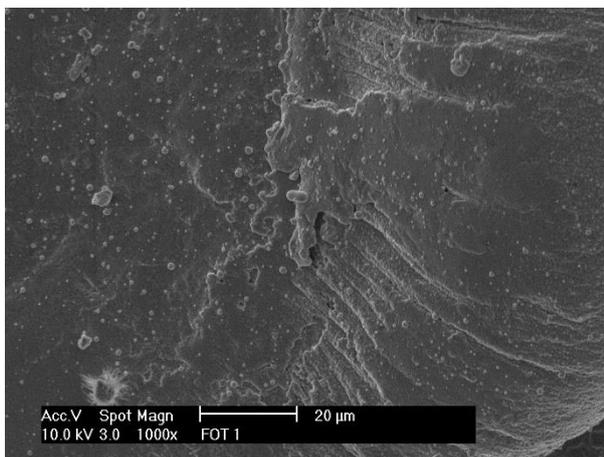
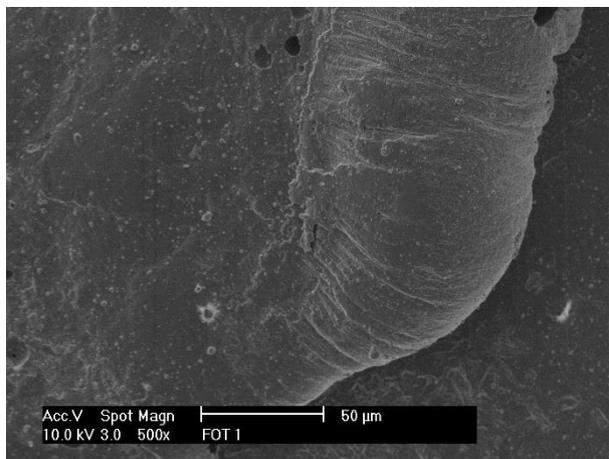
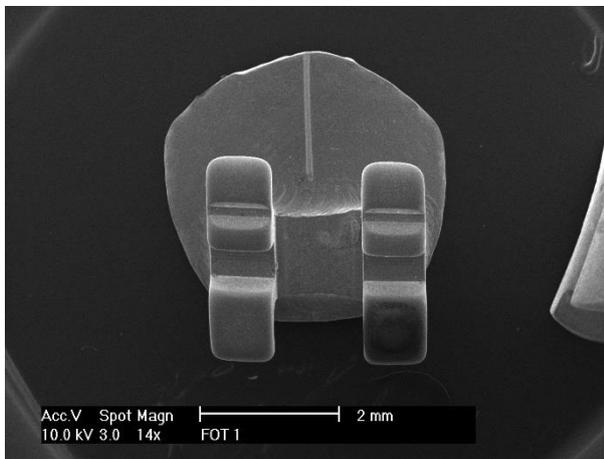


Abb. 44a (oben links), **44b** (oben rechts), **44c** (links): Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Ortho-Titan™-Brackets nach einwöchigem, statischen Immersionstest im Korrosionsmedium Kunstspeichel bei 20-facher (44a), 500-facher (44b) und 1000-facher (44c) Vergrößerung. Auch hier waren anhand der rasterelektronischen Untersuchung keine Korrosionsspuren sichtbar.

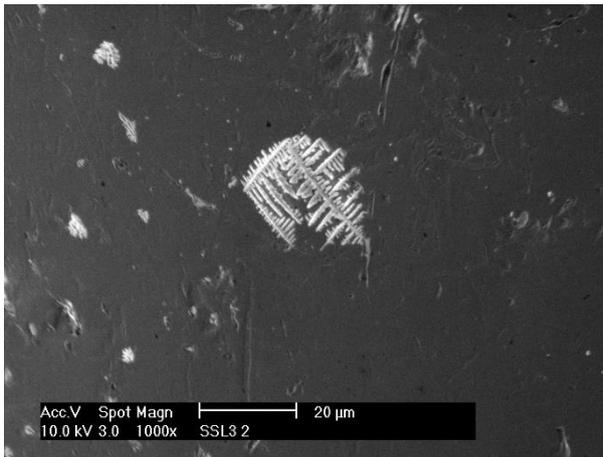
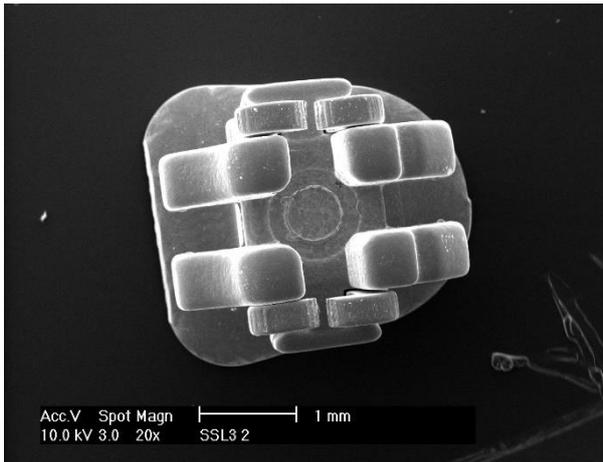


Abb. 45a (oben links), **45b** (oben rechts), **45c** (links): Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Smartclip™ SL3-Brackets nach einwöchigem, statischen Immersionstest im Korrosionsmedium Milchsäure bei 20-facher (45a), 500-facher (45b) und 1000-facher (45c) Vergrößerung. Es zeigten sich vereinzelt Salzkristalle, Korrosionsspuren waren nicht erkennbar.

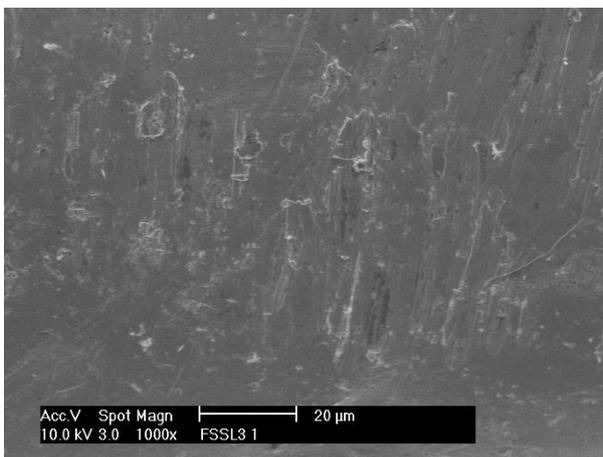
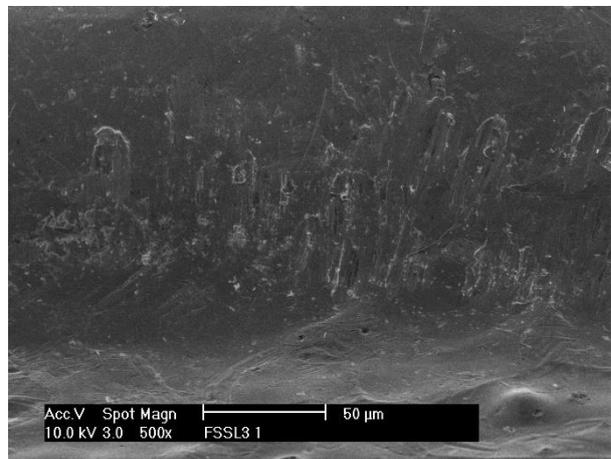
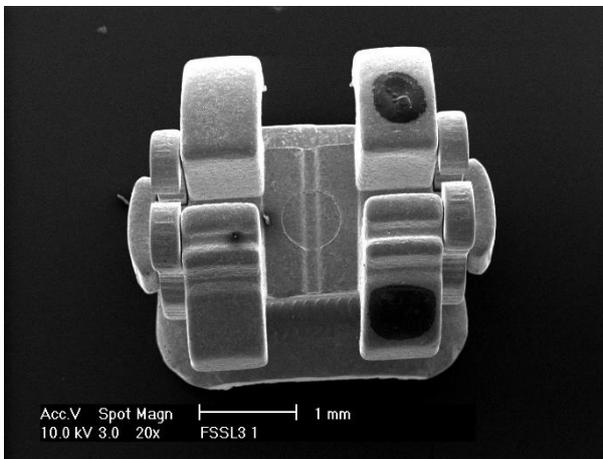


Abb. 46a (oben links), **46b** (oben rechts), **46c** (links): Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Smartclip™ SL3-Brackets nach einwöchigem, statischen Immersionstest im Korrosionsmedium Kunstspeichel bei 20-facher (46a), 500-facher (46b) und 1000-facher (46c) Vergrößerung. Man sieht keine eindeutigen Oberflächenrauigkeiten, damit keine Anzeichen für Korrosion.

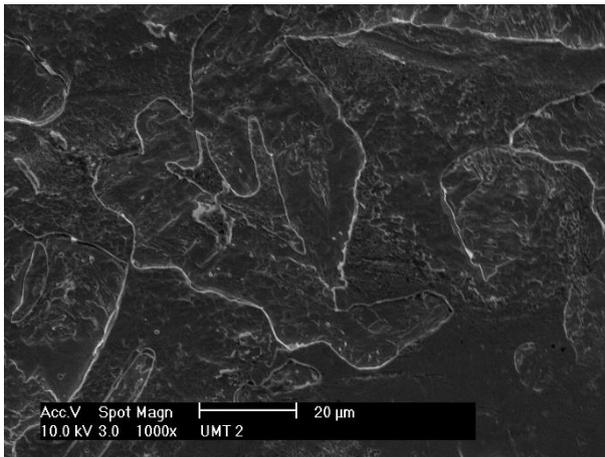
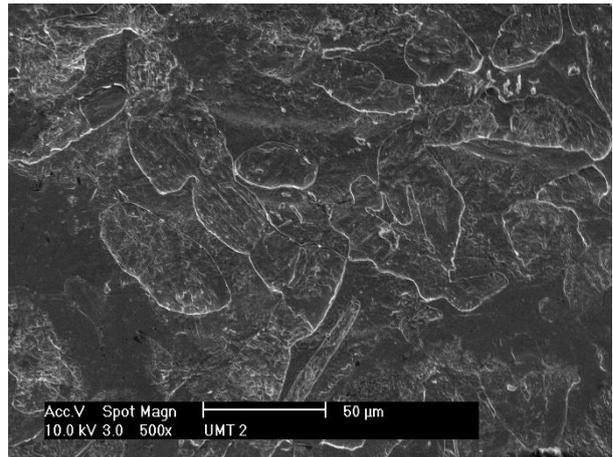
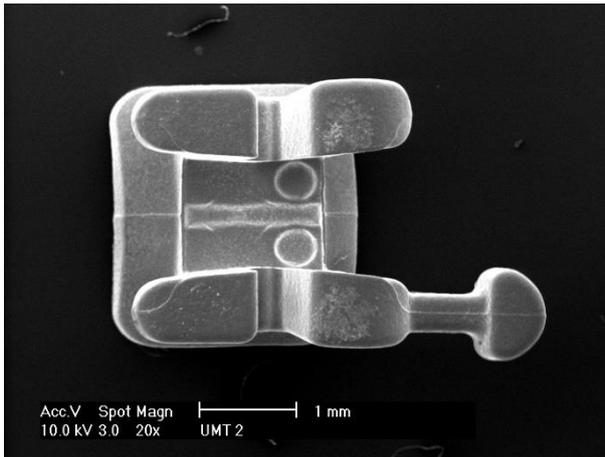


Abb. 47a (oben links), **47b** (oben rechts), **47c** (links): Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Miniature Twin-Brackets nach einwöchigem, statischen Immersionstest im Korrosionsmedium Milchsäure bei 20-facher (47a), 500-facher (47b) und 1000-facher (47c) Vergrößerung. Es gab keine Hinweise für Korrosionserscheinungen.

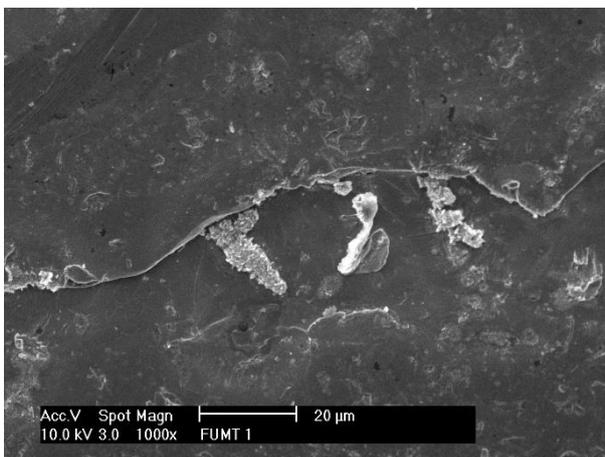
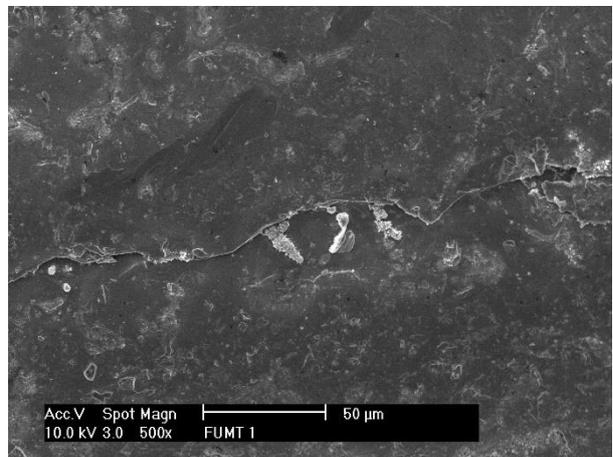
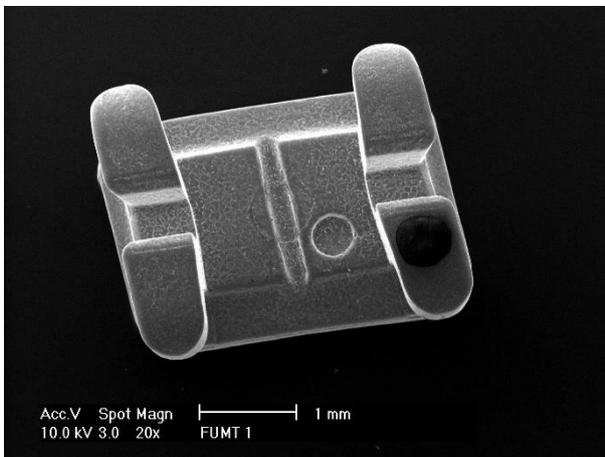


Abb. 48a (oben links), **48b** (oben rechts), **48c** (links): Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Miniature Twin-Brackets nach einwöchigem, statischen Immersionstest im Korrosionsmedium Milchsäure bei 20-facher (48a), 500-facher (48b) und 1000-facher (48c) Vergrößerung. Auch in Kunstspeichel waren keine korrosiven Veränderungen zu beobachten.

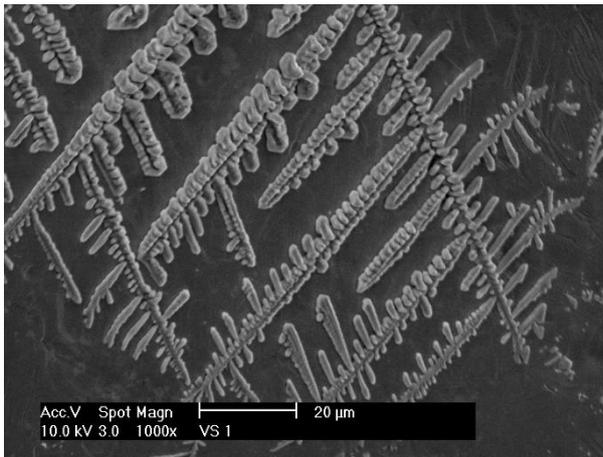
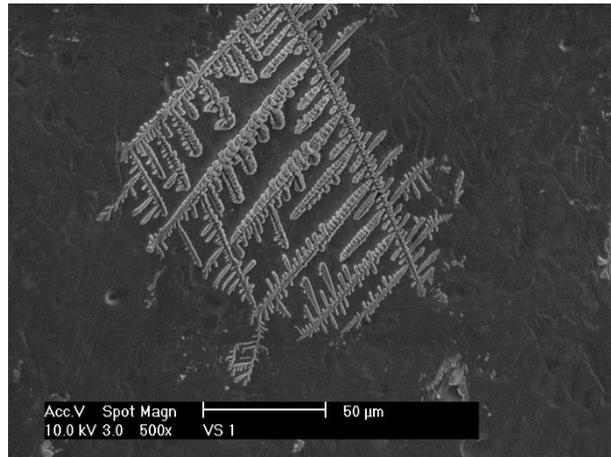
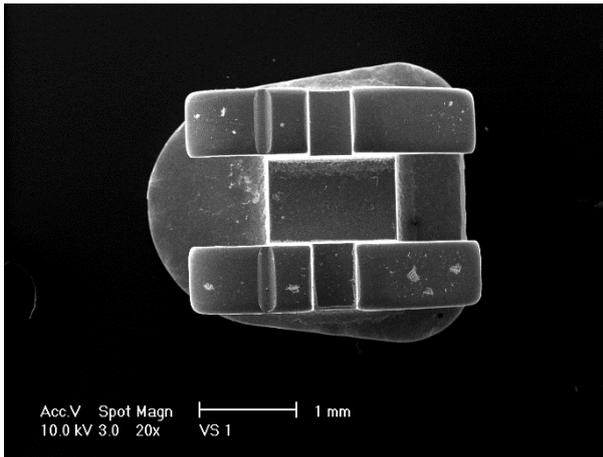


Abb. 49a (oben links), **49b** (oben rechts), **49c** (links): Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Victory Series™-Brackets nach einwöchigem, statischen Immersionstest im Korrosionsmedium Milchsäure bei 20-facher (49a), 500-facher (49b) und 1000-facher (49c) Vergrößerung. An vereinzelt Stellen zeigten sich Ablagerungen von Salzkristallen an der Oberfläche, jedoch keine Anzeichen für Korrosion.

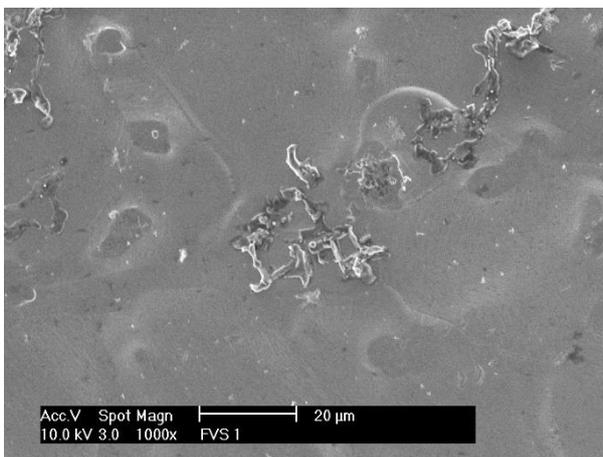
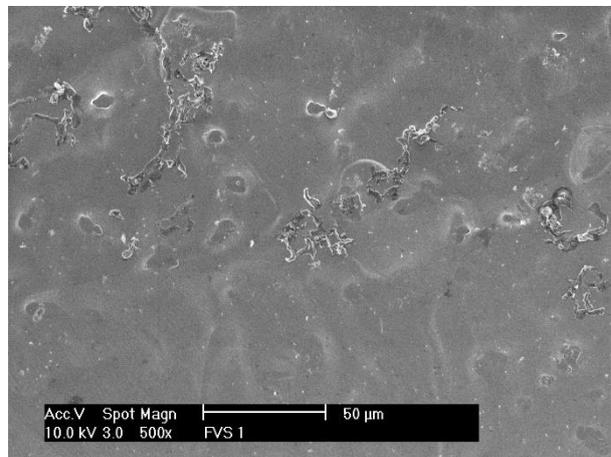
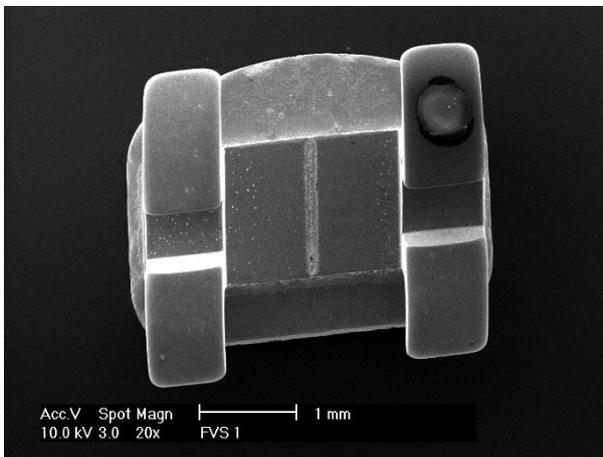


Abb. 50a (oben links), **50b** (oben rechts), **50c** (links): Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Victory Series™-Brackets nach einwöchigem, statischen Immersionstest im Korrosionsmedium Kunstspeichel bei 20-facher (50a), 500-facher (50b) und 1000-facher (50c) Vergrößerung. Es gab keine sichtbaren Anzeichen für korrosive Prozesse an der Bracketoberfläche.

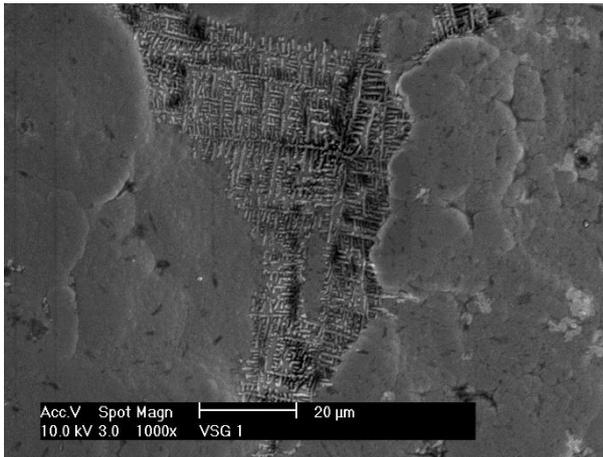
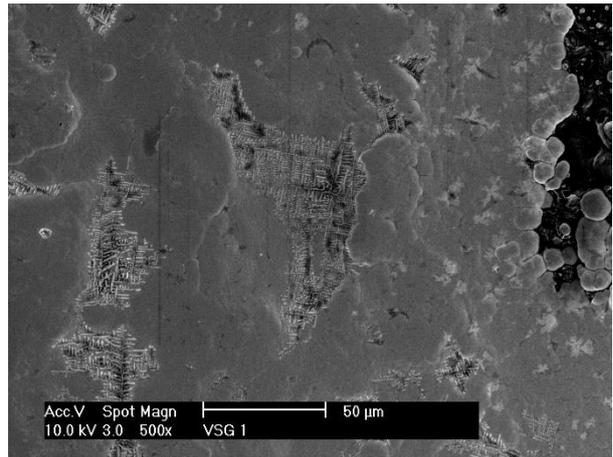
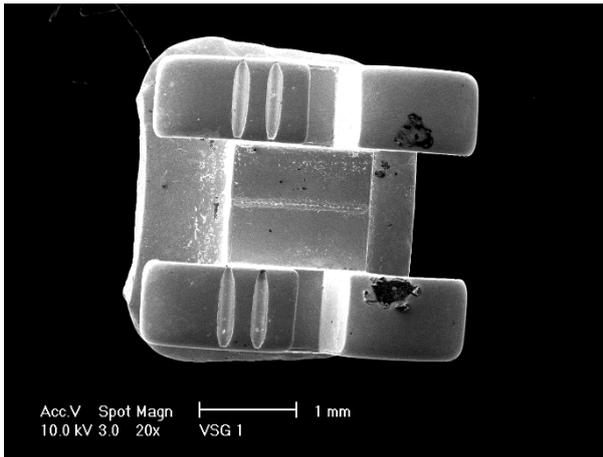


Abb. 51a (oben links), **51b** (oben rechts), **51c** (links): Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Victory Series™-Gold Brackets nach einwöchigem, statischen Immersionstest im Korrosionsmedium Milchsäure bei 20-facher (51a), 500-facher (51b) und 1000-facher (51c) Vergrößerung. Die Oberfläche wirkte unruhig und einzelne Felder mit Salzkristallen waren zu sehen. Es gab keine Anzeichen der Korrosion.

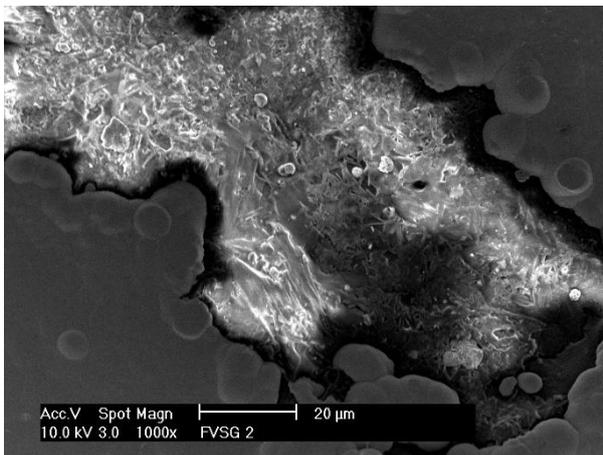
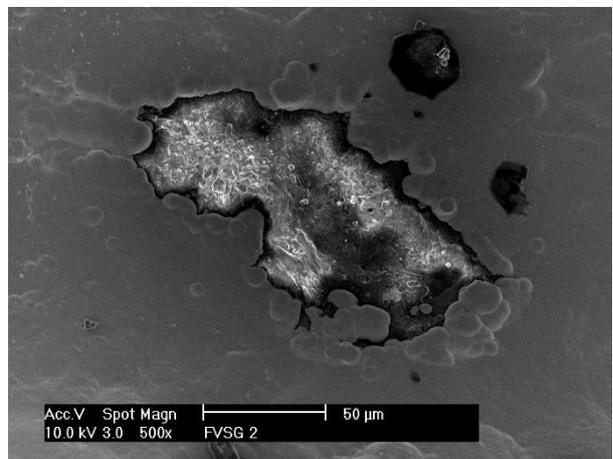
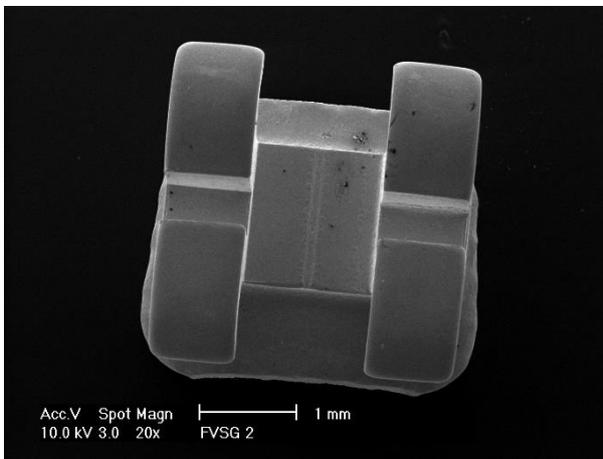


Abb. 52a (oben links), **52b** (oben rechts), **52c** (links): Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Victory Series™-Gold Brackets nach einwöchigem, statischen Immersionstest im Korrosionsmedium Kunstspeichel bei 20-facher (52a), 500-facher (52b) und 1000-facher (52c) Vergrößerung. Die Unebenheiten konnten nicht als Korrosionsspuren gedeutet werden.

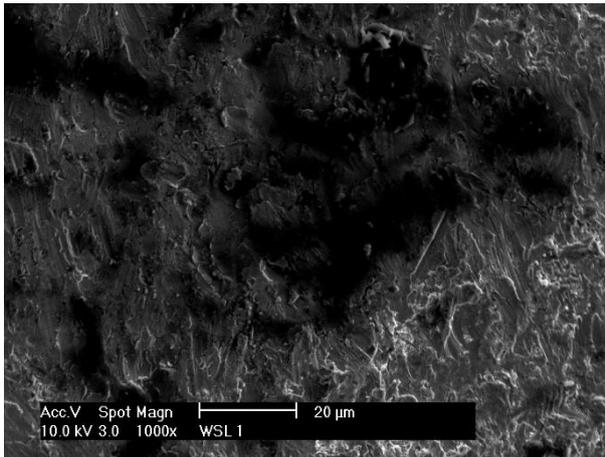
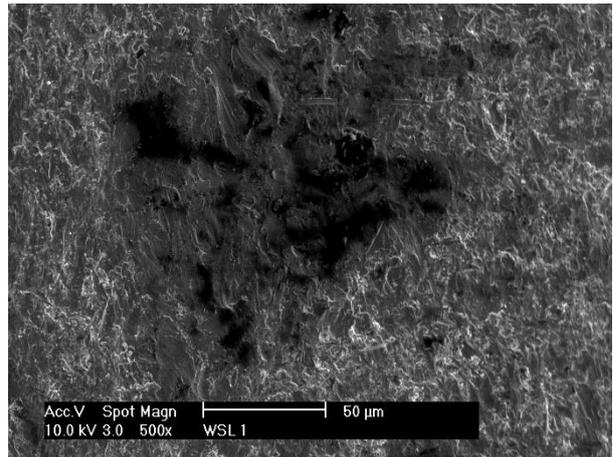
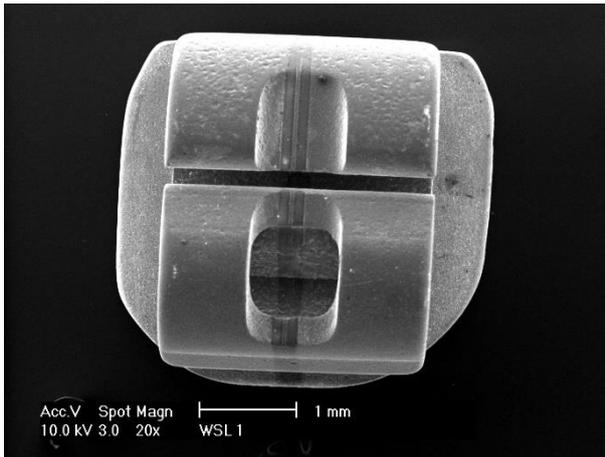


Abb. 53a (oben links), **53b** (oben rechts), **53c** (links): Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Wave SL®-Brackets nach einwöchigem, statischen Immersionstest im Korrosionsmedium Milchsäure bei 20-facher (53a), 500-facher (53b) und 1000-facher (53c) Vergrößerung. Trotz der unebenen Oberfläche waren keine markanten Kennzeichen für korrosive Prozesse ersichtlich.

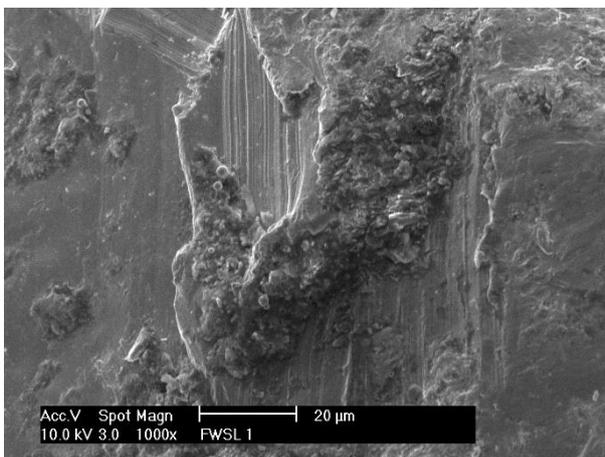
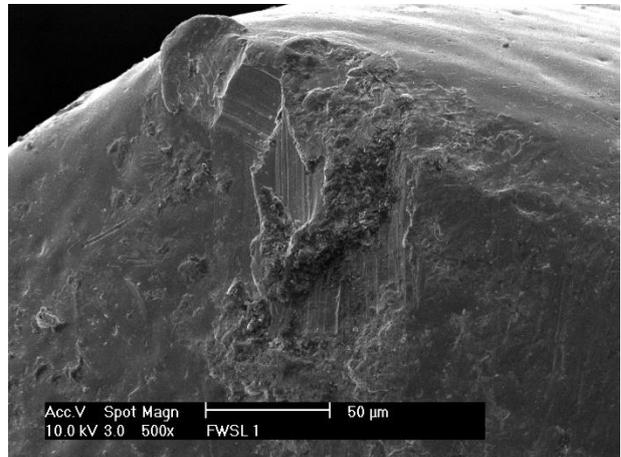
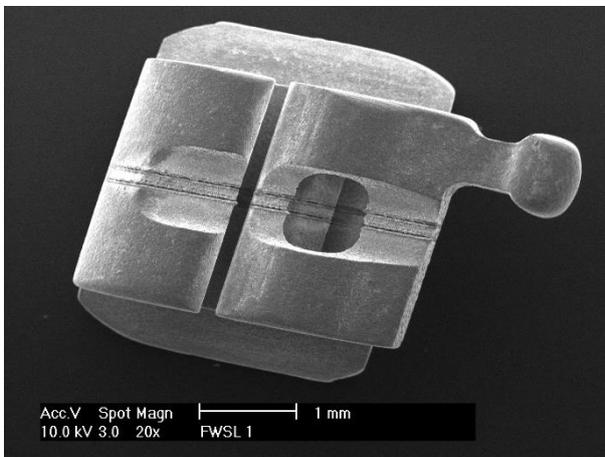


Abb. 54a (oben links), **54b** (oben rechts), **54c** (links): Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Wave SL®-Brackets nach einwöchigem, statischen Immersionstest im Korrosionsmedium Kunstspeichel bei 20-facher (54a), 500-facher (54b) und 1000-facher (54c) Vergrößerung. Es gab keine optischen Anzeichen für Korrosionsvorgänge an der Bracketoberfläche.

5. Diskussion

5.1 Diskussion der Materialauswahl

Sechs der untersuchten Brackets, die der Hersteller 3M Unitek™ und Dentaurem entsprechen den Vorgaben der Materialauswahl des standardisierten Tests zur Evaluation einer neuen Korrosionsnorm für kieferorthopädische Materialien. Insofern lassen sich die Ergebnisse für jedes dieser Brackets mit denen der anderen Testteilnehmer vergleichen. Im Rahmen der Dissertation wurde die Materialauswahl um vier weitere Brackets der Hersteller Ormco™ und dentalline® erweitert. Hierbei wurde darauf geachtet, dass von jedem Hersteller sowohl ein konventionelles, als auch ein selbstligierendes Bracket in die Untersuchungen mit aufgenommen wurde. Somit konnte innerhalb der Arbeit das Korrosionsverhalten von konventionellen und selbstligierenden Brackets desselben Herstellers gegenübergestellt werden.

Um den Vergleich mit anderen In-vivo-Untersuchungen durchführen zu können, wurde neben dem in den Testrichtlinien vorgegebenen Korrosionsmedium Milchsäure das Korrosionsmedium Kunstspeichel ausgewählt. Milchsäure hat mit 2,1 einen aggressiv sauren pH-Wert, der so nicht dauerhaft in der Mundhöhle auftritt. In dem siebentägigen Immersionstest konnte dieses Medium also die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit den anderen Testteilnehmern garantieren, jedoch kein mit der Realität vergleichbares Abbild schaffen. Der nach Fusayama et al. (1963) modifizierte Kunstspeichel kommt dem menschlichen Speichel sehr nahe und diente schon in vielen vergleichbaren Studien als Korrosionsmedium der Wahl (Eschbach, 2009; Kao et al., 2007; Kappert et al., 1988; Kim et al., 2012; Luft et al., 2009; Reimann et al., 2012), auch wenn nicht alle individuellen Parameter des Speichels imitiert werden können. So finden zum Beispiel die Einflüsse des menschlichen Organismus, wie die individuellen Ernährungsgewohnheiten und Mundhygiene, Geschlecht, Alter und Medikamenteneinnahmen, die zu Schwankungen der Speichelzusammensetzung und des Speichel-pH-Werts führen können, keine Berücksichtigung.

5.2 Diskussion der Methode

Nach dem einwöchigen statischen Immersionstest wurden die Korrosionsmedien in einer massenspektrometrischen Analyse im ICP-MS untersucht und anschließend

randomisiert einzelne Brackets ausgewählt, deren Oberfläche im Rasterelektronenmikroskop begutachtet wurde. Alle Werte wurden einer Signifikanzprüfung durch den t-Test unterzogen.

Trotz der Reinigung und Entfettung der Brackets mit Alkohol zeigten die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen teilweise Spuren von Verunreinigungen. Um einen optischen Vergleich der fabrikneuen Brackets mit den nach Versuchsablauf untersuchten Brackets durchzuführen, bietet es sich an, wie beispielsweise bei Eschbach (2009), eine zusätzliche rasterelektronenmikroskopische Oberflächenuntersuchung vor Versuchsbeginn durchzuführen. Alle untersuchten Bracketoberflächen dieser Arbeit zeigten keine Anzeichen für korrosive Prozesse. In Anbetracht der kurzen Versuchslaufzeit deckt sich dieses Bild mit den massenspektrometrischen Analysen, die generell auch nur geringfügige Metallionenabgaben zeigten. Lediglich die Centauri MIM-Brackets fielen durch ungewöhnlich hohe Metallionenabgaben auf, obwohl sich in der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung auch hier keine Korrosionsspuren finden ließen. Ginge man davon aus, dass die Ergebnisse der Ionenanalyse für Centauri MIM der Realität entsprächen, würde dies im Umkehrschluss bedeuten, dass sich diese Brackets durch den Substanzverlust mit der Zeit auflösen. Das ist in der Realität nicht der Fall. Daher wurden die erhöhten Werte für Centauri MIM als Fehlmessung akzeptiert und sind im Diagramm der Übersichtlichkeit halber meist verkürzt dargestellt. Dieser Umstand scheint mit der Zählrate der Kalibrierung des ICP-MS in Zusammenhang zu stehen. Bevor die Messungen der Metallionenabgaben erfolgen, wird das ICP-MS kalibriert, hierbei wird automatisch ein anzunehmender Kalibrierbereich gewählt. Die Werte für Centauri MIM im Medium Milchsäure waren mutmaßlich unerwartet hoch, sprich außerhalb des Kalibrierbereichs, und daher technisch nicht korrekt darzustellen. Werte außerhalb des Kalibrierbereichs haben eine geringe Vorhersagekraft und werden daher in dieser Arbeit nicht berücksichtigt. Eine Nachkalibrierung im Nachhinein war aufgrund des begrenzten Materialbestandes nicht möglich. Zu betonen ist an dieser Stelle, dass für die teilweise erhöhten Werte für Centauri MIM also weder ein Produktfehler noch ein Fehler der Korrosionslösung verantwortlich waren.

Die Signifikanzprüfung wurde von der beschriebenen Nullhypothese ausgehend für jeden Wert einzeln vorgenommen. Eine vergleichende Signifikanzprüfung der Werte untereinander wurde in der DIN/EN/ISO-Norm 10271 (2011) nicht gefordert und erschien aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzungen der getesteten Brackets sowie den oft sehr geringen nachweisbaren Ionenkonzentrationen wenig sinnvoll. Es

zeigte sich, dass die Werte nahe oder sogar unterhalb der Nachweisgrenze, häufig im Medium Kunstspeichel, nicht als signifikant gelten. Das erklärt sich damit, dass es sich um extrem geringfügige Ionenabgaben im Nanogrammbereich handelt. Je näher die Werte an der Nachweisgrenze liegen, desto höher ist im Vergleich auch die Standardabweichung. Der Durchschnittswert ergab sich zudem aus nur drei Einzelmessungen, sodass die statistische Stichprobenanzahl mit sechs recht gering war. Dies entspricht aber den Vorgaben der DIN/EN/ISO-Norm 10271 (2011). Des Weiteren führte der individuelle Rauschfehler des Massenspektrometers dazu, dass auch bei nicht nachweisbaren Messwerten eine Standardabweichung vorliegt. Diese wurde dann in den graphischen Darstellungen nicht weiter berücksichtigt.

Alle in dieser Arbeit angegebenen Werte sind als Durchschnittswerte zu verstehen. Jeder Versuchsansatz bestand zwar aus einem Bracketset à 20 Brackets. Es muss aber berücksichtigt werden, dass die vollständige kieferorthopädische Apparatur im Patientenmund nicht nur aus Brackets, sondern auch aus zusätzlich eingefügten Bändern, Bögen und Ligaturen besteht. Daher sind die Werte dieser Arbeit für sich zu betrachten und dürfen nicht mit den realen Gegebenheiten am Patienten gleichgesetzt werden. Alle Ergebnisse sind umgerechnet auf die tägliche Ionenabgabe in Mikrogramm. Der Testzeitraum betrug eine Woche und genau darin besteht die Schwierigkeit. In der aktuellen DIN/EN/ISO 10271 (2011) ist als neues Prüfverfahren die „statische Eintauchprüfung mit periodischer Analyse“ aufgeführt. Bei der vorliegenden Arbeit gab es nur einen Messzeitpunkt für die Messung der Metallionenabgaben. Mittels des 2011 in die DIN/EN/ISO-Norm 10271 neu aufgenommenen Verfahrens ist es möglich, eine Korrosionsrate über die Zeit verfolgen zu können, indem man mehrere Messzeitpunkte definiert. So kann, wie bei vergleichbaren In-vivo-Studien mit mehreren Probennahmen (Holst et al., 2011; Matos und Macedo, 2008; Sahoo et al., 2011), eine Änderung der Korrosionsrate während des Prüfzeitraums dokumentiert werden. Die Umrechnung der Ergebnisse dieser Arbeit in die Einheit $\mu\text{g}/\text{Tag}$ liefert daher einen durchschnittlich anzunehmenden Richtwert.

5.3 Diskussion der eigenen Ergebnisse im Vergleich zur bestehenden Literatur

Einen ganz aktuellen Bezug zum Thema dieser Arbeit stellt die im November 2018 in der politischen Debatte aufgekommene Frage nach der Sicherheit des deutschen Medizinproduktegesetzes dar. An den sogenannten „Implant Files“ waren etwa 60

Medien, darunter der NDR, WDR und die Süddeutsche Zeitung, beteiligt und forschten nach eigenen Angaben rund eineinhalb Jahre. Der Kernvorwurf lautet: Medizinprodukte seien staatlich nicht genügend kontrolliert und Probleme werden nicht systematisch erfasst (FAZ, 26.11.2018). Das ganze System sei damit manipulierbar, fehlerhaft und verantwortlich für eine Dunkelziffer an Toten. Das Bundesinstitut für Arzneimittel und Medizinprodukte (BfArM) veröffentlichte im Jahre 2016 die Angabe von 12.000 gemeldeten Todesfällen, Verletzungen oder Problemen mit Medizinprodukten. Das Bundesinstitut definiert Medizinprodukte als „Produkte mit medizinischer Zweckbestimmung, die vom Hersteller für die Anwendung beim Menschen bestimmt sind“ (BfArM, 2018). Die Debatte bezieht sich vorwiegend auf medizinische Implantate für Brust oder Hüfte, zu den Medizinprodukten zählen aber laut Medizinproduktgesetz auch Katheter, Infusionen, Herzschrittmacher oder eben auch Dentalprodukte. Die Aufgabe des BfArM besteht in der Bewertung sogenannter Vorkommismeldungen und deren anschließender Risikobewertung sowie der Überwachung der Einhaltung der Medizinproduktsicherheitsverordnung und der klinischen Prüfung von Medizinprodukten. Bundesgesundheitsminister Spahn (CDU) reagierte auf die Vorwürfe mit der Ankündigung, er wolle künftig für mehr Transparenz bei Medizinprodukten sorgen und eine industrieunabhängige Stelle aufbauen, bei der jedes neu eingesetzte Implantat systematisch registriert werde. Im zahnmedizinischen Bereich nahm die Deutsche Gesellschaft für Implantologie (DGI) anlässlich ihres 32. Kongresses Bezug auf die Debatte und empfahl ihren Patienten nur Implantate, deren Langzeiterfolg wissenschaftlich dokumentiert und in unabhängigen, klinischen Studien belegt wurde (DGI, 2018). Auch in der Kieferorthopädie besteht bislang keine offizielle Richtlinie, die Grenzwerte für die Metallionenabgaben festlegt. Dies stellten auch Kim et al. (2012) fest und sahen dies als Anlass zu Untersuchungen über die physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften von kieferorthopädischen Brackets. Aktuell kann man also auch im Bereich Kieferorthopädie nur raten, auf Produkte zurückzugreifen, deren Einflüsse auf den menschlichen Organismus weitestgehend durch wissenschaftliche Studien belegt und als unbedenklich eingestuft sind.

Vergleiche zwischen MIM-Brackets und konventionellen Brackets scheinen ein kontroverses Thema zu sein. Nayak et al. (2015a) verglichen mithilfe eines Potentiostaten das Korrosionsverhalten von konventionellen Brackets aus rostfreiem Stahl und MIM-Brackets in Kombination mit verschiedenen Bögen. Es wurde gezeigt, dass Bracket-Bogen-Verbindungen mit MIM-Brackets gegenüber denen mit konventionellen Brackets

ein erhöhtes Korrosionspotenzial aufweisen. Nayak et al. (2015a) unterstützten also den Eindruck der vorliegenden Arbeit. In einer Studie von Siargos et al. (2007) wurden NiTi- und Kupfer-NiTi-Drähte sowohl mit MIM-Brackets als auch mit konventionellen Brackets kombiniert und das Korrosionsverhalten quantitativ wie optisch untersucht. Im Ergebnis wird MIM-Brackets und konventionellen Brackets ein annähernd ähnliches Korrosionsverhalten zugestanden. Einen ähnlichen Versuchsaufbau nutzten auch Varma et al. (2013). Es ergab sich hier, dass MIM-Brackets in Verbindung mit Kupfer-NiTi-Drähten korrosionsstabiler sind als die konventionellen Brackets. In Bezug auf NiTi-Drähte wird beiden Brackets wiederum ein ähnliches Korrosionsverhalten zugeschrieben.

Eine direkte Gegenüberstellung bezüglich des Korrosionsverhaltens von selbstligierenden und konventionellen Brackets nahmen Sahoo et al. (2011) und Maia et al. (2014) vor. Sahoo et al. (2013) kommen in ihrer In-vivo-Studie zu dem Schluss, dass selbstligierende Brackets tendenziell mehr Nickel, aber weniger Chrom als konventionelle Brackets abgeben, generell aber beide Bracket-Typen einen unerheblichen Einfluss auf die Ionenkonzentration im Patientenspeichel ausüben. Maia et al. (2014) bestätigten mittels eines dreiwöchigen, statischen Immersionstests die Hypothese, dass sich der Alterungsprozess von selbstligierenden Brackets nicht von dem der konventionellen Brackets desselben Herstellers unterscheidet. Lee et al. (2010) verglichen durch mikroskopische Analysen die korrosiven Oberflächenveränderungen in vivo und in vitro von konventionellen Brackets aus rostfreiem Stahl und Keramik sowie von selbstligierenden Brackets aus rostfreiem Stahl und Keramik. In vitro zeigte sich, dass das konventionelle Keramikbracket die raueste und das selbstligierende Bracket aus rostfreiem Stahl die glatteste Oberfläche aufweist. Die Untersuchungen im Anschluss an die zweijährige In-vivo-Studie ergaben, dass die stärkste Zunahme an Oberflächenrauigkeiten im Vergleich zur individuellen Ausgangssituation beim selbstligierenden Bracket aus rostfreiem Stahl zu finden ist.

Der Arbeit von Luft et al. (2009) sind im Ergebnis keine eindeutigen Unterschiede im Korrosionsverhalten selbstligierender und konventioneller Brackets zu entnehmen. In einem elektrochemischen und einem statischen Immersionstest wurden neun Brackets in Bezug auf ihre Korrosionsstabilität und ihre Nickelionenabgabe analysiert, darunter sieben selbstligierende und zwei konventionelle Brackets. Mit 1,82 µg/Tag pro Bracket zeigte das konventionelle Discovery® zwar die höchste Nickelionenabgabe, an zweiter Position folgte aber das selbstligierende Damon® 2. Das konventionelle Bracket

Ultratrimm® ordnete sich mit einer Nickelionenabgabe von 0,98 µg/Tag pro Bracket im Mittelfeld ein. Demnach ist auch anhand dieser Studie, selbst wenn die Motivation kein Vergleich konventioneller und selbstligierender Brackets war, kein klarer Unterschied zwischen beiden Bracket-Typen festzustellen. Für beide Bracket-Typen gilt aber die Schlussfolgerung, dass die Nickelionenabgabe unterhalb der mit der täglichen Nahrung aufgenommenen Werte liegt.

5.4 Eigene Ergebnisse im Vergleich zu denen weiterer Teilnehmer am ISO-Ringversuch

An dem von der ISO ausgeschriebenen Ringversuch zur Korrosionsevaluation kieferorthopädischer Produkte per ISO 10271 150225 vom 25.02.2015 haben sechs internationale Institute teilgenommen. Teilnehmer waren das „Nordic Institute of Dental Materials“ NIOM (Oslo, Norwegen), das „Yonsei Univ. College of Dentistry“ (Seoul, Korea), die „Universität Bonn“ (Bonn, Deutschland), die „American Dental Association“ ADA (Chicago, USA), das „Zentrum für Zahnmedizin, Kieferorthopädie, Orthodontie und Kinderzahnmedizin“ der Charité (Berlin, Deutschland) und die „Universität Peking“ (Peking, China). In der Zusammenfassung der Testergebnisse vom 04.04.2016 sind von jedem Versuchsteilnehmer alle Einzelwerte mit Standardabweichung für die Messungen der verschiedenen Elemente veröffentlicht. Der Übersichtlichkeit halber sind in Tabelle 29 die durchschnittlichen Gesamtionenabgaben aller Teilnehmer pro Bracket dargestellt, da die unterschiedlichen Institute jeweils verschiedene Elemente analysiert haben, wird der Vergleich so vereinfacht. Die Angaben der Universität Bonn entsprechen den Werten aus Tabelle 26 und wurden von der Einheit µg/Tag/Bracket-set auf die Einheit µg/7days/Bracket umgerechnet um den Vergleich mit den anderen Testteilnehmern zu ermöglichen.

Tab. 29: Zusammenfassung der Ergebnisse aller Ringversuchsteilnehmer. Aufgeführt sind die getesteten Brackets und die Testergebnisse der sechs Versuchsteilnehmer als Durchschnittswert der Gesamtionenabgabe pro Bracket in der Einheit µg/7 days.

Bracket	NIOM	Yonsei Univ.	Univ. Bonn	ADA	Charité	Peking Univ.
Victory Series™	3,38	1,39	85,4	1,87	375,19	2,42
Victory Series™ Gold	95,32	102,81	1568	74,82	108,04	125,78
SmartClip™ SL3	2,38	0,19	49,70	3,28	15,01	2,50
Miniature Twin	23,78	12,16	493,15	19,93	66,92	24,73
Discovery® smart SL	16,8	20,04	541,8	7,28	65,64	8,83
Discovery® smart	1,41	0,28	91,7	0,59	5,73	2,75

Die Ergebnisse für Victory Series™ sahen bei den meisten Versuchsteilnehmern recht einheitlich aus. So maß die Yonsei Universität mit 1,39 µg/7days die geringste und die Universität Bonn mit 85,4 µg/7days die höchste durchschnittliche Gesamtionenabgabe für Victory Series™. Die Charité überstieg diese Tendenz um ein Vielfaches mit einem Wert von 375,19 µg/7days. Die Gesamtionenabgabe für Victory Series™ Gold fiel dagegen durchschnittlich höher aus. Der von der Universität Bonn gemessene Wert (1568 µg/7days) lag hier auffallend oberhalb der durchschnittlichen Tendenz der übrigen Teilnehmer. Die Tendenz belief sich auf Werte zwischen 74,82 µg/7days, von ADA gemessen, und 125,78 µg/7days, von der Peking University gemessen. Die Universität Bonn lieferte auch für SmartClip™ SL3 einen im Vergleich abweichend hohen Wert (49,7 µg/7days), neben der Charité (15,01 µg/7days). Die Yonsei Universität lieferte mit 0,19 µg/7days den geringsten und ADA mit 3,28 µg/7days den höchsten Wert der Reihe. Bei den Messungen für Miniature Twin divergierten die Ergebnisse aller Versuchsteilnehmer. Den niedrigsten Wert gab mit 12,16 µg/7days die Yonsei Universität an, den deutlich höchsten Wert wieder die Universität Bonn mit 493,15 µg/7days. Die ADA lieferte mit 19,39 µg/7days den nächst höheren Wert. NIOM (23,78 µg/7days) und die Universität Peking (24,73 µg/7days) entsprachen sich wieder. Die Charité maß mit 66,92 µg/7days den zweithöchsten Wert für Miniature Twin. Bei Discovery® smart SL sah das Bild ähnlich uneinheitlich aus, es war kein klarer Trend auszumachen. Auch hier war der Wert der Bonner Universität (541,8 µg/7days) der deutlich höchste, gefolgt von dem Wert der Charité (65,64 µg/7days). ADA (7,28 µg/7days) und die Universität Peking (8,83 µg/7days) lieferten ähnliche Werte, demgegenüber lieferten NIOM (16,8 µg/7days) und die Yonsei Universität (20,04 µg/7days) Werte im ähnlichen Bereich. Discovery® smart zeigte wieder ein eher einheitliches Ergebnis bei den meisten Teilnehmern, die Werte der Charité (5,73 µg/7days) und Universität Bonn (91,7 µg/7days) herausgenommen. Der von der Yonsei-Universität gemessene, kleinste Wert lag bei 0,28 µg/7days. Nach ADA (0,59 µg/7days) und NIOM (1,41 µg/7days) lieferte die Universität Peking mit 2,75 µg/7days den nächst höchsten Wert der Reihe.

Es zeigte sich, dass die Universität Bonn ausnahmslos die höchsten Messwerte der Vergleichsreihe lieferte. Sofern ein einheitlicher Trend erkennbar war, lagen die Messwerte der Universität Bonn sowie die der Charité oberhalb dieses Trends.

Anzumerken ist, dass sich die Gesamtionenabgaben der verschiedenen Institute aus unterschiedlichen Anzahlen an gemessenen Elementen zusammensetzten, da es

keine festen Vorgaben gab. So setzte die Universität Bonn die durchschnittliche Gesamtionenabgabe aus Einzelmessungen an elf verschiedenen Elementen zusammen, wohingegen NIOM ihre Werte aus 35 verschiedenen Elementen errechnete. Die Charité und die Universität Peking analysierten jeweils zehn verschiedene Elemente, die Yonsei Universität 16 und die ADA 17. Aufgrund der fehlenden Vorgaben sind die von den Instituten ausgewählten Ionenkonzentrationen, die in die Gesamtionenabgabe mit einberechnet wurden, jedoch unbekannt.

5.5 Klinische Schlussfolgerung

Generell kann man aus den Ergebnissen der Untersuchungen schlussfolgern, dass alle getesteten Bracketsysteme bezüglich ihres Korrosionsverhaltens für den klinischen Einsatz geeignet sind. Am Beispiel von vier ausgewählten Elementen zeigt sich: Die Werte der Versuchsreihe in Kunstspeichel, die vergleichbar mit der Situation einer kieferorthopädischen Apparatur in situ sind, liegen weit unter den von Wataha und Schmalz (2004) kalkulierten Mengen von Chrom, Eisen, Nickel und Kobalt, die täglich mit der Nahrung aufgenommen werden (Tabelle 30). Die Metallionenabgaben von kieferorthopädischen Brackets können also als unbedenklich gewertet werden. Die rasterelektronischen Untersuchungen, bei denen keine Anzeichen für Korrosion ermittelt werden konnten, unterstützen diese Annahme.

Tab. 30: Gegenüberstellung der täglich mit der Nahrung aufgenommenen Ionenmengen und den in dieser Arbeit ermittelten Ionenabgaben.

Element	Tägliche, mit der Nahrung aufgenommene Ionenmengen in $\mu\text{g/l}$ (Wataha und Schmalz, 2004)	Bracket mit der höchsten durchschnittlichen Ionenabgabe ($\mu\text{g/Tag}$) im Medium Milchsäure	Bracket mit der höchsten durchschnittlichen Ionenabgabe ($\mu\text{g/Tag}$) im Medium Kunstspeichel
Chrom	240	Victory Series™ Gold - 734	Smartclip™ SL3 - 0,11
Eisen	23250	Victory Series™ Gold - 3249	Discovery smart® - 0,012
Nickel	400	Victory Series™ Gold - 272	Damon 3™ - 12,31
Kobalt	240	Victory Series™ Gold - 6,63	Victory Series™ Gold - 1,19

6. Zusammenfassung

Bei der kieferorthopädischen Behandlung kann auf eine Vielzahl verschiedener Bracketsysteme mit unterschiedlichen Legierungsbestandteilen zurückgegriffen werden. Einen standardisierten Grenzwert für Metallionenabgaben bei korrosiven Prozessen kieferorthopädischer Produkte gibt es bislang nicht. Darum sollte in dieser Arbeit das Korrosionsverhalten kieferorthopädischer Brackets anhand eines ISO-Normenentwurfs untersucht werden und die sich ergebenden Unterschiede zwischen Brackets verschiedener Hersteller sowie zwischen konventionellen und selbstligierenden Brackets analysiert werden. Untersucht wurde außerdem welchen Einfluss das Korrosionsmedium hat und ob Unterschiede in der Korrosionsanfälligkeit verschiedener Elemente bestehen.

In dieser Arbeit wurden zehn verschiedene Brackets der Firmen 3M Unitek™ (Victory Series™, Victory Series™ Gold, SmartClip™ SL3, Miniature Twin), Dentaurum (Discovery® smart SL, Discovery® smart), Ormco™ (Damon 3™, Ortho-Titan™) und dentalline® (Wave SL®, Centauri MIM) untersucht. Sechs der getesteten Bracketsysteme waren konventionell und vier selbstligierend. Als Korrosionsmedien wurden Milchsäure und modifizierter Kunstspeichel gewählt. Der Versuchsaufbau entsprach den Richtlinien des ISO-Normenentwurfs zur Korrosionsevaluation kieferorthopädischer Produkte. Nach Ablauf eines einwöchigen, statischen Immersionstest bei 37°C in vitro wurden Proben der beiden verschiedenen Korrosionsmedien massenspektrometrisch im ICP-MS analysiert. Berücksichtigt wurden die Elemente Silizium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Cadmium, Gold, Blei und Kupfer. Zusätzlich wurde die Gesamtionenabgabe ermittelt. Außerdem wurde die Bracketoberfläche randomisiert ausgewählter Brackets auf oberflächliche Korrosionsspuren hin rasterelektronenmikroskopisch untersucht.

Bei keinem der untersuchten Brackets waren Anzeichen für Korrosion zu erkennen. Aus der massenspektrometrischen Analyse ergab sich im Vergleich zwischen konventionellen und selbstligierenden Brackets eines Herstellers kein klarer Trend. So lieferten bei den Herstellern 3M Unitek™ und dentalline® die konventionellen Brackets (Victory Series™ Gold (4481 µg/Tag), Centauri MIM (18972 µg/Tag)) höhere Metallionenabgaben im Medium Milchsäure als die jeweiligen selbstligierenden Brackets (Smartclip™ SL3 (142 µg/Tag), Wave SL® (436 µg/Tag)). Bei den Herstellern Dentaurum und

Ormco™ hingegen zeigte im Medium Milchsäure jeweils das selbstligierende Bracket (Discovery® smart SL mit 1548 µg/Tag und Damon 3™ mit 1854 µg/Tag) eine durchschnittlich höhere Gesamtionenabgabe als das entsprechende konventionelle Bracket (Discovery® smart (262 µg/Tag), Ortho-Titan™ (8 µg/Tag)). Es lässt sich generell festhalten, dass die Prüfkörper im Medium Milchsäure deutlich korrosionsanfälliger waren als im modifizierten Kunstspeichel. Das Element Eisen löste sich im Korrosionsmedium Milchsäure am stärksten ab (Victory Series™ Gold 3249 µg/Tag). Nachfolgend in diesem Korrosionsmedium reihten sich die Elemente Silizium (Discovery® smart SL 1159 µg/Tag), Chrom (Victory Series™ Gold 734 µg/Tag) und an vierter Position das Element Nickel (Victory Series™ Gold 272 µg/Tag) ein. Im Korrosionsmedium Kunstspeichel war die höchste Ionenabgabe beim Element Silizium zu finden (Miniature Twin 49 µg/Tag). Darauf folgte das Element Nickel mit einem Wert von 12,31 µg/Tag für Damon 3™. Nichtsdestotrotz überstiegen die Metallionenabgaben im Medium Kunstspeichel, die vergleichbar sind mit den In-vivo-Verhältnissen, nicht die Werte, die mit der täglichen Nahrung aufgenommen werden. Daher sind die untersuchten Brackets für den klinischen Gebrauch als unbedenklich einzustufen.

7. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung der elektrochemischen Zelle	17
Abbildung 2: Konventionelle Multibandapparatur mit Gummiligaturen	21
Abbildung 3: Konventionelle Multibandapparatur mit Drahtligaturen	21
Abbildung 4: Selbstligierendes Bracket des Damon [®] -Systems	22
Abbildung 5: Selbstligierendes Bracket SmartClip [™] SL3	22
Abbildung 6: Darstellung des Versuchsaufbaus des statischen Immersionstests	27
Abbildung 7: Grundschemata eines Massenspektrometers	29
Abbildung 8: Schematische Darstellung eines Massenspektrometers mit induktiv gekoppeltem Plasma.	31
Abbildung 9: Das Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (X Series II [™] , Thermo Fisher Scientific)	32
Abbildung 10: Das Rasterelektronenmikroskop (Philips XL 30)	34
Abbildung 11: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Chromionenabgabe im Korrosionsmedium Milchsäure	37
Abbildung 12: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Chromionenabgabe im Korrosionsmedium Kunstspeichel	38
Abbildung 13: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Siliziumionenabgabe im Korrosionsmedium Milchsäure	39
Abbildung 14: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Siliziumionenabgabe im Korrosionsmedium Kunstspeichel	40
Abbildung 15: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Manganionenabgabe im Korrosionsmedium Milchsäure	42
Abbildung 16: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Manganionenabgabe im Korrosionsmedium Kunstspeichel	43

Abbildung 17: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Eisenionenabgabe im Korrosionsmedium Milchsäure	44
Abbildung 18: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Eisenionenabgabe im Korrosionsmedium Kunstspeichel	45
Abbildung 19: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Kobaltionenabgabe im Korrosionsmedium Milchsäure	47
Abbildung 20: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Kobaltionenabgabe im Korrosionsmedium Kunstspeichel	48
Abbildung 21: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Nickelionenabgabe im Korrosionsmedium Milchsäure	49
Abbildung 22: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Nickelionenabgabe im Korrosionsmedium Kunstspeichel	50
Abbildung 23: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Molybdänionenabgabe im Korrosionsmedium Milchsäure	52
Abbildung 24: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Molybdänionenabgabe im Korrosionsmedium Kunstspeichel	53
Abbildung 25: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Cadmiumionenabgabe im Korrosionsmedium Milchsäure	54
Abbildung 26: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Cadmiumionenabgabe im Korrosionsmedium Kunstspeichel	55
Abbildung 27: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Goldionenabgabe im Korrosionsmedium Milchsäure	56
Abbildung 28: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Goldionenabgabe im Korrosionsmedium Kunstspeichel	57
Abbildung 29: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Bleiionenabgabe im Korrosionsmedium Milchsäure	58
Abbildung 30: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Bleiionenabgabe im Korrosionsmedium Kunstspeichel	59

Abbildung 31: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Kupferionenabgabe im Korrosionsmedium Milchsäure	61
Abbildung 32: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Kupferionenabgabe im Korrosionsmedium Kunstspeichel	62
Abbildung 33: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Gesamtionenabgabe im Korrosionsmedium Milchsäure	63
Abbildung 34: Graphische Darstellung der durchschnittlichen Gesamtionenabgabe im Korrosionsmedium Kunstspeichel	64
Abbildung 35a, 35b, 35c: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Centauri MIM Brackets nach einwöchigem, statischen Immersionstest im Korrosionsmedium Milchsäure bei 20-facher, 500-facher und 1000-facher Vergrößerung	67
Abbildung 36a, 36b, 36c: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Centauri MIM Brackets nach einwöchigem, statischen Immersionstest im Korrosionsmedium Kunstspeichel bei 20-facher, 500-facher und 1000-facher Vergrößerung	67
Abbildung 37a, 37b, 37c: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Discovery® smart Brackets nach einwöchigem, statischen Immersionstest im Korrosionsmedium Milchsäure bei 20-facher 500-facher und 1000-facher Vergrößerung	68
Abbildung 38a, 38b, 38c: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Discovery® smart Brackets nach einwöchigem, statischen Immersionstest im Korrosionsmedium Kunstspeichel bei 20-facher 500-facher und 1000-facher Vergrößerung	68
Abbildung 39a, 39b, 39c: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Discovery® smart SL Brackets nach einwöchigem, statischen Immersionstest im Korrosionsmedium Milchsäure bei 20-facher 500-facher und 1000-facher Vergrößerung	69

- Abbildung 40a, 40b, 40c:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Discovery® smart SL Brackets nach einwöchigem, statischen Immersionstest im Korrosionsmedium Kunstspeichel bei 20-facher 500-facher und 1000-facher Vergrößerung 69
- Abbildung 41a, 41b, 41c:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Damon 3™ Brackets nach einwöchigem, statischen Immersionstest im Korrosionsmedium Milchsäure bei 20-facher 500-facher und 1000-facher Vergrößerung 70
- Abbildung 42a, 42b, 42c:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Damon 3™ Brackets nach einwöchigem, statischen Immersionstest im Korrosionsmedium Kunstspeichel bei 20-facher 500-facher und 1000-facher Vergrößerung 70
- Abbildung 43a, 43b, 43c:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Ortho-Titan™ Brackets nach einwöchigem, statischen Immersionstest im Korrosionsmedium Milchsäure bei 20-facher 500-facher und 1000-facher Vergrößerung 71
- Abbildung 44a, 44b, 44c:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Ortho-Titan™ Brackets nach einwöchigem, statischen Immersionstest im Korrosionsmedium Kunstspeichel bei 20-facher 500-facher und 1000-facher Vergrößerung 71
- Abbildung 45a, 45b, 45c:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Smartclip™ SL3 Brackets nach einwöchigem, statischen Immersionstest im Korrosionsmedium Milchsäure bei 20-facher 500-facher und 1000-facher Vergrößerung 72
- Abbildung 46a, 46b, 46c:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Smartclip™ SL3 Brackets nach einwöchigem, statischen Immersionstest im Korrosionsmedium Kunstspeichel bei 20-facher 500-facher und 1000-facher Vergrößerung 72

- Abbildung 47a, 47b, 47c:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen 73
des Miniature Twin Brackets nach einwöchigem, statischen
Immersionstest im Korrosionsmedium Milchsäure bei 20-
facher 500-facher und 1000-facher Vergrößerung
- Abbildung 48a, 48b, 48c:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen 73
des Miniature Twin Brackets nach einwöchigem, statischen
Immersionstest im Korrosionsmedium Kunstspeichel bei 20-
facher 500-facher und 1000-facher Vergrößerung
- Abbildung 49a, 49b, 49c:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen 74
des Victory Series™ Brackets nach einwöchigem, statischen
Immersionstest im Korrosionsmedium Milchsäure bei 20-
facher 500-facher und 1000-facher Vergrößerung
- Abbildung 50a, 50b, 50c:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen 74
des Victory Series™ Brackets nach einwöchigem, statischen
Immersionstest im Korrosionsmedium Kunstspeichel bei 20-
facher 500-facher und 1000-facher Vergrößerung
- Abbildung 51a, 51b, 51c:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen 75
des Victory Series™ Gold Brackets nach einwöchigem,
statischen Immersionstest im Korrosionsmedium Milchsäure
bei 20-facher 500-facher und 1000-facher Vergrößerung
- Abbildung 52a, 52b, 52c:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen 75
des Victory Series™ Gold Brackets nach einwöchigem,
statischen Immersionstest im Korrosionsmedium Kunstspeichel
bei 20-facher 500-facher und 1000-facher Vergrößerung
- Abbildung 53a, 53b, 53c:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen 76
des Wave SL® Brackets nach einwöchigem, statischen
Immersionstest im Korrosionsmedium Milchsäure bei 20-
facher 500-facher und 1000-facher Vergrößerung

Abbildung 54a, 54b, 54c: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen 76
des Wave SL[®] Brackets nach einwöchigem, statischen
Immersionstest im Korrosionsmedium Kunstspeichel bei 20-
facher 500-facher und 1000-facher Vergrößerung

8. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Darstellung der verwendeten Bracketsysteme	24
Tabelle 2: Modifizierter Kunstspeichel nach Fusayama	28
Tabelle 3: Nachweisgrenzen für das ICP-MS X Series II™	33
Tabelle 4: Zusammenfassung der Chromionenabgabe im Medium Milchsäure	36
Tabelle 5: Zusammenfassung der Chromionenabgabe im Medium Kunstspeichel	37
Tabelle 6: Zusammenfassung der Siliziumionenabgabe im Medium Milchsäure	39
Tabelle 7: Zusammenfassung der Siliziumionenabgabe im Medium Kunstspeichel	40
Tabelle 8: Zusammenfassung der Manganionenabgabe im Medium Milchsäure	41
Tabelle 9: Zusammenfassung der Manganionenabgabe im Kunstspeichel	42
Tabelle 10: Zusammenfassung der Eisenionenabgabe im Medium Milchsäure	44
Tabelle 11: Zusammenfassung der Eisenionenabgabe im Medium Kunstspeichel	45
Tabelle 12: Zusammenfassung der Kobaltionenabgabe im Medium Milchsäure	46
Tabelle 13: Zusammenfassung der Kobaltionenabgabe im Medium Kunstspeichel	47
Tabelle 14: Zusammenfassung der Nickelionenabgabe im Medium Milchsäure	49
Tabelle 15: Zusammenfassung der Nickelionenabgabe im Medium Kunstspeichel	50
Tabelle 16: Zusammenfassung der Molybdänionenabgabe im Medium Milchsäure	51
Tabelle 17: Zusammenfassung der Molybdänionenabgabe im Kunstspeichel	52
Tabelle 18: Zusammenfassung der Cadmiumionenabgabe im Medium Milchsäure	54
Tabelle 19: Zusammenfassung der Cadmiumionenabgabe im Kunstspeichel	55
Tabelle 20: Zusammenfassung der Goldionenabgabe im Medium Milchsäure	56
Tabelle 21: Zusammenfassung der Goldionenabgabe im Medium Kunstspeichel	57
Tabelle 22: Zusammenfassung der Bleiionenabgabe im Medium Milchsäure	58

Tabelle 23: Zusammenfassung der Bleiionenabgabe im Medium Kunstspeichel	59
Tabelle 24: Zusammenfassung der Kupferionenabgabe im Medium Milchsäure	60
Tabelle 25: Zusammenfassung der Kupferionenabgabe im Medium Kunstspeichel	61
Tabelle 26: Zusammenfassung der Gesamtionenabgabe im Medium Milchsäure	63
Tabelle 27: Zusammenfassung der Gesamtionenabgabe im Kunstspeichel	64
Tabelle 28: Mittelwerte der pH-Werte nach einwöchigem Immersionstest in den verschiedenen Korrosionsmedien Milchsäure und Kunstspeichel	66
Tabelle 29: Zusammenfassung der Ergebnisse aller Ringversuchteilnehmer	82
Tab. 30: Gegenüberstellung der täglich mit der Nahrung aufgenommenen Ionenmengen und den in dieser Arbeit ermittelten Ionenabgaben.	84

9. Literaturverzeichnis

BfArM, Bundesinstitut für Arzneimittel und Medizinprodukte, 2018: https://www.bfarm.de/DE/Medizinprodukte/_node.html (Zugriff: 03.12.2018)

DGI, Deutsche Gesellschaft für Implantologie, 2018: <https://www.dgi-kongress.de/news/> (Zugriff: 03.12.2018)

DGMS, Deutsche Gesellschaft für Massenspektrometrie, 2018: <http://dgms.formes-service.de/indexL1.jsp?did=317> (Zugriff: 08.08.2018)

DIN/EN/ISO-Norm 10271. Zahnheilkunde – Korrosionsprüfverfahren für metallische Werkstoffe (ISO 10271:2011); Deutsche Fassung EN ISO 10271:2011

DUDEN, 2018: <https://www.duden.de/rechtschreibung/Korrosion> (Zugriff: 08.10.2018)

Eschbach M. Statische und dynamische Immersionstests an kieferorthopädischen Multibandapparaturen. Univ. Diss, Universität Bonn, 2009

FAZ, Frankfurter Allgemeine Zeitung, 2018: <http://www.faz.net/aktuell/wirtschaft/mangelhafte-medizinprodukte-worum-es-bei-den-implant-files-geht-15910702.html> (Zugriff: 03.12.2018)

Fusayama T, Katayori T, Nomoto S. Corrosion of gold and amalgam placed in contact with each other. J Dent Res 1963; 42: 1183-1197

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

Gross JH. Massenspektrometrie – Ein Lehrbuch. Heidelberg: Springer-Spektrum, 2012

Hellwig E, Klimek J, Attin T. Einführung in die Zahnerhaltung. Köln: Deutscher Zahnärzte Verlag, 2010

Holst AI, Holst S, Hirschfelder U, Seckendorff VV. Retrieval analysis of different orthodontic brackets: the applicability of electron microprobe techniques for determining material heterogeneities and corrosive potential. *J Appl Oral Sci.* 2011; 20: 478-485

ISO, International Organization of Standardization, 2018: <https://www.iso.org/about-us.html> (Zugriff: 02.10.2018)

Jang HS, Son WS, Park SB, Kim HI, Kwon YH. Effect of Acetic NaF Solution on the Corrosion Behavior of Stainless Steel Orthodontic Brackets. *Dent Mater J* 2006; 25: 339–344

Jurela A, Verzak Z, Brailo V, Škrinjar I, Sudarević K, Janković B. Salivary Electrolytes in Patients with Metallic and Ceramic Orthodontic Brackets. *Acta Stomatol Croat.* 2018; 52: 32–36

Kaesche H. *Die Korrosion der Metalle.* Berlin – Barcelona: 1990

Kao TC, Ding SJ, Min Y, Hsu TC, Chou MY, Huang TH. The cytotoxicity of orthodontic metal bracket immersion media. *Eur J Orthodont* 2007; 29: 198-203

Kappert HF, Jonas I, Liebermann M, Rakosi T. Korrosionsverhalten verschiedener orthodontischer Drähte. *Fortschr, Kieferorthop.* 1988; 49: 358-367

Kienitz H. Einführung. In Aulinger F, Franke G, Habfast K, Kienitz H, Spiteller G, Hrsg. *Massenspektrometrie.* Weinheim: Verlag Chemie, 1968: 1-24

Kim JH, Cha JY, Hwang CJ. In vitro physical, chemical, and biological evaluation of commercially available metal orthodontic brackets. *Korean J Orthod.* 2012; 42: 297-306

Kislyuk M. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung klinisch eingesetzter Nickel-Titan-Drähte auf Korrosion. *Unv. Diss, Universität Bonn,* 2005

Kösters J. Qualitative und quantitative Speziesanalytik mittels simultaner EI-MS und ICP-MS Detektion nach gaschromatographischer Trennung. *Unv. Diss, Universität Duisburg-Essen,* 2006

Lee GJ, Park KH, Park YG, Park HK. A quantitative AFM analysis of nano-scale surface roughness in various orthodontic brackets. *Micron* 2010; 41: 775-782

Lelli M, Marchisio O, Foltran I, Genovesi A, Montebugnoli G, Marcaccio M, Covani U, Roveri N. Different corrosive effects on hydroxyapatite nanocrystals and amine fluoride-based mouthwashes on dental titanium brackets: a comparative in vitro study. *Int J Nanomedicine* 2013; 8: 307–314

Leonhart R. *Psychologische Methodenlehre/Statistik*. München: Ernst Reinhardt Verlag, 2008

Luft S, Keilig L, Jäger A, Bourauel C. In-vitro evaluation of the corrosion behavior of orthodontic brackets. *Orthod Craniofac Res* 2009;12: 43–51

3M Unitek, 2019: https://www.3mdeutschland.de/3M/de_DE/orthodontics-de/products/brackets/ (Zugriff: 17.04.2019)

Maia LHEG, Filho HL, Ruellas ACO, Araújo MTS, Vaitsman DS. Corrosion behavior of self-ligating and conventional metal brackets. *Dental Press J Orthod*. 2014; 19: 108-114

Matos RS, Macedo LM. Nickel, Chromium and Iron Levels in the Saliva of Patients with Simulated Fixed Orthodontic Appliances. *Angle Orthodontist* 2008; 78: 345-350

Mendes BAB, Ferreira RAN, Pithon MM, Horta MCR, Oliveira DD. Physical and chemical properties of orthodontic brackets after 12 and 24 months: in situ study. *J Appl Oral Sci*. 2014; 22: 194-203

Mikulewicz M, Wołowiec P, Michalak I, Chojnacka K, Czopor W, Berniczei-Royko A, Vegh A, Gedrange T. Mapping chemical elements on the surface of orthodontic appliance by SEM-EDX. *Med Sci Monit*, 2014; 20: 860-865

Nayak RS, Khanna B, Pasha A, Vinay K, Narayan A, Chaitra K. Evaluation of Nickel and Chromium Ion Release During Fixed Orthodontic Treatment Using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer: An In Vivo Study. *J Int Oral Health*. 2015a; 7: 14–20

Nayak RS, Shafiuddin B, Pasha A, Vinay K, Narayan A, Shetty SV. Comparison of Galvanic Currents Generated Between Different Combinations of Orthodontic Brackets and Archwires Using Potentiostat: An In Vitro Study. *J IntOral Health*. 2015b; 7: 29-35

Ormco, 2019: <https://ormco.de/produkte/brackets/passiv-selbstligierend/damon-system/> (Zugriff: 17.04.2019)

Petoumeno E, Kislyuk M, Hoederath H, Keilig L, Bourauel C, Jäger A. Korrosionsverhalten und Nickelabgabe von Nickel-Titan-Drähten im Verlauf der klinischen Anwendung. *J Orofac Orthop* 2008; 69: 411–423

Reimann S, Rewari A, Keilig L, Widu F, Jäger A, Bourauel C. Materialtechnische Untersuchungen kieferorthopädischer Brackets nach Wiederaufbereitung. *J Orofac Orthop* 2012; 73: 454-466

Sahoo N, Kailasam V, Padmanabhan S, Chitharanjan AB. In-vivo evaluation of salivary nickel and chromium levels in conventional and self-ligating brackets. *J Orthod Dentofacial Orthop*. 2011;140: 340-345

Sander FG, Sander FM, Sander C. Multibandapparatur. In: Sander FG, Schwenzer N, Ehrenfeld M, Hrsg. *Zahn-Mund-Kiefer-Heilkunde, Kieferorthopädie*. Stuttgart – New York: Georg Thieme Verlag, 2011: 239-326

Schopf P. *Curriculum Kieferorthopädie, Band II*. Berlin – Warschau: Quintessenz Verlags-GmbH, 2008

Schröder E. *Massenspektrometrie: Begriffe und Definitionen*, Heidelberg: Springer, 1991

Shintcovsk RL, Knop LAH, Gandini LG, Martins LP, Pires AS. Comparison surface characteristics and chemical composition of conventional metallic and Nickel-Free brackets. *Braz Oral Res* 2015; 29: 1-8

Siargos B, Bradleyb TG, Darabarac M, Papadimitrioud G, Zinelise S. Galvanic Corrosion of Metal Injection Molded (MIM) and Conventional Brackets with Nickel-Titanium and Copper-Nickel-Titanium Archwire. *Angle Orthodontist* 2007; 77: 355-360

Staffolania N, Damiania F, Lillib C, Guerraa M, Staffolania NJ, Belcastroa S, Locci P. Ion release from orthodontic appliances. *J Dent* 1999; 27: 449-454

Varma DPK, Chidambaram S, Reddy KB, Vijay M, Ravindranath D, Prasad MR. Comparison of Galvanic Corrosion Potential of Metal Injection Molded Brackets tot hat of Conventional Metal Brackets with Nickel-Titanium and Copper Nickel-Titanium Archwire Combinations. J Contemp Dent Pract. 2013; 14: 488-95

Wataha JC, Schmalz G. Dentallegierungen. In: Schmalz G, Arenholt D, Arenholt Bindslev D, Pallesen U, Hrsg. Biokompatibilität zahnärztlicher Werkstoffe. München: Elsevier, 2004: 212-246

Weber T. Memorix Zahnmedizin. Stuttgart – New York: Thieme, 2010

Wendler-Kalsch E, Gräfen H. Korrosionsschadenkunde, Klassiker der Technik. Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag, 1998

Wieberneit N. Einsatz der ICP-Massenspektrometrie zur Multielementbestimmung in biologischen Proben. Unv. Diss, Universität Hamburg, 2001

10. Danksagung

Ich danke meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Christoph Bourauel (Leiter Oralmedizinische Technologie des Universitätsklinikums Bonn) herzlich für die Möglichkeit der Teilnahme am internationalen Ringversuch und die nette und geduldige Unterstützung während der Versuchsdurchführung sowie beim Abfassen der Arbeit.

Ich danke meiner Betreuerin und ständigen Ansprechpartnerin Dr.rer.nat. Dipl.-Ing. (FH) Susanne Reimann für die Hilfe und Organisation bei der Versuchsdurchführung und die ständige Motivation.

Ich danke der Chemielaborantin Anna Weber, für das tatkräftige Mitwirken an sämtlichen Versuchsabläufen und die nette Zusammenarbeit.

Ich danke ich den Firmen 3M Unitek, Dentaforum, Ormco und dentalline für die kostenlose Bereitstellung der notwendigen Materialien.

Ich danke Dr. Raúl Fonseca vom Steinmann-Institut Bonn für die Bereitstellung und Anleitung des ICP-MS.

Ich danke meinem guten Freund Nicolas Hensel für die geduldige Einführung in die Welt der Statistik.

Ich danke meinem Vater für die vielen Stunden des gemeinsamen Korrekturlesens und die Auseinandersetzung mit dem Programm Excel.

Ich danke Tante Rösel, die meinen Weg bis hierhin durch ständige Anteilnahme und Unterstützung geprägt hat.