

Aus dem Fachbereich Medizin
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main

Zentrum der Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde (Carolinum)
(Geschäftsführender Direktor: Prof. Dr. D. Heidemann)
Poliklinik für Kieferorthopädie
Direktor: Prof. Dr. P. Schopf

**Der Einfluss von Zahnpasten und Mundspüllösungen auf die
Oberflächenbeschaffenheit kieferorthopädischer Bänder und Brackets**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der Zahnmedizin des Fachbereichs Medizin der
Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main

vorgelegt von

Gunnar Vockert

aus Berlin

Frankfurt am Main 2005

Dekan: Prof. Dr. J. Pfeilschifter

Referent: Prof. Dr. P. Schopf

Korreferent: Prof. Dr. H.-Chr. Lauer

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Juni 2006

Inhaltsverzeichnis

Einleitung.....	5
Material und Methode.....	16
Ergebnisse.....	24
Diskussion.....	39
Schlussfolgerungen.....	56
Zusammenfassung.....	57
Quellenangaben.....	62
Danksagungen.....	69
Schriftliche Erklärung.....	71
Curriculum vitae.....	72

Einleitung

Ein grundlegendes Problem bei der kieferorthopädischen Behandlung mit festsitzenden Apparaturen (Multiband-/Multibracket-Apparaturen) besteht in der deutlich erschwerten Mundhygiene. Bänder und Brackets stellen, zusammen mit einligierten Drahtbögen, ihren Befestigungsmitteln (Alastics oder Ligaturen) sowie zusätzlichen Bewegungs- und Verankerungselementen, eine erheblich vergrößerte Retentionsfläche für Speisereste und Plaque dar. Die damit verbundene erhöhte Gefahr der Entstehung von Entkalkungen, Karies und Parodontopathien gehört neben dem möglichen Auftreten von Wurzelresorptionen und Gingivarezessionen zu den Risiken, über die jeder Patient vor einer kieferorthopädischen Behandlung mit festsitzenden Apparaturen aufgeklärt werden muss. *Rosenbloom und Tinanoff* [51] konnten nachweisen, dass während der aktiven Behandlungsphase mit festsitzenden Apparaturen die Konzentration von *S.mutans-Keimen* im Speichel der Patienten bis zu viermal höher sein kann als vor der Behandlung oder während der Retentionsphase. Dadurch kann selbst bei Patienten mit sehr guter Mundhygiene die Entstehung von Entkalkungen oder sogar kariösen Defekten in schwer oder unzugänglichen Bereichen nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Aus diesen Gründen muss bei der Wahl der Behandlungsmittel eine besonders strenge Indikationsstellung erfolgen. Patienten, die die notwendige Sorgfalt und Mitarbeit vermissen lassen, sollten nicht mit festsitzenden Apparaturen behandelt werden.

Für kieferorthopädische Patienten ist es empfehlenswert, jene Hilfsmittel zu nutzen, die die tägliche Mundhygiene erleichtern und effektiver gestalten können. Es gibt ein reichhaltiges Angebot an Produkten, die besonders für diese Patientengruppe von Interesse sind, allen voran Zahnpasten, die die Reinigungswirkung der Zahnbürste in besonderem Maße erhöhen, und Mundspüllösungen, die der Entstehung von Zahnfleischentzündungen entgegenwirken sollen. Während die Wirkung solcher Produkte auf die Zahnhartsubstanzen und das Zahnfleisch vielfach untersucht worden ist, war die Frage, inwieweit durch diese Produkte, bzw. durch bestimmte Inhaltsstoffe die Materialoberflächen der festsitzenden Apparaturen beeinflusst werden, selten Gegenstand werkstoffkundlicher Untersuchungen. Von besonderem Interesse sind dabei mögliche abrasive oder korrosive Effekte von Zahnpasten und Mundspüllösungen, die die Oberflächenrauigkeit von Brackets und Bändern erhöhen und somit

einer vermehrten Plaqueretention Vorschub leisten könnten. Im Rahmen einer optimalen Karies- und Parodontitisprophylaxe während der Behandlung mit festsitzenden Apparaturen, wäre es daher auch wichtig zu wissen, wie bestimmte Mundhygieneprodukte sich auf die Materialoberflächen auswirken.

Ziel der Untersuchung

Im Rahmen der vorliegenden in vitro-Untersuchung sollte der Einfluss verschiedener Zahnpasten und Mundspüllösungen auf die Materialoberflächen kieferorthopädischer Bänder und Brackets aufgrund folgender Fragestellungen untersucht werden:

1. Kommt es durch die Anwendung von Zahnpasten und Mundspüllösungen zu **korrosiven** Erscheinungen an Brackets und Bändern festsitzender kieferorthopädischer Apparaturen? Könnten die freigesetzten Metallpartikel ein mögliches allergenes bzw. toxisches Potential besitzen?
2. Welchen **mechanischen** Einfluss haben **Zahnpasten** auf die Oberflächenbeschaffenheit von Bändern und Brackets im Putzversuch und damit auf die Funktionalität der Apparaturen?

Literaturübersicht

Untersuchungen zur Korrosion

Das Thema Korrosion metallischer Werkstoffe in der Mundhöhle besitzt schon seit geraumer Zeit einen bedeutenden Stellenwert im Rahmen der klinischen Studien in der Zahnmedizin. Untersuchungen dazu finden sich in der Literatur in sehr großer Zahl. Während in der konservierenden Zahnheilkunde vor allem die Beständigkeit von Amalgamfüllungen und die Freisetzung von Quecksilber aus solchen Gegenstand der Betrachtung waren, wurden (und werden) in der prothetischen Zahnheilkunde die Gusslegierungen und Lotwerkstoffe zur Fertigung von festsitzendem und

herausnehmbarem Zahnersatz untersucht. In der Kieferorthopädie werden seit den 80er Jahren des 20. Jahrhunderts in zunehmendem Maße Untersuchungen zur Korrosionsbeständigkeit kieferorthopädischer Apparaturen, d.h. der metallischen Bestandteile dieser Geräte, durchgeführt. Ein wichtiger Grund dafür ist vor allem das seit dieser Zeit vermehrte Auftreten von Nickelallergien, besonders bei weiblichen Patienten, das bis heute eine Prävalenzrate von bis zu 30% erreicht hat [14,38]. Nickel ist ein wesentlicher Bestandteil der metallischen Werkstoffe, die in der Kieferorthopädie zur Fertigung von festsitzenden und herausnehmbaren Behandlungsgeräten verwendet werden. Die korrosionsfesten Stähle, die beispielsweise zur Herstellung von Bändern und Brackets Anwendung finden, enthalten durchschnittlich ca. 10 Gew.% Nickel. Noch wesentlich höher ist dieser Anteil in Nickel-Titan-Legierungen (NiTi), aus denen superelastische Bögen und Federn gefertigt werden (54-56 Gew.%).

Innerhalb der Forschungsprojekte sind dabei zwei Hauptrichtungen auszumachen: Ein Großteil der Untersuchungen befasst sich mit der Korrosionsrate, d.h. der quantitativen Freisetzung von Legierungsbestandteilen aus Behandlungsapparaturen, aus der dann auf die Biokompatibilität der jeweiligen Werkstoffe rückgeschlossen wird. Die andere Gruppe untersucht die Auswirkungen freigesetzter Legierungsbestandteile auf den Patienten, wobei vor allem die Nickelallergie-Problematik im Vordergrund steht.

Einen guten Überblick über letzteres Themengebiet gibt die Literaturstudie von *Lindsten und Kurol* [38]. Zahlreiche Untersuchungen kommen zu dem Ergebnis, dass das Risiko einer Allergieentwicklung durch kieferorthopädische Behandlung für gesunde Patienten sehr niedrig ist. *Staerkjaer und Menné* [60] konnten in einer groß angelegten Studie an 1085 Patientinnen in keinem Fall einen Zusammenhang zwischen dem Tragen einer kieferorthopädischen Apparatur und dem Auftreten von epidermalen Effloreszenzen feststellen. Veränderungen der Mundschleimhaut, die auf allergische Reaktionen, verursacht durch Nickelkontakt, hingewiesen hätten, wurden ebenfalls bei keiner Patientin beobachtet. Zu einem vergleichbaren Ergebnis kamen *Schuster et al.* [57] in einer Umfrage in hessischen kieferorthopädischen Praxen. Demnach liegt die Wahrscheinlichkeit des Auftretens allergischer Reaktionen, die auf kieferorthopädische Behandlung zurückzuführen sind, bei weniger als 0,2%. Einzelne Fallbeispiele, in denen epidermale oder mukosale Effloreszenzen nachweislich auf die

Eingliederung einer kieferorthopädischen Apparatur zurückgeführt werden konnten, sind in der Literatur beschrieben: *Dunlap et al.* [17], *Al-Waheidi* [2], *Veien et al.* [67]. Insgesamt ergibt sich jedoch aus der Vielzahl der diesbezüglichen Untersuchungen ein interessanter Aspekt, der die Verwendung nickelhaltiger Materialien in einem ganz anderen Licht erscheinen lässt: Es zeigt sich nämlich, dass eine kieferorthopädische Behandlung bezüglich des Auftretens von Nickelallergien sogar einen protektiven, weil desensibilisierenden Effekt haben kann. *Van Hoogstraten et al.* [65,66] kamen zu dem Ergebnis, dass Nickelallergien, verursacht durch das Tragen von Piercings, wesentlich seltener auftreten, wenn die Patienten zuvor eine kieferorthopädische Behandlung erhalten hatten. Ähnliche Resultate ergab auch die Untersuchung von *Kerosuo et al.* [30], während *Bass et al.* [6] die Möglichkeit einer Nickel-Sensibilisierung durch lange Expositionszeiten metallhaltiger Apparaturen nicht ausschließen.

Bei den materialtechnisch orientierten Studien fanden *Kratzenstein et al.* [35] schon 1985 in einer in-vivo-Untersuchung heraus, dass prinzipiell alle kieferorthopädischen Apparaturen, die Stahlelemente enthalten (sowohl herausnehmbare als auch festsitzende Geräte), nach spätestens 10 Monaten Verweildauer in der Mundhöhle des Patienten Korrosionserscheinungen zeigen. Dabei ist ein Auftreten sämtlicher Korrosionsformen (Spaltkorrosion, Spannungsrisskorrosion, Lochfraß etc.) zu verzeichnen. *Kim und Johnson* [31] testeten das Korrosionsverhalten verschiedener Bogenmaterialien und stellten fest, dass auch beschichtete Nickel-Titan-Bögen Korrosionserscheinungen aufweisen. Den zeitlichen Verlauf der Korrosionsrate von festsitzenden kieferorthopädischen Apparaturen untersuchten *Hwang et al.* [11] mit simulierten Multiband-Apparaturen in künstlichem Speichel. Es zeigte sich dabei, dass die Korrosionsrate von Bändern, Brackets und Bögen in den ersten Tagen nach Eingliederung am höchsten ist und danach schnell auf einen sehr geringen Wert abfällt. Diese Ergebnisse decken sich mit den Resultaten von *Ağaoğlu et al.* [1], die die Ionenkonzentrationen von Nickel und Chrom im Blut und im Speichel von Patienten mit Multibandapparat gemessen hatten. Hier war ebenfalls eine Erhöhung der Konzentrationen im 1. Monat nach der Eingliederung festzustellen, die sich dann wieder auf Normalwerte einpegelten. Keinen Unterschied in den Speichelkonzentrationen von Patienten konnten dagegen *Eliades et al.* [20] messen.

Während sich viele Studien mit der Korrosionsanfälligkeit der Ausgangswerkstoffe kieferorthopädischer Apparaturen befassen, weist *Sernetz* [59] darauf hin, dass vor

allem Lötstellen zu Korrosion neigen und eine wesentlich höhere Ionenfreisetzung verursachen. Dies tritt besonders dann auf, wenn sich die galvanischen Potentiale von Basis- und Lotwerkstoff stark voneinander unterscheiden. Es wird daher empfohlen, passende Lote auszuwählen oder, wenn möglich, auf andere Fügeverfahren wie bspw. das Laserschweißen zurückzugreifen.

Untersuchungen zur Friktion

Das Thema Friktion bildet einen weiteren Schwerpunkt innerhalb der klinischen Forschung in der Kieferorthopädie. Vor allem im Rahmen der Behandlung mit festsitzenden Apparaturen spielt die Friktion eine wichtige Rolle, da die Bewegung von Zähnen entlang führender Drahtbögen unmittelbar davon beeinflusst wird. Bereits in der Nivellierungsphase, zu Beginn einer Behandlung, hängt die Belastung der Zahnwurzeln und des Parodonts entscheidend von der Reibung zwischen Draht und Bracketslot (bzw. Röhrchen bei Molarenbändern) ab. Für den Behandler ist es von großer Wichtigkeit, die Größe der dabei entstehenden Kräfte einschätzen zu können, um Überlastungsschäden wie Wurzelresorptionen, Fenestrations im Alveolarfortsatz etc. zu vermeiden. Auch in der später erfolgenden Führungsphase, wenn meist starre Drähte mit rechteckigem Querschnitt zum Einsatz kommen, ist es erforderlich, die Reibung zwischen Drahtbogen und Bracketslot möglichst gering zu halten. Durch erhöhte Oberflächenrauigkeiten im Bereich der Slots/Röhrchen und/oder des Bogens werden Gleitbewegungen von Zähnen entlang des Bogens stark behindert oder gar unmöglich gemacht. Die dabei auftretenden Kräfte übersteigen oft das Maß dessen, was als biologisch verträglich angesehen wird.

Entsprechend der Bedeutung dieser Thematik für den klinischen Alltag ist auch hier die Menge der in der Literatur zu findenden Studien überaus zahlreich.

Forschungsschwerpunkte bilden insbesondere die unterschiedlichen Materialien, die zur Fertigung von Brackets und Drahtbögen verwendet werden, sowie die Kombination dieser Materialien im klinischen Einsatz. Weiterhin wurden und werden viele Untersuchungen bezüglich der unterschiedlichen Ligierungsverfahren und der dabei auftretenden Friktionskräfte durchgeführt. Im Zusammenhang damit stehen zahlreiche Studien, in denen selbstligierende Brackets getestet wurden, die für ihre besonders geringen Reibungskräfte (bereits in der Nivellierungsphase) bekannt sind. Ein Kritikpunkt an den meisten Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet besteht darin,

dass präzise Friktionsmessungen nur an in-vitro-Modellen durchgeführt werden können und somit eine direkte Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die Patientensituation fraglich ist. Um diesem Umstand abzuhelpfen, bemühen sich viele Untersucher, möglichst realistische Bedingungen im Experiment zu schaffen. Insbesondere der Einfluss von Speichel wird dabei mit in die Versuche einbezogen.

Der Einfluss der Ligatur auf die Friktion zwischen Draht und Bracket wurde u. a. von *Schumacher et al.* [56] untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Ligatur größere Auswirkungen auf die Friktion hat als die Drahtdimension. Alastics erzeugten deutlich niedrigere Friktionswerte als Drahtligaturen und verseilte Drähte wiederum niedrigere Werte als normale Stahldrähte. In einer umfangreichen Studie von *Drescher et al.* [16] wurde weiterhin ersichtlich, dass die Faktoren „biologischer Widerstand des Parodonts“ und Oberflächenrauigkeit des Bogenmaterials einen erheblich größeren Einfluss auf die Friktion haben als die Drahtdimension, die Bracketbreite oder die Elastizität des verwendeten Bogenmaterials. Darüber hinaus ergab die Studie, dass TMA-Bögen (Titan-Molybdän-Alloy) aufgrund ihrer hohen Oberflächenrauigkeit die mit Abstand höchsten Friktionswerte erzeugen (bis zu 6mal höher als Bögen aus gewöhnlichem Stahldraht).

Die bezüglich der entstehenden Friktionskräfte deutliche Überlegenheit selbstligierender Brackets wurde in zahlreichen Studien demonstriert. Dabei war es unerheblich, welches Drahtmaterial zum Einsatz kam (*Pizzoni et al.* [48]), ob unterschiedliche Bracketmaterialien verwendet wurden (*Cacciafesta et al.* [9]), welche Dimension die Drahtbögen hatten (*Read-Ward et al.* [49]) und ob die Versuche unter Speichelzufluss durchgeführt wurden (*Thorstenson und Kusy* [63]): Stets zeigten die selbstligierenden Brackets, und hier besonders die passiven (z.B. DAMON SL, Fa. ORMCO), deutlich niedrigere Friktionswerte als konventionelle Brackets aus Stahl, Keramik oder Kunststoff.

Auch besondere Bracketmaterialien, wie Titan (*Kapur et al.* [28]) oder Zirkoniumoxid-Keramik (*Keith et al.* [29]), schnitten in dieser Beziehung nicht besser ab.

Dass die Anwesenheit von Speichel entgegen der landläufigen Meinung keine Verringerung der Friktionswerte hervorruft, konnten *Downing et al.* [15] nachweisen. In ihrer Untersuchung lagen die gemessenen Werte unter Speichelzufluss bis zu 40% höher als im trockenen Experiment. Ähnliche Ergebnisse erzielten auch *Read-Ward et al.* [49], wobei der Einfluss des Speichels jedoch teilweise sehr unbeständig war (teils höhere, teils niedrigere Friktion).

Untersuchungen zum Einfluss von Zahnpasten auf die Zahnhartsubstanzen

Die Frage nach der Abrasivität von Zahnpasten im Kontakt mit Zahnschmelz und Dentin hat bis zum heutigen Tag nichts an Attraktivität und Aktualität verloren, wie die Vielzahl der hierzu veröffentlichten Studien zeigt. Bereits 1948 wurde in einer Untersuchung von *Kitchin und Robinson* (zitiert bei *Newesly* [45]) der Frage nachgegangen: „How abrasive need a dentifrice be (wie abrasiv muss eine Zahnpaste sein)?“ Diese Frage ist in modifizierter Form immer noch Gegenstand der Forschung, wobei es nicht mehr primär um die in den Zahnpasten enthaltenen Abrasivstoffe geht. Vielmehr interessieren heutzutage Faktoren wie pH-Wert und Pufferkapazität von Zahnpasten und Fluorid-Gels sowie die Wirkung auf vorgeschädigten Zahnschmelz und Dentin. Studien hierzu sind vor allem von *Attin et al.* [3,4], *Betke et al.* [8] und *Wiegand* [70] betrieben worden. Dabei wurde auch untersucht, welchen Einfluss das zeitliche Verhältnis von Demineralisations- und Remineralisationsphasen auf die Abrasionsfestigkeit der Zahnhartgewebe besitzt.

Sander et al. [52] verglichen in einer aktuellen Studie (2005) die Abrasivität von Kinder- und Erwachsenen-Zahnpasten und fanden heraus, dass häufig nur Unterschiede im Fluoridgehalt der einzelnen Produkte bestehen, während die Abrasivität oft nahezu gleich ist. Die niedrigste Abrasivität zeigte eine Zahnpaste, die aufgrund ihres hohen Fluoridgehalts erst für Kinder ab 6 Jahren geeignet ist (Pearls & dents®). *Kuroiwa et al.* [36] kamen bei ihren Forschungen zu dem interessanten Ergebnis, dass das Zähneputzen mit Zahnpasten eher einen negativen Einfluss auf die Zahnhartsubstanzen ausübt: Durch Putzen mit abrasivstoffhaltigen Pasten kommt es zu verstärkter Abrasion und Erhöhung der Oberflächenrauigkeit des Schmelzes, was wiederum mit einer verstärkten Plaqueakkumulation einhergeht. Putzen nur mit der Bürste allein dagegen fördert die Bildung eines organisch-mineralischen Films auf der Zahnoberfläche, der diese nivelliert und die Remineralisation begünstigt. Ähnliche Ergebnisse fanden die Autoren dieser Studie auch im Versuch an angeätztem Schmelz [37].

Dass die Forschung auf diesem Gebiet weiterhin einen hohen Stellenwert innerhalb der zahnmedizinischen Untersuchungen hat, zeigen auch die Entwicklungen von immer leistungsfähigeren in-situ- als auch in-vitro-Modellen, um die Wirkung von

Mundhygienemitteln testen zu können. Beispiele dafür sind die Versuchsdesigns von *Joiner et al.* [25] zur in-situ-Abrasionstestung von Zahnpasten an Zahnschmelz sowie von *Lintonjua et al.* [39] zur in-vitro-Erzeugung keilförmiger Defekte durch Zähneputzen.

Eine Studie, die sich mit dem korrosiven Potential von fluoridhaltigen Zahnpasten und Gelen befasst und somit annähernd dasselbe Forschungsgebiet wie die vorliegende Untersuchung behandelt, konnte bei *Strietzel* [62] gefunden werden. Der Autor dieser Forschungsarbeit untersuchte die Korrosionserscheinungen, die an Titanoberflächen auftreten, wenn diese intensivem (zeitlichen) Kontakt mit fluoridhaltigen Mundhygienemitteln ausgesetzt waren. Die abrasive Wirkung von Zahnpasten auf Metalloberflächen wurde von *Becker* [7] an prothetischen Doppelkronensystemen getestet (siehe weiter unten). Eine Studie, die sich mit dem möglichen abrasiven und/oder korrosiven Einfluss von Zahnpasten und Mundspüllösungen auf festsitzende kieferorthopädische Apparaturen auseinandersetzt, konnte im Rahmen der Literaturrecherche nicht gefunden werden.

Beobachtungen in der Praxis

Einen Anlass, dieser Fragestellung intensiver nachzugehen, gab ein Patientenfall aus der Poliklinik für Kieferorthopädie der Johann-Wolfgang-Goethe Universität Frankfurt am Main:

Bei einer Patientin, die mit einer festsitzenden Apparatur behandelt wurde, zeigten sich im Laufe der Behandlung bräunliche Verfärbungen auf sämtlichen Bestandteilen der Apparatur, die trotz einer gewissenhaft durchgeführten Mundhygiene entstanden waren (siehe Abb. 1 u. 2). Die elektronenmikroskopische Untersuchung der Apparatur (Abb. 3 u. 4) ergab, dass es sich bei den Verfärbungen um einen ablösbaren, zahnsteinähnlichen Belag handelte, der einen hohen Prozentsatz an Zinn beinhaltete (siehe Ergebnisse der EDX-Analyse, Abb. 5). Die darunter befindliche Metalloberfläche selbst war unverändert. Es stellte sich daraufhin die Frage, ob der hohe Zinngehalt in den Ablagerungen durch die Anwendung zinnfluoridhaltiger Mundhygieneprodukte zu erklären sei, die zur Ausfällung von Zinn auf der Oberfläche der Apparatur geführt haben könnte.

Die weitere Diskussion dieses Vorfalles ergab, dass zwar einerseits über einen möglichen Einfluss von Mundhygieneprodukten auf die Materialoberflächen festsitzender kieferorthopädischer Apparaturen offensichtlich bisher nichts bekannt ist, andererseits ein solcher Einfluss aber durchaus denkbar wäre. Beispielsweise hatte *H. Becker* [7] schon 1983 nachgewiesen, dass bei prothetischen Doppelkronensystemen der Gebrauch von Zahnpasten mit einem hohen Anteil an groben Putzkörpern bereits nach 15sekündigem Zähneputzen deutliche Abrasionsspuren in Form von Furchen und Riefen hinterlässt und zu einer Herabsetzung der Haftkraft zwischen Primär- und Sekundärteilen führt. Die elektronenmikroskopischen Bilder dieser Studie (Abb. 6-8) konnten eindeutig belegen, dass die Beschädigungen der Materialoberflächen von den Putzbewegungen der Zahnbürste herrührten. Wenn die Anwendung solcher Mundhygieneprodukte bei Metalloberflächen prothetischer Arbeiten bereits nach so kurzer Einwirkzeit zu derart starken Veränderungen führt, muss damit gerechnet werden, dass es auch bei festsitzenden kieferorthopädischen Apparaturen zu ähnlichen Erscheinungsbildern kommen kann.



Abb.1 und 2. Patientenfall. Die Molarenbänder scheinen korrodiert zu sein.

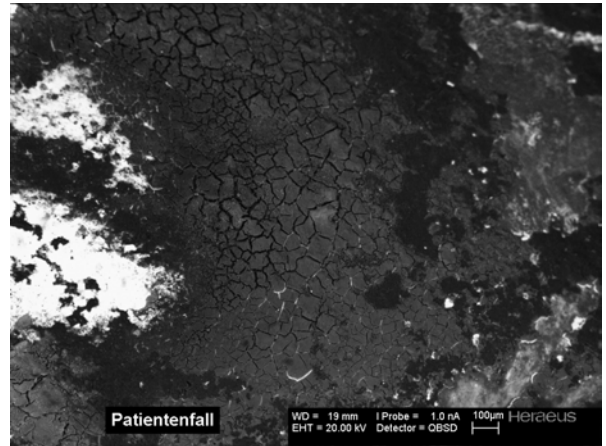
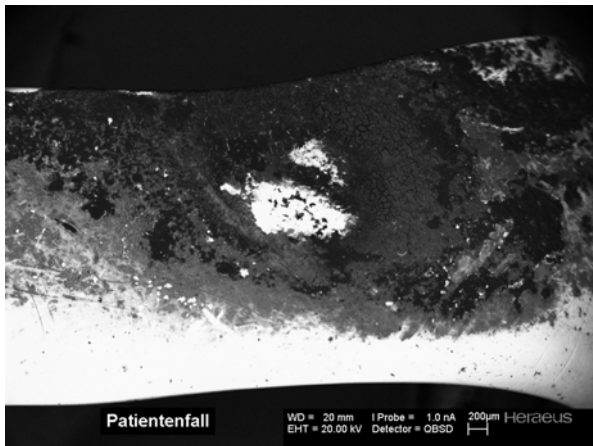


Abb. 3 und 4. Die Molarenbänder unter dem Rasterelektronenmikroskop: die „rostigen“ Verfärbungen erweisen sich als Belag organischer Herkunft. Die Metalloberfläche darunter ist nicht beeinträchtigt.

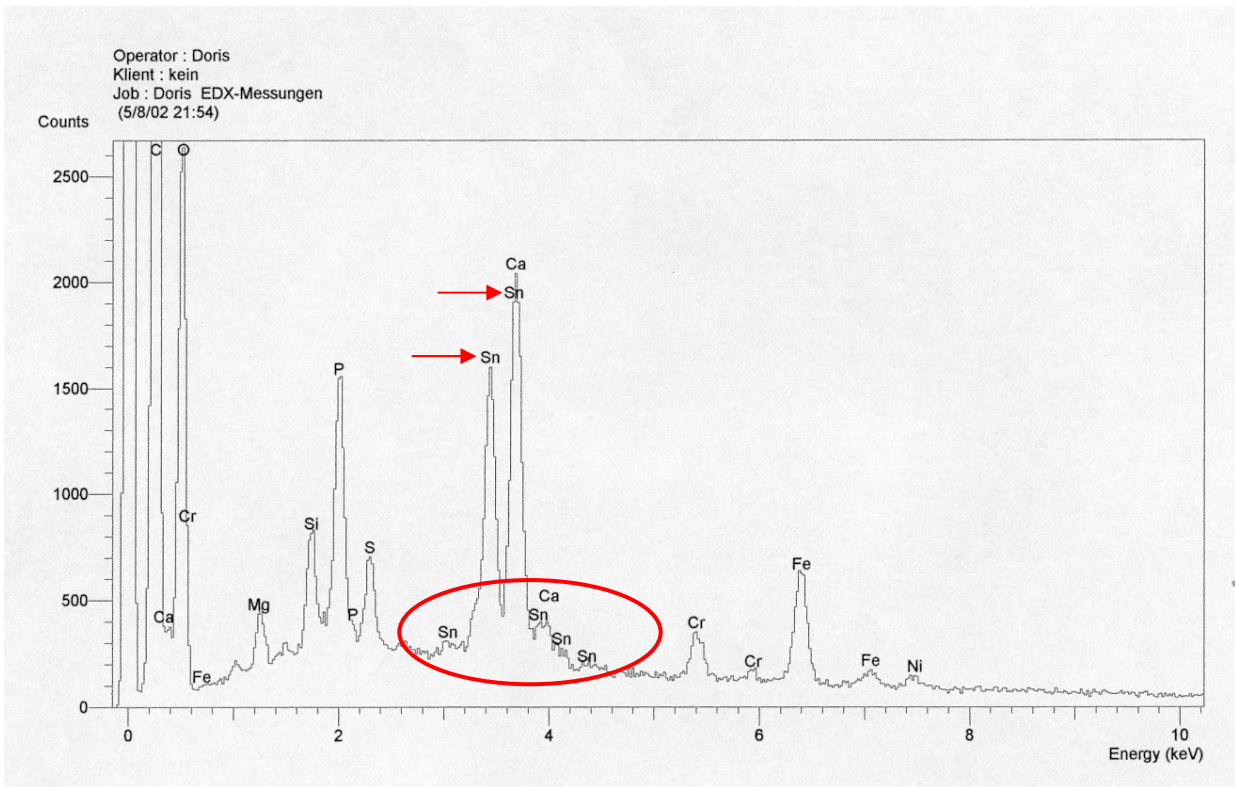


Abb. 5. Ergebnisse der EDX-Analyse bei der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung. In den bräunlich verfärbten Bereichen der Molarenbänder ist Zinn (Sn) nachzuweisen, das möglicherweise von zinnfluoridhaltigen Mundhygieneprodukten stammt.



Abb.6



Abb.7

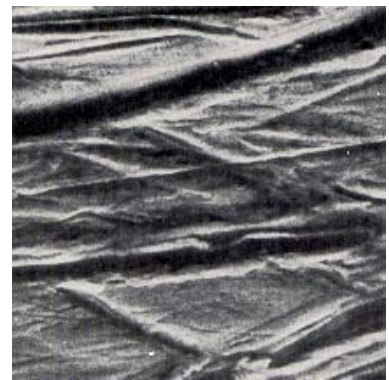


Abb.8

Abb.6-8. Die REM-Aufnahmen von H. Becker [7] zeigen die Oberfläche von neuen Primärteilen, die 15 sec mit einer stark abrasiven Zahncreme (Settima[®]) behandelt wurden. Die Bilder geben die Oberfläche in 230-, 600- und 2300facher Vergrößerung wieder (von links nach rechts). Deutlich zu sehen sind Kratzspuren in Form von Rillen und Riefen, die auf die Einwirkung der Putzkörper zurückzuführen sind.

Material und Methode

Zur Klärung der oben genannten Fragestellungen wurden 4 handelsübliche Zahnpasten und 2 Mundspüllösungen ausgewählt. Um ein möglichst weites Spektrum der angebotenen Produkte zu erfassen, weist jedes davon einen besonderen Inhaltsstoff bzw. einen anderen RDA-Wert (Radioactive Dentine Abrasion) auf (siehe Tabelle 1 u. 2).



Abb. 9. Die verwendeten Mundhygieneprodukte in der Übersicht.

Verwendete Testsubstanzen:

Tab. 1. Zahnpasten

Produktname	Hersteller	Besonderer Inhaltsstoff	RDA-Wert (laut Hersteller)
Blend-a-med Complete®	Procter & Gamble	Triclosan	80 –100
Meridol® - Zahnpasta	GABA	Olafur, Zinnfluorid	75
Pearls & dents®	Dr. Liebe Nachf.	A-C Copolymer 400 A	50
Sensodyne F®	GlaxoSmithKline	KCl, Zinkcitrat	54

Tab. 2. Mundspüllösungen

Produktname	Hersteller	Besonderer Inhaltsstoff	pH-Wert
Corsodyl®	GlaxoSmithKline	Chlorhexidindigluconat	5,8
Meridol® - Mundspüllsg.	GABA	Olafur, Zinnfluorid	3,6

1. Korrosionstest

Um den möglichen korrosiven Einfluss der Zahnpasten und Mundspüllösungen auf kieferorthopädische Bänder und Brackets in vitro zu ermitteln, wurden die zu prüfenden Werkstücke in Testlösungen eingelegt.

Als Prüfobjekte dienten zunächst nur Molarenbänder der Firma Dentaform (Dentaform-Bänder), die aus korrosionsfestem Stahl vom Typ DIN 1.4303 bestehen (Zusammensetzung siehe Tab. 3). Diese weisen eine erheblich größere Oberfläche als Brackets auf, so dass korrosive Veränderungen leichter und besser (d.h. deutlicher) zu erkennen sein sollten. Für den Fall, dass tatsächlich korrosive Erscheinungen auftreten würden, waren entsprechende weiterführende Versuche auch mit Brackets vorgesehen. (Die Stahlsorten zur Herstellung von Brackets unterscheiden sich in der Werkstoffzusammensetzung nicht grundlegend von denen zur Fertigung von Bändern, die Korrosionsfestigkeit kann jedoch voneinander abweichen).

Tab. 3 Zusammensetzung der Stahllegierung der getesteten Molarenbänder (Dentaform „Dentaform“)

DIN	US-Norm	% Fe	% Cr	% Ni	% C
1.4303	305	68-72	17-19	11-13	≤ 0,07

Die Testlösungen der Zahnpasten („slurries“) wurden unter der Annahme einer durchschnittlichen Putzdauer von 3 min und einer damit verbundenen Speichelflussrate von 3-4 ml / min in einer 1:5 Verdünnung angesetzt (2g Zahnpaste auf 10 ml Lösungsmittel). Als Lösungsmittel diente destilliertes Wasser, das mit Hilfe von Natronlauge auf einen pH-Wert von 7,0 eingestellt wurde. Die getesteten Mundspüllösungen wurden unverdünnt angewendet. Vor dem Einlegen in die Testlösungen erfolgte eine rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Bänder, um etwaige Oberflächenveränderungen nach Abschluss der Testreihe sichtbar machen zu können. Zusätzlich wurde das Ausgangsgewicht per Analysenwaage bestimmt. Die zu prüfenden Molarenbänder wurden anschließend für einen Zeitraum von 35 Tagen bei 37° C in die Testlösungen eingelegt, nachdem zuvor der pH-Wert der einzelnen Lösungen bestimmt worden war (siehe Tab. 4 und 5). Der gewählte Zeitraum entsprach dem bei der Firma Dentaform üblichen Intervall, um die Korrosionsfestigkeit von Stahllegierungen zu testen. (Dieser Hersteller richtet sich in den übrigen Versuchsbedingungen nach den Vorgaben des statischen Immersionstests nach ISO/DIS 10271 [23]).

Die Bänder wurden im wöchentlichen Abstand, nach vorausgehender Reinigung im Ultraschallbad, gewogen.

Nach Abschluss der Versuche erfolgte eine zweite rasterelektronenmikroskopische Untersuchung sowie eine Messung der Oberflächenrauigkeit. Die verwendeten Testlösungen wurden anschließend mittels TXRF-Spektroskopie (Totalreflexion-Röntgen-Fluoreszenz-Spektroskopie) chemisch analysiert. Dabei wurden die Konzentrationen an Eisen-, Chrom- und Nickelionen im Vergleich zu den Ausgangs-Testlösungen ermittelt.

Mit diesen Untersuchungsverfahren sollte ein eventueller Materialverlust der Prüfobjekte, wie er bei Korrosionsvorgängen zu erwarten wäre, nachgewiesen werden. Dabei dienten die REM-Aufnahmen und die Rauigkeitsmessungen zur Ermittlung eines qualitativen Effektes, während durch das Wiegen der Bänder und durch die chemische Analyse der Testlösungen eine Quantifizierung der Substanzverluste ermöglicht werden sollte.

Tab. 4. pH-Werte der Zahnpasta-Wasser-Gemische (slurries)

Testsubstanz in 1:5 Verdünnung	pH-Wert
Blend-a-med Complete	8,0
Meridol – Zahnpaste	5,0
Perls & dents	5,5
Sensodyne F	5,8

Tab. 5. pH-Werte der Mundspüllösungen

Mundspüllösung	pH-Wert
Corsodyl	5,8
Meridol-Mundspüllösung	3,6

2. Putzversuch

Um den möglichen mechanischen Einfluss der ausgewählten Zahnpasten auf die Oberflächenbeschaffenheit der Molarenbänder zu testen, wurden diese in einem zweiten Versuch in eine Putzmaschine eingespannt, die die Belastung während einer 3 Jahre dauernden Behandlung simulieren sollte. Bei dieser Untersuchung ging es

vorrangig um die Ermittlung eines qualitativen Effekts. Aus diesem Grund wurden sowohl für das Zeitintervall als auch für die Belastungsgröße Extremwerte gewählt.

Vor Versuchsbeginn wurden REM-Aufnahmen sowohl der Bänder als auch der Zahnbürstenköpfe angefertigt und die Oberflächenrauigkeit der Bänder bestimmt.

Als Putzmaschine diente der Kausimulator der Fa. WILLYTEC, der mit Hilfe einer speziellen Aufnahmevorrichtung für Zahnbürsten für diesen Versuch umgebaut worden war (Eigenkonstruktion, angefertigt von der Fa. SINGULUS TECHNOLOGIES, siehe Abb. 10-18). Dadurch war es möglich, sowohl die Hubhöhe der Zahnbürste, die Putzgeschwindigkeit als auch die Anpresskraft zu variieren. Durch ein spezielles Rücklaufsystem erfolgte eine ständige Umspülung des Bürstenkopfes mit dem Zahnpasta-Wassergemisch. Dabei war es wichtig, eine Apparatur zu konstruieren, bei der die Slurries nicht mit metallischen Teilen in Kontakt kommen konnten. Die zu Beginn eingesetzte Zahnrادpumpe musste gegen eine metallfreie Drehschieberpumpe ausgetauscht werden, da die Messingzahnäder des Pumpengetriebes von den Slurries angegriffen worden waren. Dadurch kam es zur Freisetzung von Kupfer, welches sich auf der Stahloberfläche der Molarenbänder ablagerte (siehe Abb. 19-22). Bei der später verwendeten, metallfreien Versuchsapparatur wurden derartige Erscheinungen nicht mehr beobachtet.

Die Wahl der Versuchsbedingungen ging von folgenden Überlegungen aus: Bei gründlichem Zähneputzen erfährt eine einzelne Zahnfläche etwa 10 Putzzyklen, d.h. die Zahnbürste fährt ca. zwanzigmal in horizontaler oder vertikaler Richtung über den Zahn (1 Zyklus = 1 Auf- und Abbewegung). Bei zweimaligem Zähneputzen pro Tag sind dies 7.300 Putzzyklen pro Jahr bzw. 21.900 Putzzyklen in 3 Jahren. Die Putzgeschwindigkeit spielt dabei keine Rolle, umso mehr jedoch die Kraft, mit der die Zahnbürste auf die Zahnoberfläche gedrückt wird. Während aktuelle Lehrmeinungen eine Anpresskraft von 1 N (entsprechend 100 g) empfehlen, wurde für diese Versuchsreihe der doppelte Wert von 2 N (entsprechend 200 g) angesetzt. Die Einstellung dieser Kraft erfolgte über einen justierbaren Federmechanismus, der zuvor mit einer Waage geeicht worden war.

Die Durchführung der Versuche erfolgte im Dauerbetrieb, d.h. jedes Molarenband wurde ohne Unterbrechung mit 21.900 Zyklen belastet. Für jeden Versuch wurde ein

neuer Bürstenkopf (aronal-öko-dent[®], mittelhart) eingesetzt. Ein Austauschen der Slurries während der jeweils ca. 4 ½ Stunden dauernden Tests wurde nicht vorgenommen, da eine Flüssigkeitsmenge von 300 ml im Umlauf war. Eine übermäßige Abnutzung der Putzkörper konnte somit ausgeschlossen werden. Dadurch, dass die Slurries im Pumpkreislauf ständig in Bewegung gehalten wurden, war eine gleichmäßige Durchmischung der Suspensionen gewährleistet. Eine Ausnahme stellte der Putzversuch mit Pearls & dents-Zahnpaste dar, da die in diesem Produkt enthaltenen Polymerkügelchen das Schlauchsystem verstopften. Hier war es nötig, in Abständen von 5-10 Minuten das Slurrie manuell aufzumischen, um eine gleichmäßige Verteilung der festen Bestandteile beizubehalten.

Nach Abschluss der Versuche wurden die getesteten Molarenbänder im Ultraschallbad gereinigt und anschließend im Rasterelektronenmikroskop auf Oberflächenveränderungen hin untersucht. Weiterhin erfolgte eine zweite Messung der Oberflächenrauigkeit mit dem Perthometer. Wiegungen wurden an den im Putzversuch eingesetzten Bändern nicht durchgeführt, da das Entfernen der mit Autopolymerisat an der Versuchsapparatur fixierten Testkörper nur mit mechanischen Mitteln möglich war. Eine Verfälschung der Messergebnisse durch iatrogen verursachte Materialverluste wäre hierbei nicht auszuschließen gewesen.

In einem weiteren Putzversuch wurde getestet, inwieweit Brackets, und hier insbesondere der Bracketslot, durch Zahnbürsten- bzw. Zahnpastenkontakt in der Oberflächenbeschaffenheit verändert werden. Wie schon in der Einleitung erwähnt, spielt hierbei der Aspekt der Funktionalität der festsitzenden Apparatur eine wichtige Rolle: eine Erhöhung der Oberflächenrauigkeit im Bereich des Slots kann die Gleitbewegung des Drahtbogens im Slot beeinträchtigen bzw. verhindern.

Das Versuchsdesign unterschied sich jedoch gegenüber den Versuchen mit den Molarenbändern hinsichtlich der Zyklenanzahl: Grund dafür ist die Tatsache, dass der Bracketslot nur dann mit der Zahnbürste in Kontakt kommen kann, wenn der Drahtbogen der festsitzenden Apparatur ausligiert ist. Dies ist normalerweise nur dann der Fall, wenn der Bogen im Rahmen eines Kontrolltermins beim Behandler gewechselt und der Patient vor dem Einligieren eines neuen Bogens zur Zahnreinigung angewiesen wird. Daher wurden in der zweiten Serie die Testkörper lediglich mit 3.500 Zyklen belastet. Dies entspricht ungefähr 1/6 der errechneten Putzzyklen für die

Bänder und stellt somit einen Wert dar, der selbst bei Brackets, die nur während eines Teils der Behandlung an einem Bogen anligiert sind (z.B. bei verlagerten Zähnen), nicht erreicht wird.

Die Brackets wurden nach Abschluss der Versuche unter dem REM hinsichtlich eventueller Verschleißspuren untersucht. Eine Messung der Oberflächenrauigkeit wurde nicht durchgeführt, da der Slotbereich mit den zur Verfügung stehenden Messgeräten nicht erfasst werden konnte.

Aufbau der Apparatur für den Putzversuch



Abb. 10. Der Kausimulator der Fa. WILLYTEC: im Vordergrund rechts die Steuerungseinheit, links daneben die mikroprozessorgesteuerte Pumpe für das Rücklaufsystem der „slurries“. Im Hintergrund links der eigentliche Simulator.

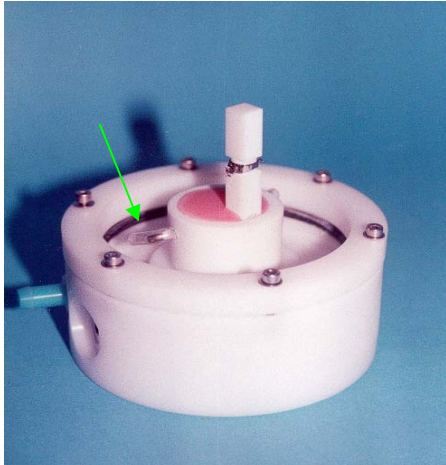


Abb. 11 und 12. Probenr ager f ur B ander (links) und Brackets (rechts). Um Kontakt zu Fremdmetallen zu verhindern, wurden die Probenr ager aus Teflon bzw. PMMA gefertigt. Der Haltedorn am Probenr ager wurde zudem mit Silikonschlauch ummantelt (Pfeil).

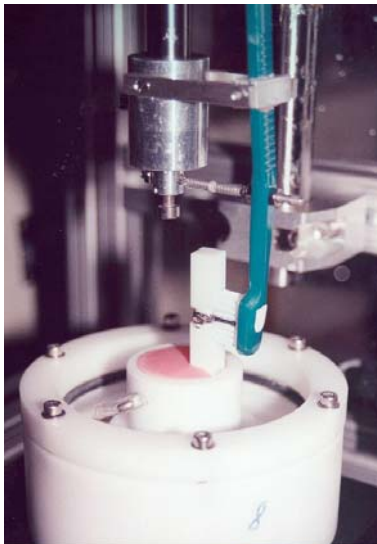


Abb. 13 und 14. Die Probenr ager sind im Simulator fixiert. Es erfolgt nun die Einstellung von Anpresskraft und Hubh ohe der Zahnb urste.

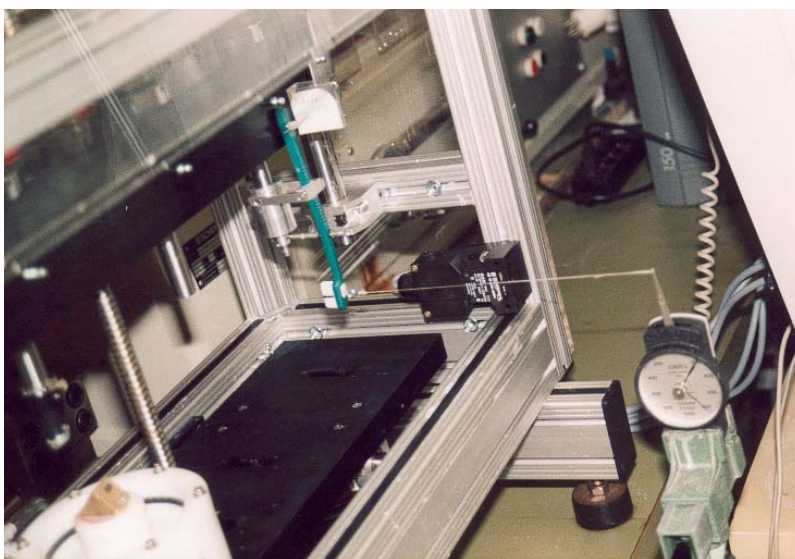
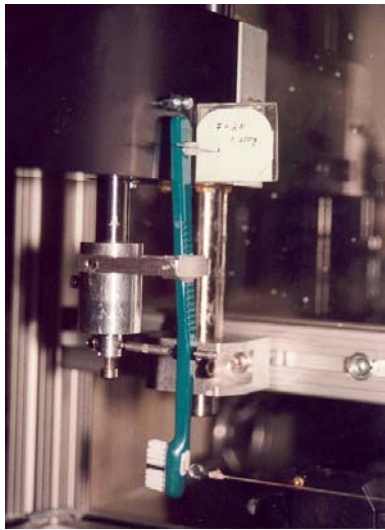
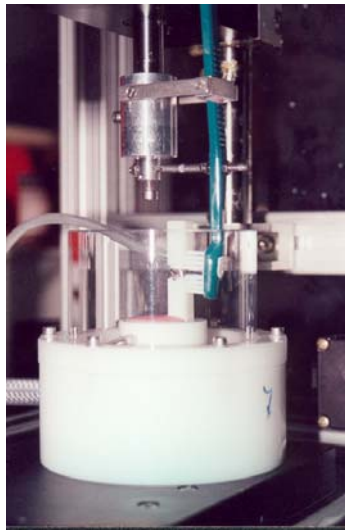


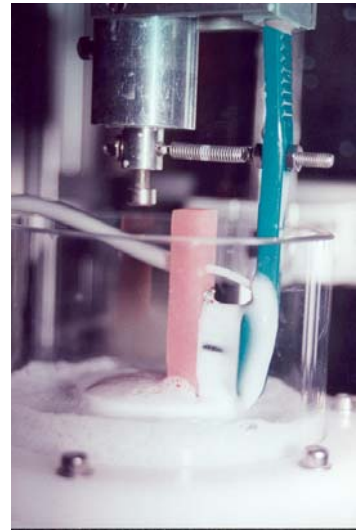
Abb. 15. Die Justiervorrichtung zum Einstellen der Anpresskraft.



16. Einstellen der Anpresskraft auf 2 N.



17. Einsetzen des Versuchsgefäßes.



18. Der Simulator in Aktion.



Abb. 19



Abb. 20



Abb. 21



Abb. 22

Abb. 19-22. Verkupferte Bänder, die durch korrodierende Messingteile im Pumpsystem entstanden sind. Das freigesetzte Kupfer lagert sich auf den Stahloberflächen ab.

1. REM-Aufnahmen

Um mögliche Veränderungen der Materialoberflächen der Versuchskörper optisch darzustellen, wurden von den Molarenbändern sowohl vor als auch nach den Versuchen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht. Dabei kamen unterschiedliche Vergrößerungen zur Anwendung: Zur Übersicht wurden Bilder in 100facher, zur detaillierten Oberflächendarstellung zusätzliche Aufnahmen in 500- und 1000facher Vergrößerung angefertigt. Die rasterelektronenmikroskopischen Bilder der Testobjekte zeigten im Vorher/Nachher-Vergleich keinerlei sichtbare Veränderungen der Materialoberflächen, die auf einen mechanischen bzw. chemischen Einfluss der getesteten Mundhygieneprodukte hinweisen würden. Einzige Ausnahme: das Molarenband, das in Meridol-Mundspüllösung getestet worden war (Abb.29-34). Insbesondere an den im Putzversuch belasteten Molarenbändern, bei denen am ehesten eine Veränderung zu erwarten gewesen wäre, konnten keine Verschleißerscheinungen wie bspw. Riefen oder Rillen festgestellt werden. Die einzelnen Aufnahmen zeigen zwar diffuse Kratzspuren und Vertiefungen auf den Bandoberflächen, diese sind jedoch auf den Herstellungsprozess zurückzuführen, da sie bereits bei den fabrikneuen Objekten beobachtet werden können. Im Rahmen des Polierprozesses kommen die Metallteile mit immer feineren Polierpartikeln in Kontakt, die die Oberfläche homogenisieren, jedoch aufgrund der größeren Härte mikroskopisch feine Kratzer hinterlassen. Dieselben Resultate ergaben sich bei den getesteten Brackets: Auch hier waren keine Anzeichen von Abrasionsvorgängen zu beobachten.

Ganz anders sah es dagegen bei den Borsten der verwendeten Zahnbürsten aus, bei denen eindeutig ein abrasiver Verschleiß zu erkennen ist (Abbildung 41 u. 42). Die vormals abgerundeten Borsten zeigten im Kopfbereich eine deutliche Abflachung, die darauf hinweist, dass hier die Hauptbelastung in diesem tribologischen System aufgetreten ist.

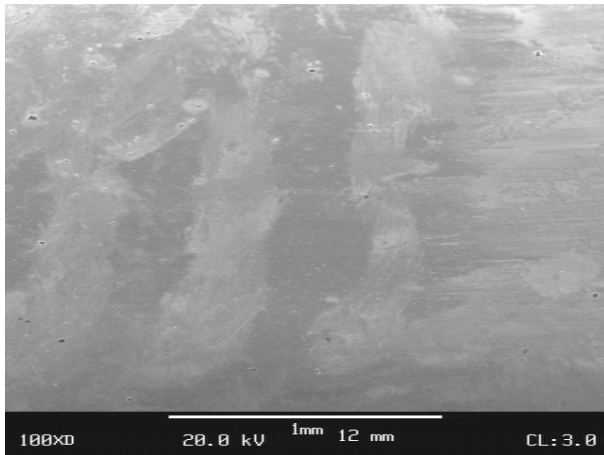


Abb. 23

REM-Aufnahmen des Molarenbandes, das mit blend-a-med-complete-Zahnpaste im Putzversuch getestet wurde, bei 100facher Vergrößerung (links vorher, rechts nach dem Versuch). Diese Zahnpaste hatte den höchsten RDA-Wert aller getesteten Produkte (80-100 laut Hersteller). Abrasive Erscheinungen hätten hier am deutlichsten ausfallen müssen. Es ist jedoch allenfalls eine Homogenisierung der Oberfläche im Sinne einer Politur zu erkennen.

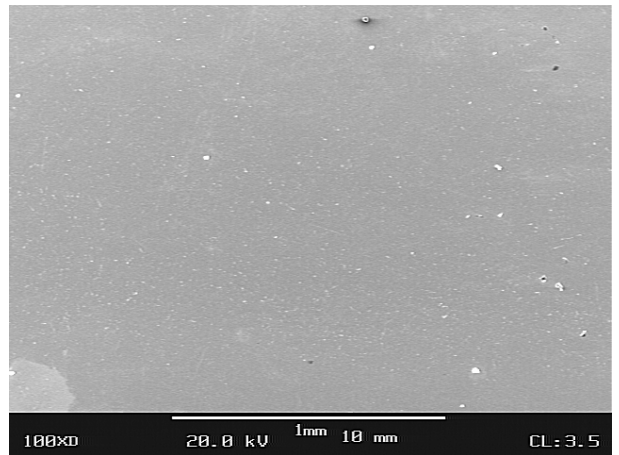


Abb. 24

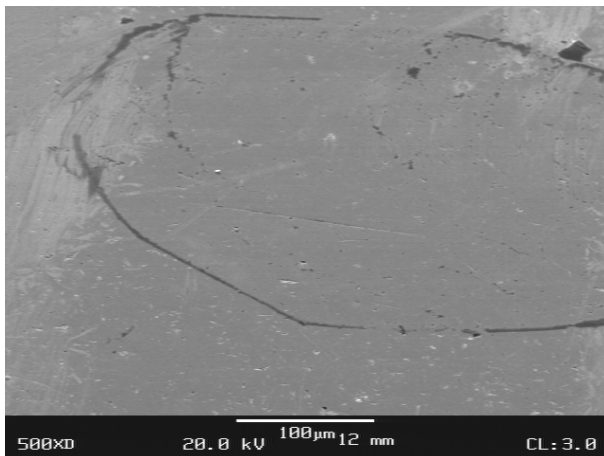


Abb.25

Dasselbe Band aus Abb. 23/24 in 500facher Vergrößerung. Die schwarze Linie auf dem linken Bild ist ein Artefakt, das vermutlich von Lösungsmittelresten, mit denen die Bänder vorher gereinigt wurden, herrührt. Auf der rechten Abbildung, nach dem Putzversuch, ist hiervon nichts mehr zu erkennen. Die Metalloberfläche selbst ist nahezu unverändert.

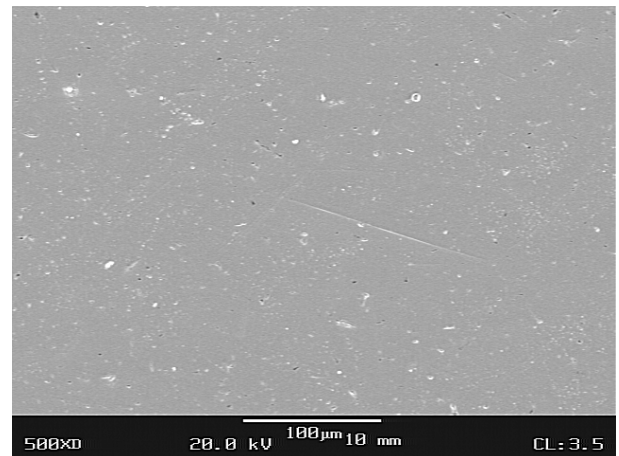


Abb.26

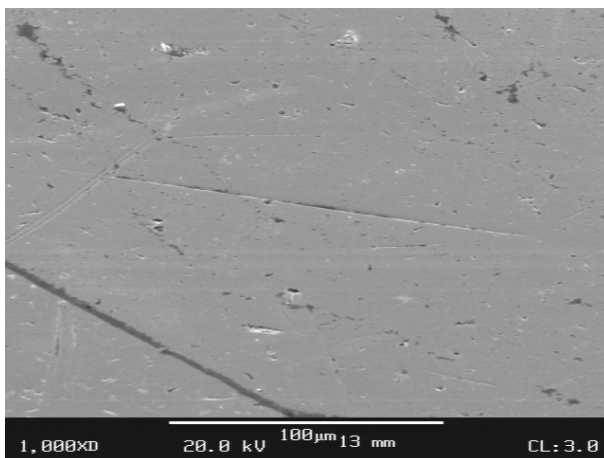


Abb. 27

Das Molarenband aus Abb.23/24 in 1000facher Vergrößerung. Auch hier sind keine nennenswerten Oberflächenveränderungen im Sinne von Rillen oder Riefen zu erkennen, die auf stattgefundenen Abrasionsvorgänge hinweisen würden.

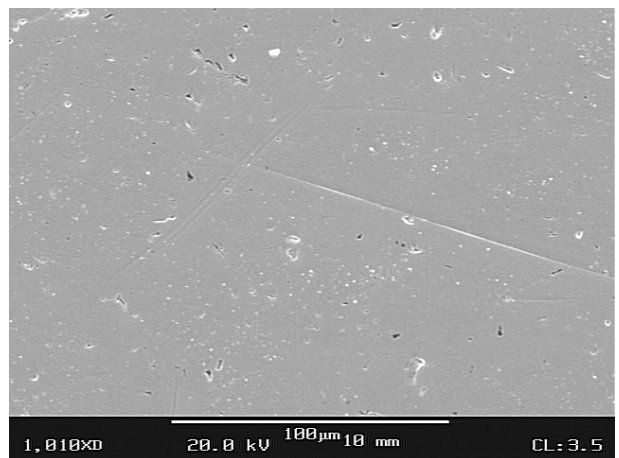


Abb.28

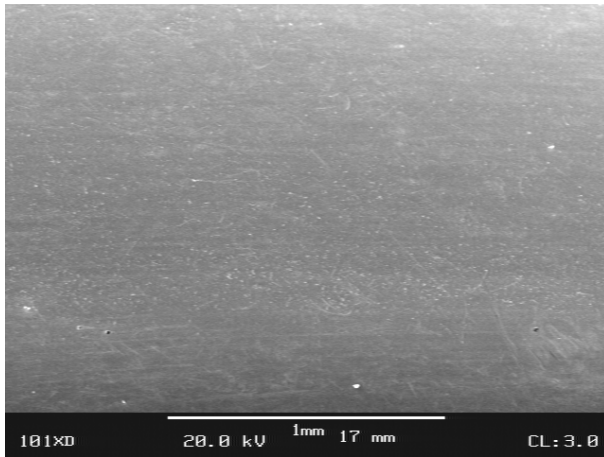


Abb.29

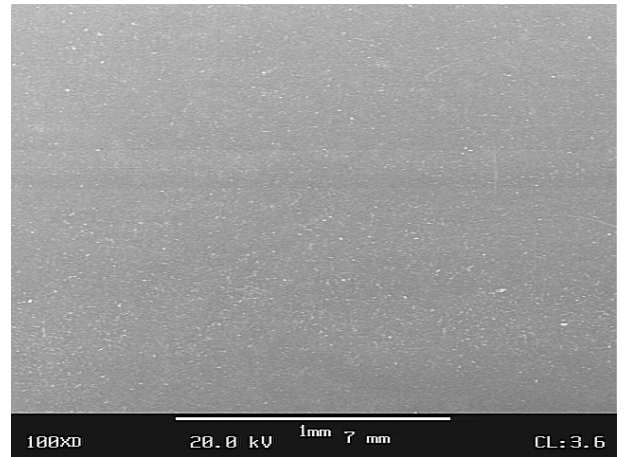


Abb.30

Molarenband aus dem Korrosionstest (Meridol-Mundspüllösung) im Vorher/Nachher-Vergleich: Bei 100facher Vergrößerung sind keine nennenswerten Veränderungen der Materialoberfläche zu erkennen (links vorher, rechts nach dem Versuch).

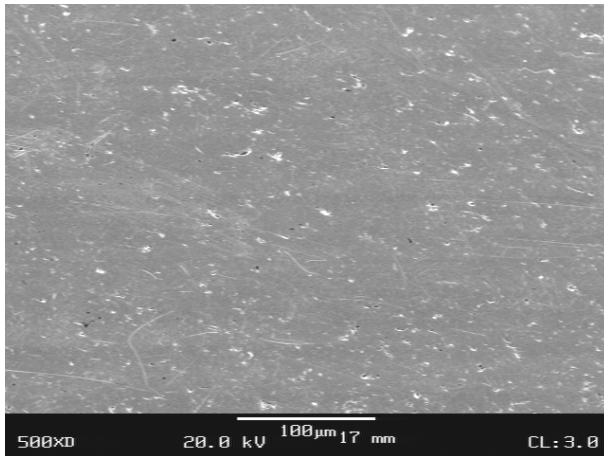


Abb.31

Dasselbe Band aus Abb.29/30 bei 500facher Vergrößerung.

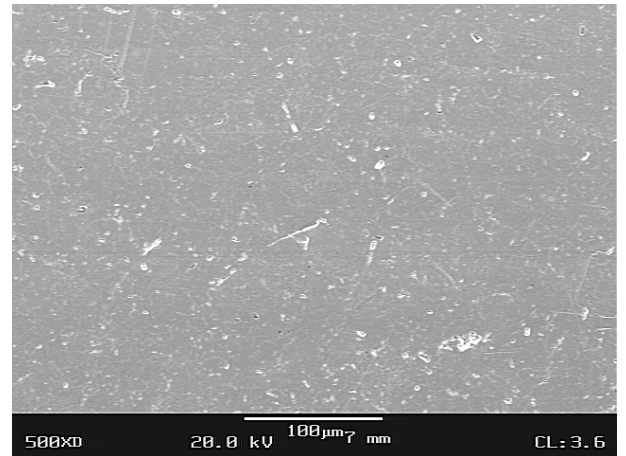


Abb.32

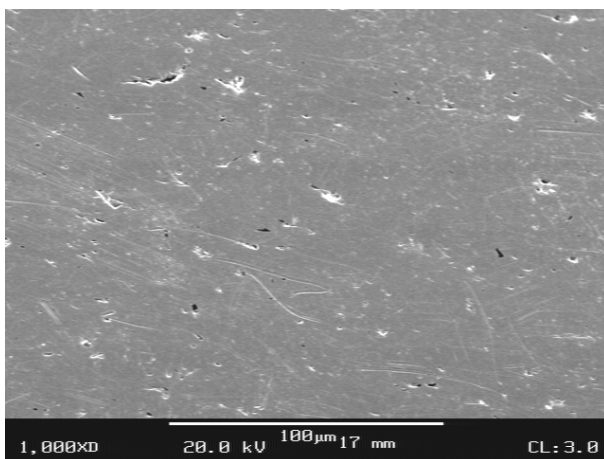


Abb.33

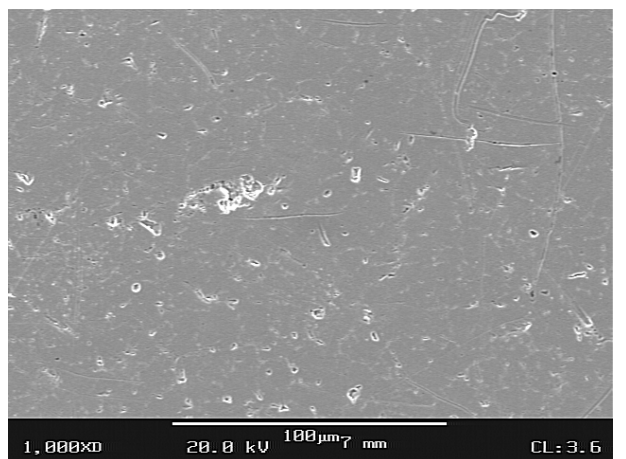


Abb.34

Abschließende Untersuchung des Molarenbandes, das in Meridol-Lösung getestet wurde, bei 1000facher Vergrößerung. Im rechten Bild zeigen sich einige punktförmige Veränderungen, die möglicherweise auf Lochkorrosionsvorgänge zurückgeführt werden können. Das Meridol-Band war das einzige im Versuch, an dem ein messbarer Substanzverlust aufgetreten war.

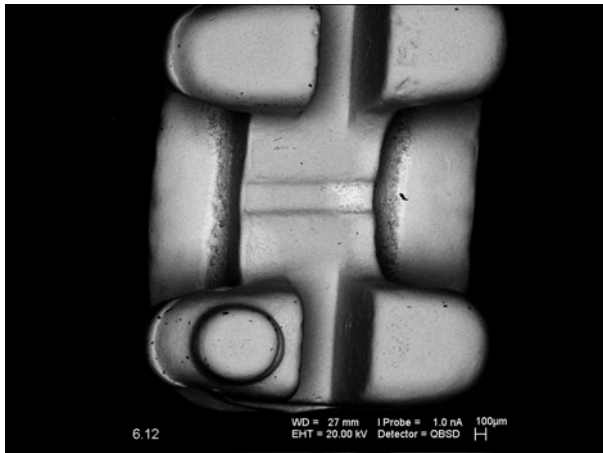


Abb. 35

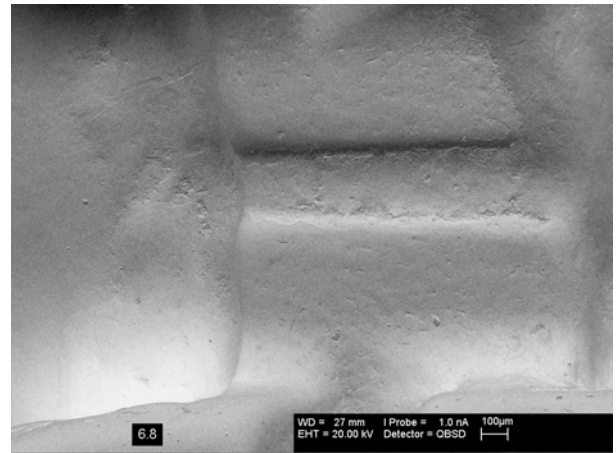


Abb. 36

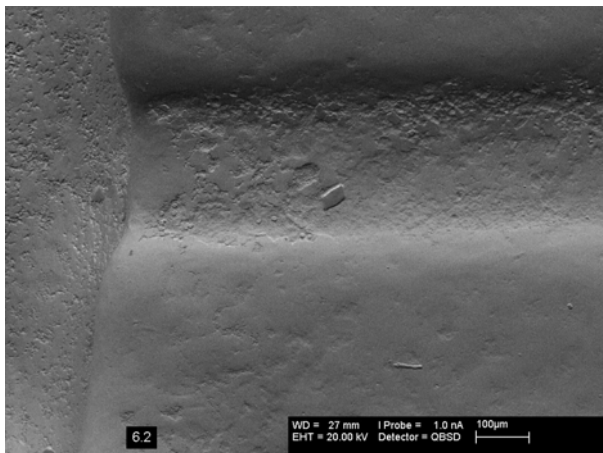


Abb. 37

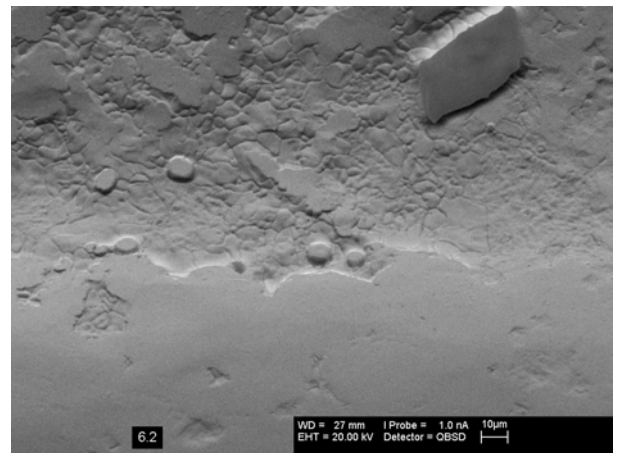


Abb. 38

Die Abb. 35-38 zeigen die Oberfläche eines Brackets bei 20, 50, 100 und 500facher Vergrößerung. In Abb. 38 sind noch versprengte Lotreste zu erkennen, die beim Auflöten der Netzbasis auf den Bracketkörper entstanden sind. Verschleißspuren durch den Putzversuch sind jedoch auch hier nicht zu sehen.

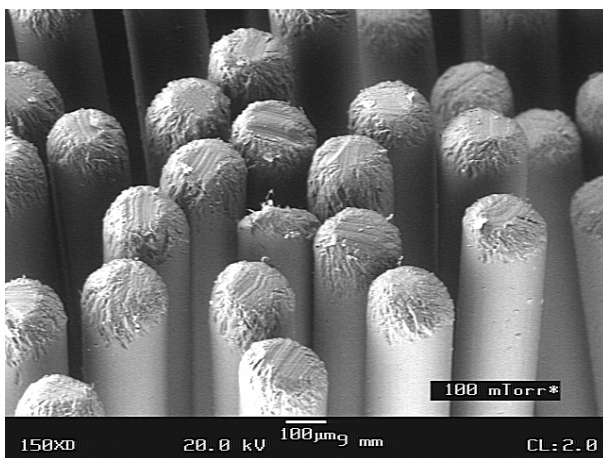


Abb. 39

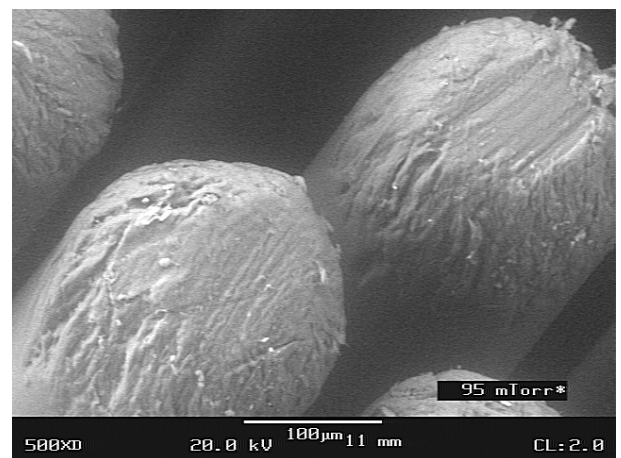


Abb. 40

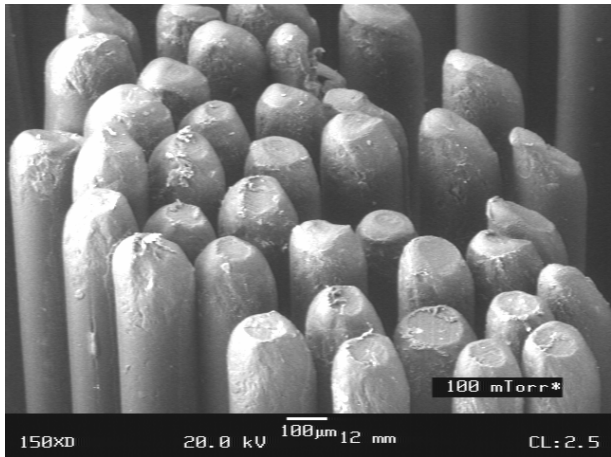


Abb. 41

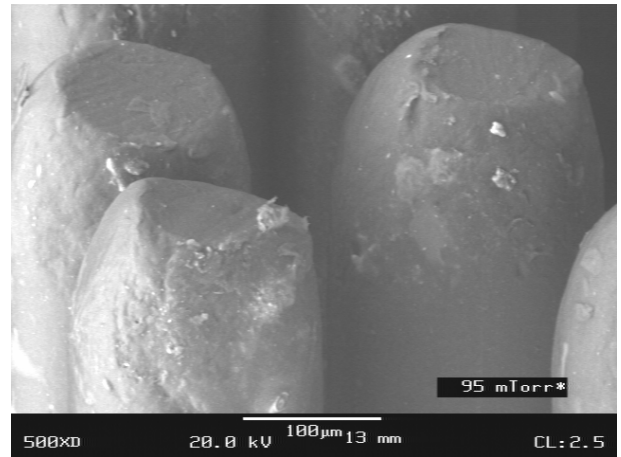


Abb. 42

Die Abbildungen 39-42 zeigen die Veränderungen an den im Putzversuch verwendeten Zahnbürsten. Hier ist eindeutig ein abrasiver Verschleiß zu erkennen (Abb. 39 und 40: neue Zahnbürste, Abb. 41 und 42: Zustand nach 21.900 Putzzyklen), der aufdeckt, welcher Reaktionspartner in diesem tribologischen System die größte Belastung erfahren hat. (Vergrößerung: 150- und 500fach).

2. Rauigkeitsmessungen

Die Messung der Oberflächenrauigkeit der Molarenbänder sollte eine qualitative Beschreibung eventuell aufgetretener Veränderungen der Materialoberflächen ermöglichen. Bei diesem mechanischen Abtastverfahren werden unterschiedliche Messwerte ermittelt, die eine Aussage über die Struktur und die damit zusammenhängende Rauigkeit der Materialoberfläche zulassen.

Wichtig ist dabei vor allem der sogenannte „Mittenrauwert R_a “, der eine Aussage über die Politur des Werkstücks zulässt. Er errechnet sich als arithmetischer Mittelwert aus den Beträgen aller Profilwerte der gemessenen Oberfläche (siehe Abbildung 43a).

Die weiteren Parameter, wie Profiltiefe, maximale Rautiefe etc., geben Extremwerte innerhalb einzelner Messintervalle wieder und sind für die Gesamtbeurteilung der Oberflächenstruktur nicht ausschlaggebend (Abb. 43b-d). Die Messungen wurden von der Firma Dentaurum mit einem Perthometer (Typ „S 2“) der Firma Mahr GmbH, Göttingen durchgeführt.

Bedeutung der einzelnen Messwerte:

1. R_a , R_q Mittenrauwerte (DIN EN ISO 4287, ASME B46.1)

Der **Mittenrauwert R_a** ist der arithmetische Mittelwert der Beträge aller Profilwerte des Rauheitsprofils.

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx$$

Der **Mittenrauwert R_q** ist der quadratische Mittelwert aller Profilwerte des Rauheitsprofils.

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l Z^2(x) dx}$$

$Z(x)$ = Profilwerte des Rauheitsprofils

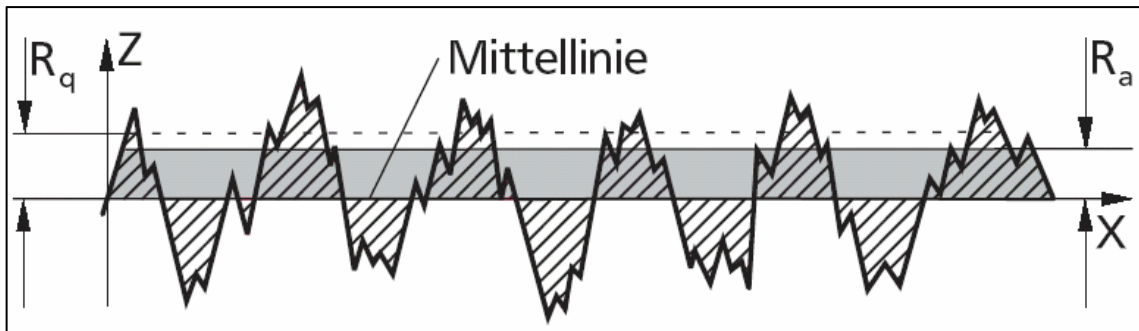


Abb. 43a. Graphische Darstellung von R_a und R_q .

2. R_z , R_{max} Rautiefe (DIN EN ISO 4287, ASME B46.1)

Die **Einzelrautiefe** R_{zi} ist die Summe aus der Höhe der größten Profilspitze und der Tiefe des größten Profiltals des Rauheitsprofils innerhalb einer Einzelmessstrecke.

Die **Rautiefe** R_z ist der arithmetische Mittelwert der Einzelrautiefen R_{zi} aufeinanderfolgender Einzelmessstrecken:

$$R_z = \frac{1}{n}(R_{z1} + R_{z2} + \dots + R_{zn})$$

Die **maximale Rautiefe** R_{max} ist die größte Einzelrautiefe innerhalb der Gesamtmessstrecke.

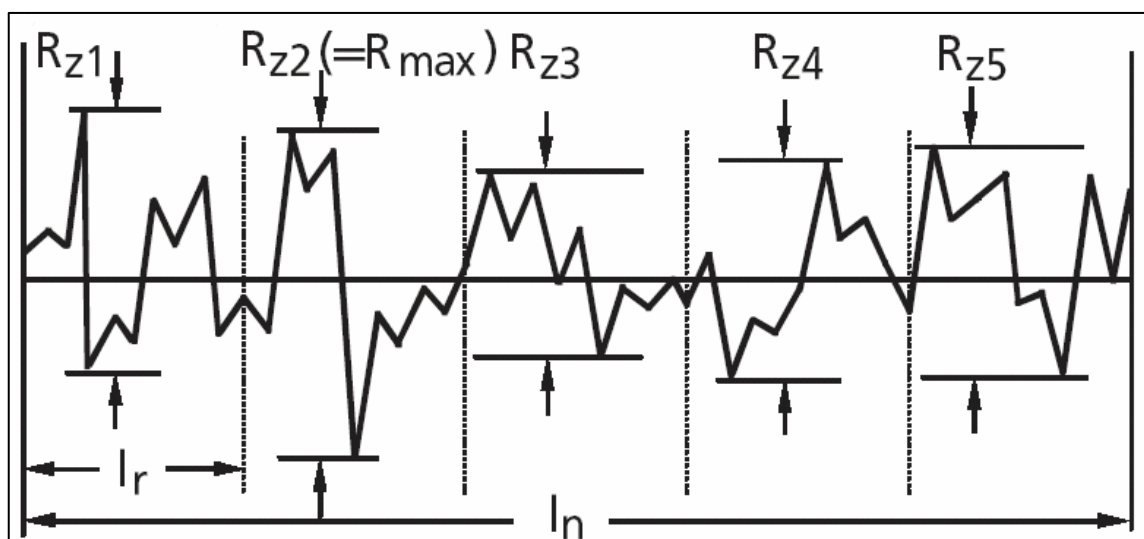


Abb. 43b Graphische Darstellung von R_z / R_{zi} bzw. R_{max} .

3. P_t Profiltiefe (DIN EN ISO 4287, ASME B46.1)

Die Profiltiefe P_t (= Gesamthöhe des P-Profiles) ist die Summe aus der Höhe der größten Profilspitze und der Tiefe des größten Profiltals des P-Profiles innerhalb der Messstrecke. Die Länge der Bezugsstrecke ist anzugeben.

Das P-Profil (Primärprofil) entsteht aus dem ertasteten Profil durch

- Beseitigung der Nennform nach der Methode der kleinsten Summe der Abweichungsquadrate auf der Linie der vorgegebenen Form, z.B. einer Regressionsgeraden und
- durch Abtrennung sehr kurzer Wellenlängen, die nicht in die Auswertung einbezogen werden, mit dem λ_S -Profilfilter.

Durch die kurzwellige Grenzwellenlänge λ_S wird die Vergleichbarkeit wesentlich verbessert. (DIN EN ISO 3274)

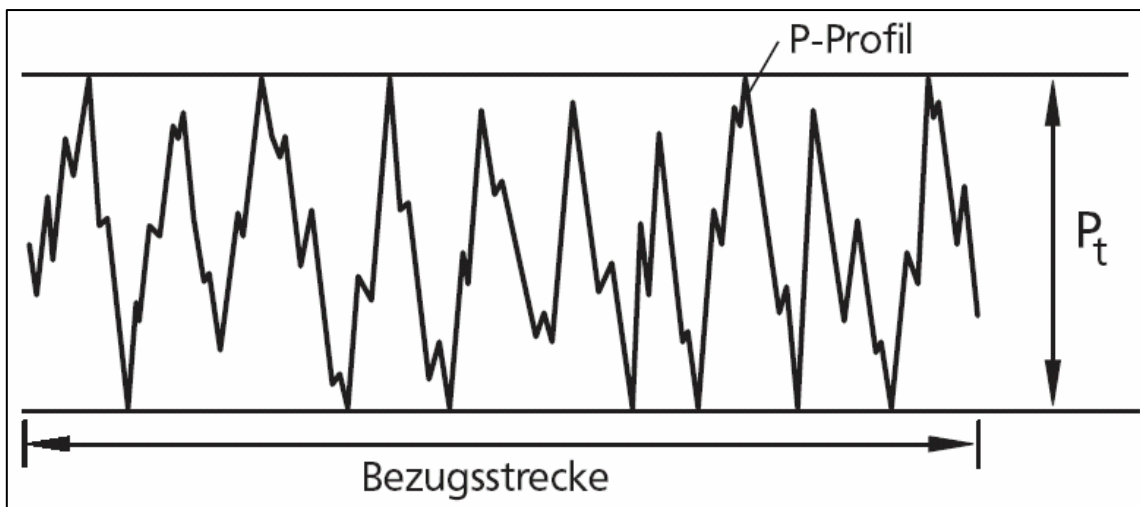


Abb. 43c. Graphische Darstellung von P_t .

4. R_p Glättungstiefe, R_v (DIN EN ISO 4287, ASME B46.1)

R_p ist die Höhe der größten Profilspitze des Rauheitsprofils innerhalb einer Einzelmessstrecke.

R_v ist die Tiefe des größten Profiltals des R-Profiles innerhalb einer Einzelmessstrecke.

Die Summe R_p+R_v ist die Einzelrautiefe R_{zi} .

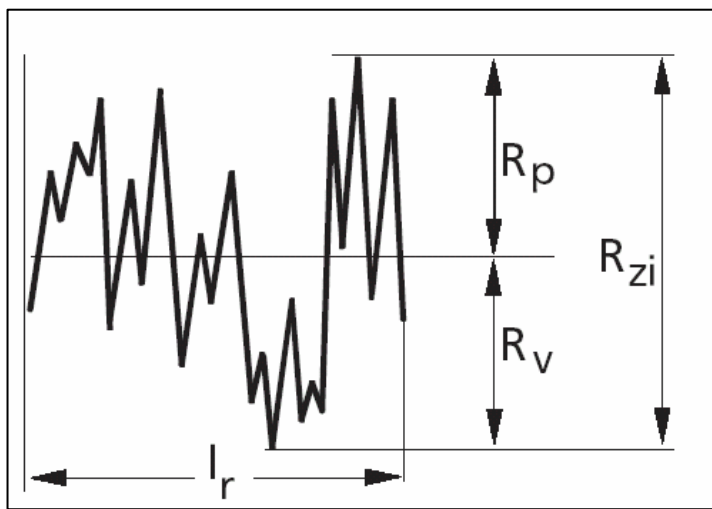


Abb. 43d. Graphische Darstellung der Glättungstiefe R_p und R_v .

Tab. 6: Ergebnisse der Rauigkeitsuntersuchung – Putzversuch

Probe Nr.	R_a (μm)	ΔR_a (%)	R_z (μm)	R_{max} (μm)	R_p (μm)	R_v (μm)	P_t (μm)	ΔP_t (%)
Messungen vor Putzversuch								
1	0,073		0,28	0,34	0,18	0,10	26,2	
2	0,073		0,37	0,48	0,20	0,16	22,3	
3	0,064		0,33	0,43	0,20	0,13	18,4	
4	0,105		0,42	0,60	0,24	0,18	35,2	
5	0,081		0,31	0,48	0,19	0,12	26,4	
Messungen nach Putzversuch								
1	0,062	-15,0	0,28	0,34	0,18	0,09	18,7	-28,6
2	0,070	-4,0	0,37	0,48	0,19	0,18	18,5	-17,0
3	0,063	-1,0	0,32	0,37	0,17	0,16	15,7	-14,7
4	0,086	-18,0	0,25	0,27	0,21	0,05	32,0	-9,1
5	0,092	+13,6	0,32	0,48	0,21	0,11	27,7	+4,9

Erläuterung: Proben 1-5 = Putzversuch, Proben 6-11 = Korrosionstest

1= blend-a-med complete, 2= meridol-Zahnpaste, 3= pearls & dents,

4= Sensodyne F, 5= Wasserprobe

Tab. 7: Ergebnisse der Rauigkeitsuntersuchung – Korrosionstest

Probe Nr.	R _a (µm)	R _z (µm)	R _{max} (µm)	R _p (µm)	R _v (µm)	P _t (µm)
Messungen nach Korrosionstest						
6	0,063	0,41	0,69	0,18	0,23	14,1
7	0,045	0,31	0,42	0,14	0,18	9,0
8	0,090	0,45	0,66	0,22	0,24	25,4
9	0,109	0,40	0,59	0,23	0,18	41,7
10	0,058	0,41	0,53	0,18	0,23	14,5
11	0,049	0,34	0,62	0,16	0,18	10,4

6= blend-a-med complete, 7= meridol-Zahnpaste, 8= pearls & dents,
9= Sensodyne F, 10= Corsodyl-Lösung, 11= meridol-Mundspüllösung

R_a: Mittenrauwert

R_z: Rautiefe

R_{max}: maximale Rautiefe

R_p/R_v: Glättungstiefe

P_t: Profiltiefe

Die Auswertung der Messergebnisse zeigt, dass es an den Bändern des Putzversuchs zu Veränderungen der Oberflächenstruktur gekommen ist:

Bei den Versuchen 1-4, bei denen Zahnpasten eingesetzt wurden, ist in allen Fällen eine **Verringerung** des Mittenrauwertes R_a und der Profiltiefe P_t zu verzeichnen; insbesondere im Versuch Nr. 4, bei dem Sensodyne F zur Anwendung kam, sank R_a um 18%. Durchschnittlich verringerte sich R_a um 9,75%, P_t um 17,5%. Eine Erhöhung von R_a (14%) und P_t (5%) ergab sich nur im Versuch Nr. 5, bei der die Belastung des Testobjekts allein durch die Zahnbürste erfolgte („Wasserprobe“).

Die Rauigkeitsmessungen, die an den Bändern des Korrosionsversuches durchgeführt wurden, lassen hingegen keine eindeutigen Aussagen über evtl. aufgetretene Oberflächenveränderungen zu. Dies ergibt sich aus der Tatsache, dass Messungen der Oberflächenrauigkeit an verschiedenen Punkten ein und desselben Werkstückes vor Durchführung des Versuchs zu stark voneinander abweichenden Ergebnissen geführt hatten, d.h. die Politur und somit die Oberflächenstruktur der Werkstücke war nicht einheitlich.

Messungen des Herstellers an fabrikneuen Bändern ergaben Abweichungen des Mittenrauwertes R_a innerhalb eines Werkstücks von durchschnittlich 10 %. Der Ver-

gleich verschiedener Werkstücke wies sogar eine Bandbreite von über 200% (!) auf (R_a von 0,057 – 0,149 μm , siehe Tabelle 8).

Während bei den Bändern des Putzversuches ein umschriebenes Areal mechanisch belastet worden war und somit ein Vergleich zwischen Vorher- und Nachher-Werten der Oberflächenrauigkeit möglich und sinnvoll war, bestanden beim Korrosionstest andere Ausgangsbedingungen: ein Vergleich zwischen Vorher- und Nachher-Werten wäre nur dann sinnvoll gewesen, wenn man die Messungen exakt an denselben Punkten hätte durchführen können. Dies hätte jedoch eine messtechnische Präzision erfordert, die unter den gegebenen Bedingungen nicht zu erreichen war.

Aus diesem Grund können die ermittelten Werte in Tabelle 7 nur in Beziehung zum „Industriestandard“ gesetzt werden (Tab.8).

Ein Mittenrauwert R_a , der über dem Durchschnittswert fabrikneuer Bänder (0,104 μm) lag, war nur bei Probe Nr.9 (Sensodyne F) zu beobachten. Allerdings befindet sich dieser Wert noch im Rahmen der normalen Bandbreite (<0,149 μm), so dass keine Aussage über eine mögliche Veränderung bzw. deren Richtung getroffen werden kann. Die übrigen Messwerte von R_a liegen unterhalb des Durchschnittswertes fabrikneuer Bänder, die Werte der Proben 7 und 11 sogar unterhalb der Untergrenze der herstellungsbedingten Bandbreite (<0,057 μm), so dass hier eine Verringerung der Oberflächenrauigkeit der Werkstücke vermutet werden kann. Eine definitive Beurteilung wäre jedoch nur durch weiterführende Untersuchungen möglich.

Tab. 8. Oberflächenrauigkeitsmessungen an fabrikneuen Bändern

Nr.	R_a (μm)	R_z (μm)	R_{max} (μm)	R_p (μm)	R_v (μm)	P_t (μm)
1	0,109	0,62	1,01	0,29	0,34	15,0
2	0,130	0,92	1,27	0,33	0,60	21,4
3	0,085	0,51	0,62	0,29	0,22	15,6
4	0,109	0,60	0,79	0,31	0,29	16,3
5	0,086	0,56	0,66	0,28	0,28	5,0
6	0,149	1,20	1,97	0,31	0,89	5,4
7	0,057	0,40	0,49	0,21	0,19	4,7
8	0,103	0,91	1,13	0,40	0,51	5,8
9	0,073	0,48	0,56	0,26	0,22	8,3
10	0,142	1,02	1,55	0,46	0,56	7,2
Mittelwert	0,1043	0,722	1,005	0,314	0,41	10,467
Standard- Abw.	0,019	0,161	0,270	0,020	0,148	5,963

Oberflächenrauigkeitsmessungen an fabrikneuen Bändern zur Ermittlung eines „Industriestandards“ (Fa. Dentaurum). Wie zu erkennen, gibt es beim Mittenrauwert R_a und der Profiltiefe, aber auch bei den anderen Parametern deutliche Messunterschiede zwischen den einzelnen Werkstücken. (rot=Maximalwerte, grün=Minimalwerte).

3. Gewichtsbestimmung

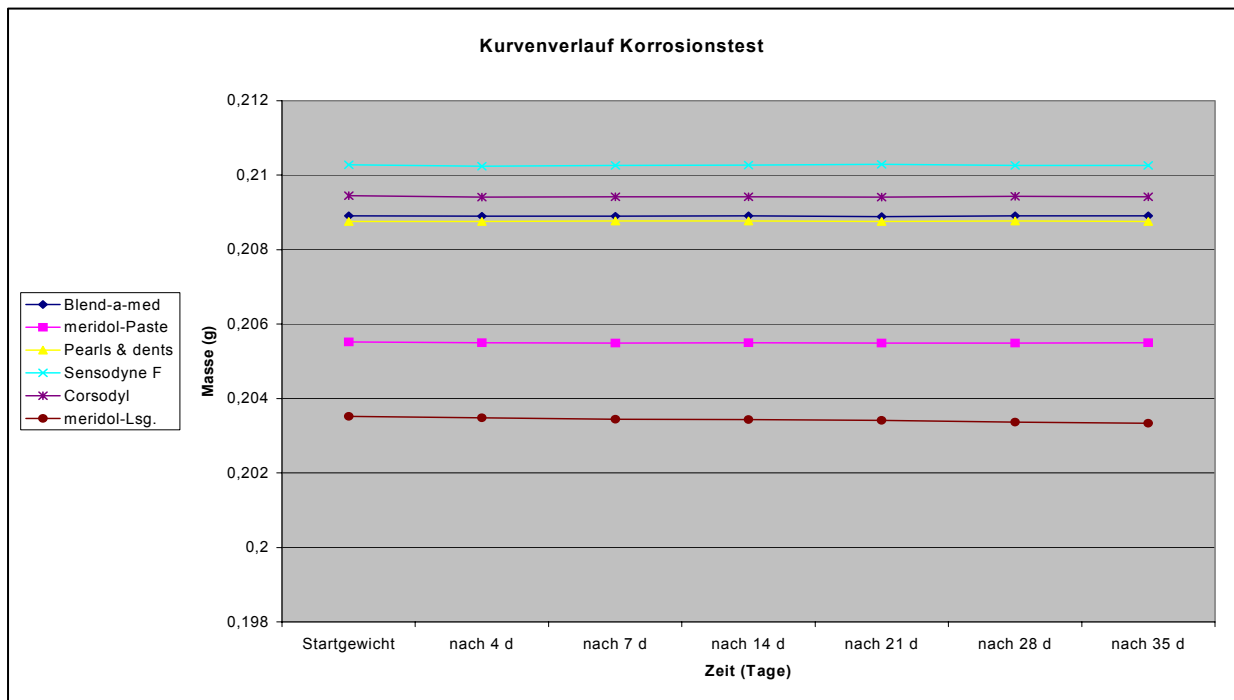
Um einen weiteren Indikator für mögliche Oberflächenveränderungen an den Testobjekten zu erhalten, wurden die Molarenbänder des Korrosionstests vor, während und nach Beendigung des Versuchs gewogen. Grundgedanke war dabei ein zu erwartender Substanzverlust der Testobjekte, wenn es zu korrosiven Vorgängen kommen sollte. Verwendet wurde für die Messungen eine Analysenwaage der Firma Sartorius (Modell 1712), die mit einer Genauigkeit von $\pm 10 \mu\text{g}$ Gewichtsbestimmungen im $1/100.000 \text{ g}$ – Bereich ermöglichte.

Wie schon weiter oben erwähnt, wurden die Prüfkörper des Putzversuchs keiner Gewichtsbestimmung unterzogen, da durch die Versuchsbedingungen iatrogene Substanzverluste nicht ausgeschlossen werden konnten.

In Tabelle 9 sind die Ergebnisse der Messungen aufgeführt. Pro Band wurden jeweils 3 Messungen durchgeführt, die Ablesung erfolgte nach 60 s. Es zeigt sich, dass es lediglich bei Probe Nr. 6 (meridol-Mundspüllösung) zu einem nachweisbaren Gewichtsverlust ($190 \mu\text{g} \approx 0,1\%$) gekommen ist. Alle anderen Proben weisen im Rahmen der Messtoleranz ihr Anfangsgewicht auf.

Tabelle 9. Ergebnisse der Gewichtsbestimmungen an den Molarenbändern des Korrosionstests (in g)

Testsubstanz	Ausgangsgewicht	nach 4 d	nach 7 d	nach 14 d	nach 21 d	nach 28 d	nach 35 d
Blend-a-med	0,20891g	0,20890	0,20889	0,20892	0,20888	0,20892	0,20892
	0,20891	0,20890	0,20891	0,20889	0,20890	0,20891	0,20891
	0,20891	0,20890	0,20888	0,20892	0,20889	0,20890	0,20890
Meridol-Paste	0,20553 g	0,20551	0,20549	0,20549	0,20550	0,20550	0,20550
	0,20552	0,20550	0,20549	0,20550	0,20549	0,20547	0,20548
	0,20550	0,20550	0,20549	0,20550	0,20548	0,20550	0,20551
Pearls & dents	0,20876 g	0,20875	0,20876	0,20873	0,20875	0,20877	0,20876
	0,20876	0,20876	0,20877	0,20874	0,20876	0,20878	0,20876
	0,20877	0,20876	0,20877	0,20873	0,20876	0,20876	0,20876
Sensodyne F	0,21027 g	0,21024	0,21027	0,21029	0,21029	0,21027	0,21028
	0,21028	0,21024	0,21026	0,21025	0,21030	0,21025	0,21027
	0,21029	0,21025	0,21027	0,21027	0,21028	0,21026	0,21025
Corsodyl-Lösung	0,20945 g	0,20941	0,20943	0,20941	0,20942	0,20943	0,20943
	0,20946	0,20942	0,20942	0,20942	0,20940	0,20942	0,20942
	0,20944	0,20942	0,20941	0,20943	0,20941	0,20945	0,20943
Meridol-Lösung	0,20354 g	0,20348	0,20345	0,20343	0,20343	0,20336	0,20336
	0,20353	0,20347	0,20344	0,20344	0,20340	0,20338	0,20332
	0,20351	0,20349	0,20345	0,20342	0,20341	0,20336	0,20334



Tab.10. Gewichtsveränderung der Bänder im Korrosionsversuch

Produkt	Anfangsgewicht (g)	Endgewicht (g)	Δm (μg)	Δm (%)
Blend-a-med	0,20891	0,20891	+/- 0	+/- 0,00
Meridol-Paste	0,20552	0,20550	(-20)	(-0,01)
Pearls & dents	0,20876	0,20876	+/- 0	+/- 0,00
Sensodyne F	0,21028	0,21027	(-10)	(-0,005)
Corsodyl	0,20945	0,20943	(-20)	(-0,01)
Meridol-Lösung	0,20353	0,20334	-190	-0,10

Abb.43e / Tab.10. Kurvenverlauf der Messwerte des Korrosionstests, die lediglich für das in Meridol-Mundspüllösung eingelegte Band (unterste Kurve) einen geringen Gewichtsverlust nachweisen können ($190 \mu\text{g} = \sim 0,1 \%$). In der Tabelle sind die relativen Änderungen in μg und % angegeben. Die eingeklammerten Werte liegen im Bereich des Messfehlers und geben daher keine Tendenz wieder.

4. Totalreflexion-Röntgenfluoreszenz-Analyse (TXRF)

Als abschließende Untersuchung wurden die Zahnpasta-Wassergemische des Korrosionstests einer Konzentrationsbestimmung der Elemente Eisen, Chrom und Nickel unterzogen. Als Testverfahren wurde die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Analyse (TXRF) gewählt, die speziell zur Spurenanalyse und zur nichtdestruktiven Analyse von Oberflächen geeignet ist. Die Untersuchung wurde von Mitarbeitern des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt/Main unter der Leitung von Prof. Dr. Kolbesen durchgeführt.

Diese Untersuchungsmethode ermöglicht heute den Nachweis von Elementen der Ordnungszahlen ≥ 14 (Si) bis zu einem Grenzwert von $2 \cdot 10^{-13}$ g (0,2 pg). Man nutzt dabei die charakteristischen Emissionsspektren der nachzuweisenden Elemente, die entstehen, wenn die Materialproben mit Röntgenstrahlung angeregt werden. Die Intensität der emittierten Röntgenstrahlung ist dabei proportional der Konzentration der nachzuweisenden Elemente. Die Besonderheit der TXRF-Spektroskopie liegt darin, dass durch den extrem flachen Einfallswinkel der Röntgenstrahlung ($\alpha < 0,1^\circ$) und die Wellenlänge von $\lambda < 10$ nm keine Beugung im optisch dichteren Trägermaterial erfolgt (optisch poliertes Quarzglas), sondern das Phänomen der Totalreflexion auftritt. Dies erklärt sich dadurch, dass bei diesen Wellenlängen die Brechzahl der meisten Stoffe < 1 wird. Daraus ergeben sich zwei Vorteile: Zum einen beträgt die Penetrationstiefe der Röntgenstrahlung im Probenträger nur wenige nm; es tritt folglich nur wenig Störstrahlung (Untergrund) auf, die durch das Material des Probenträgers verursacht wird. Zum anderen geht wenig Strahlung durch Absorption oder Streuung verloren, so dass das Signal-Rausch-Verhältnis sehr klein ist. Die Verwendung von Halbleiterdetektoren und entsprechenden Verstärkerschaltungen erhöhen dabei die Sensibilität noch zusätzlich.

Ein weiterer Vorteil der TXRF-Spektroskopie liegt darin, dass nicht nur Materialien, die auf den Probenträger aufgebracht werden, untersucht werden können, sondern Materialoberflächen als solche direkt der Analyse zugänglich sind, ohne dass es dabei zu Materialveränderungen oder -verlusten kommt.

In der vorliegenden Untersuchung wurden von den einzelnen Zahnpasta-Wassergemischen jeweils drei Proben á 5 μ l entnommen. Die Proben wurden auf einen Quarzprobenträger aufgetragen und mit 5 μ l eines Rubidium-Standards (zur Kalibrierung, 2 mg/l) versetzt. Das Lösungsmittel wurde anschließend verdampft und unter folgenden Parametern vermessen:

TXRF-Instrument: EXTRA IIA (Atomika Instruments)
Anregung: Mo K(α) Filter 2, W (Brems) Filter 2
Messzeit: 1000 s
Messfehler: $\pm 3\%$

Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Tabelle 11 und 12 aufgeführt.

Tabelle 11. Konzentrationen zu Versuchsbeginn.

Testsubstanz	Fe (mg/l)	Cr (mg/l)	Ni (mg/l)	Mo (mg/l)
Blend-a-med	2,15	-	-	-
Meridol-Paste	0,66	-	-	-
Pearls & dents	0,21	-	-	-
Sensodyne F	1,48	-	-	-
Corsodyl-Lösung	-	-	-	-
Meridol-Lösung	-	-	-	-

Tabelle 12. Konzentrationen nach 5 Wochen.

Testsubstanz	Fe (mg/l)	Cr (mg/l)	Ni (mg/l)	Mo (mg/l)
Blend-a-med	2,31	-	-	-
Meridol-Paste	0,69	-	-	-
Pearls & dents	0,27	-	-	-
Sensodyne F	2,13	-	-	-
Corsodyl-Lösung	-	-	-	-
Meridol-Lösung	0,33	0,89	0,69	-

Die Auswertung der Messergebnisse zeigt, dass es bei sämtlichen Zahnpasta-Wassergemischen zu einer Erhöhung der Fe-Konzentration gekommen ist, die im Durchschnitt bei 21,25 % lag (5-44%). Auffallend ist der starke Anstieg in der Sensodyne F-Testlösung (44%). Wichtiger als die prozentualen Veränderungen sind jedoch die absoluten, da diese theoretisch die Bestimmung einer Korrosionsrate ermöglichen. Die Messwerte bewegen sich zwischen +0,03 und +0,65 mg/l Differenz. Auch hier liegt Sensodyne F an der Spitze.

Während bei den Zahnpasta-Wassergemischen in keiner Probe Nickel oder Chrom nachgewiesen werden konnte, zeigen sich diese Elemente jedoch deutlich bei der Meridol-Mundspüllösung. Bemerkenswert ist vor allem die Tatsache, dass in der Ausgangslösung der Nachweis nicht möglich war. Dies deutet daraufhin, dass das Testobjekt tatsächlich einem korrosiven Verschleiß unterlegen ist und entsprechende Legierungsbestandteile in Lösung gegangen sind. Bestätigt wird diese Vermutung durch die Ergebnisse der Gewichtsbestimmung, die lediglich für das Meridol-Band einen Massenverlust angezeigt hatten.

Bei der Corsodyl-Mundspüllösung konnte keines der gesuchten Elemente, weder zu Beginn noch nach Versuchsende, nachgewiesen werden.

1. Putzversuch

1.1 Darstellung als Tribo-System¹

Um die Vorgänge und Ergebnisse des Putzversuchs besser verstehen bzw. interpretieren zu können, ist es sinnvoll, diesen Versuch unter ingenieurwissenschaftlichen Aspekten als sogenanntes „Tribologisches System“ oder kurz: „Tribo-System“ zu betrachten. Die Tribologie (von gr. „tribein“ = reiben), als fächerübergreifende Disziplin innerhalb der Ingenieurwissenschaften, befasst sich mit den Phänomenen der Reibung, des Verschleißes und der Schmierung technischer Systeme. Ziel dabei ist es, durch Strukturanalyse die Parameter Reibung und Verschleiß und somit Energie- und Stoffverluste zu minimieren und gleichzeitig einen störungsfreien Betrieb mit hohem Wirkungsgrad und großer Zuverlässigkeit zu gewährleisten.

Eine genaue Definition liefert DIN 50323.

Tribologische Systeme weisen prinzipiell gleichartige Strukturen auf (siehe Abb. 44). Dabei spielt es keine Rolle, ob es sich um energie- bzw. stoffdeterminierte Systeme oder um signal- bzw. informationsdeterminierte Systeme handelt. Bei energie- und stoffdeterminierten Systemen erfolgt durch die Systemstruktur eine Umwandlung der Eingangsgrößen, die durch Kontakt- und Bewegungsvorgänge von Bauteilen und Substanzen, sprich: von Festkörpern, Flüssigkeiten oder Gasen charakterisiert ist. Dabei treten zwangsläufig Energie- und Materialverluste auf. Bei signal- und informationsdeterminierten Systemen (Telekommunikation, EDV) treten tribologische Prozesse durch die immer moderner werdende elektronische Datenverarbeitung und den abnehmenden Anteil mechanischer Komponenten zusehends in den Hintergrund. Beachtung erfordern sie jedoch nach wie vor bei mechanischen Schaltvorgängen und Speichermedien wie bspw. Festplatten und anderen magnetischen Datenträgern.

¹ Die in diesem Kapitel dargestellten physikalisch-technischen Grundlagen der Tribologie entstammen mehrheitlich, wie auch die vorhandenen Abbildungen, dem „Tribologie-Handbuch“ von H. Czichos [12].

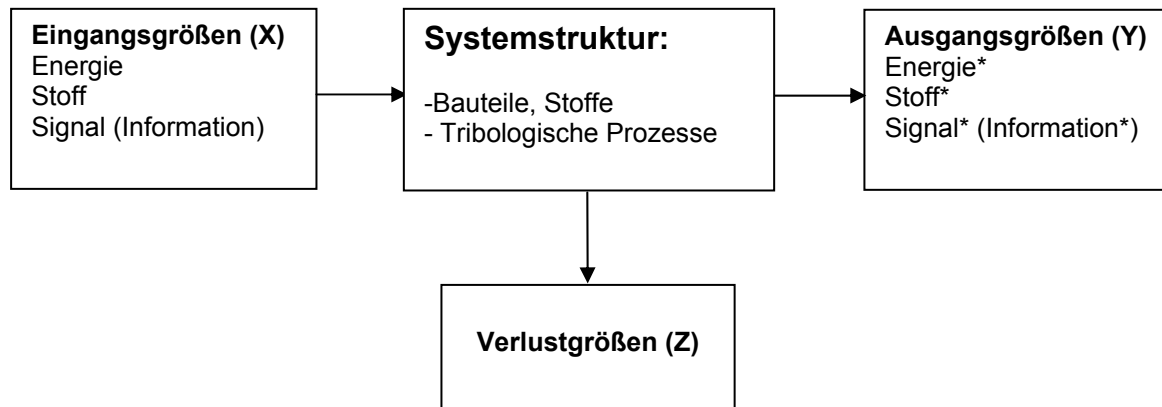


Abb. 44. Allgemeine Darstellung tribotechnischer Systeme [12; S.1].

Den prinzipiellen Aufbau eines Tribosystems gibt Abbildung 45 wieder. Grundsätzlich beteiligt sind ein Grundkörper und ein dazu in Kontakt tretender Gegenkörper, an denen sich die tribologischen Prozesse abspielen. Grund- und Gegenkörper können durch einen Zwischenstoff (bspw. ein Schmierfilm oder auch ein zu bearbeitender Werkstoff) getrennt sein. Solange sich das System nicht im Hochvakuum befindet, wird die Systemstruktur zusätzlich von einem Medium umgeben – in der Regel ein Gas (Luft) oder eine Flüssigkeit.

Grund- und Gegenkörper und ggf. der Zwischenstoff unterliegen im aktiven System einer tribologischen Beanspruchung, die durch das sogenannte „Beanspruchungskollektiv“ charakterisiert ist. Dazu gehören die Größen Kinematik (Bewegungsform), Normalkraft, Geschwindigkeit, Temperatur und Zeit (Beanspruchungsdauer).

Durch die tribologische Beanspruchung ergeben sich Messgrößen, die die Belastung des Systems und damit den Stoff- und Energieverlust widerspiegeln. Dazu gehören Reibungs- und Verschleissmessgrößen sowie akustische, thermische und elektrische Messgrößen.

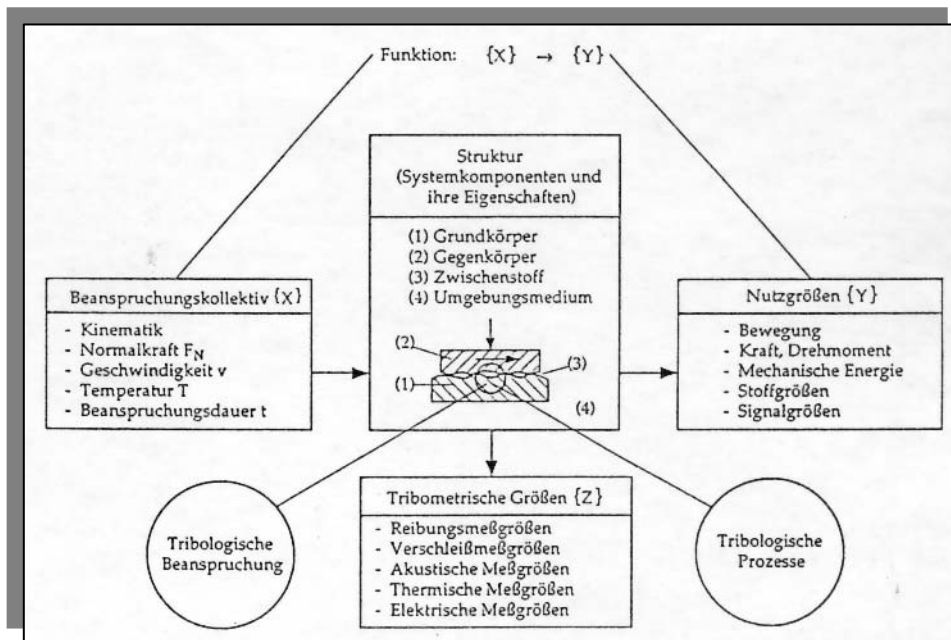


Abb. 45. Kenngrößen und Parameter tribotechnischer Systeme [12; S.13].

Unter diesen Gesichtspunkten fällt es relativ leicht, den durchgeführten Putzversuch als Tribo-System darzustellen (Abb. 46):

Grundkörper in diesem System sind die Molarenbänder bzw. Brackets, die durch den Gegenkörper in Form der Zahnbürste belastet werden. Das Zahnpasta-Wassergemisch stellt den Zwischenstoff dar, das Umgebungsmedium ist Luft.

Das Beanspruchungskollektiv setzt sich vor allem aus Kinematik, Normalkraft und Beanspruchungsdauer zusammen, Temperatur und Geschwindigkeit spielen in diesem Versuch eine untergeordnete Rolle.

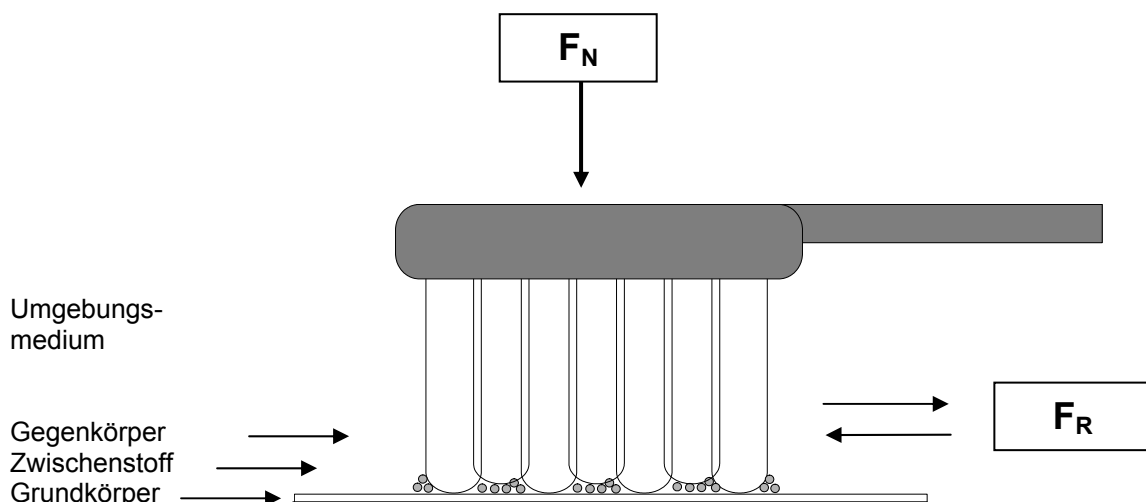


Abb. 46. Darstellung des Putzversuchs als tribologisches System.

1.2 Welche tribologischen Prozesse hätten auftreten können ?

1.2.1 Reibung

Dass bei den durchgeführten Putzversuchen Reibungsprozesse aufgetreten sein müssen, ist unmittelbar einsichtig: Reibung ist definiert als Bewegungswiderstand, der eine Relativbewegung kontaktierender Körper verhindert (Ruhreibung, statische Reibung) oder einer Relativbewegung entgegenwirkt (Bewegungsreibung, dynamische Reibung). Da die Zahnbürste im Versuch mit einer Kraft von 2N auf die Molarenbänder bzw. die Brackets gedrückt wurde, kann unter Anwendung des Reibungsgesetzes für die Festkörperreibung nach Amontons-Coulomb (1699, 1785)

$$F_R = f * F_N$$

das Auftreten einer Reibungskraft vorausgesetzt werden [12; S.74].

(F_R =Reibungskraft, F_N =Normalkraft, f =Reibungszahl als Proportionalitätsfaktor).

In Anlehnung an DIN 50281, in der die unterschiedlichen Reibungsarten definiert werden, ist, bezogen auf den Putzversuch, von einer „Mischreibung“ auszugehen. Das bedeutet, dass hier Vorgänge der Festkörperreibung, bei denen Grund- und Gegenkörper direkten Kontakt haben, neben Vorgängen der Flüssigkeitsreibung, bei denen Grund- und Gegenkörper durch einen Flüssigkeitsfilm getrennt sind, gleichzeitig auftreten können.

Von der Kinematik her ist der Putzversuch der Gleitreibung zuzuordnen (im Vergleich dazu: Rollreibung, Bohrreibung), bei der ausschließlich translatorische Bewegungen von Grund- bzw. Gegenkörper ausgeführt werden. Mögliche Reibungsmechanismen, die bei solchen Bewegungsabläufen auftreten können, sind Adhäsions-, Deformations- und Furchungsprozesse, die die Phase der Energieumsetzung bei Reibungsvorgängen charakterisieren. Die Mikrokontakte, an denen diese Prozesse stattfinden, sind örtlich und zeitlich stochastisch verteilt. Da sich die einzelnen Reibungsvorgänge überlagern, ist jedoch eine Voraussage bzw. Berechnung der zu erwartenden Gesamtreibung in der Regel nicht realisierbar und kann nur experimentell und auch nur für die betreffende Systemstruktur ermittelt werden. Allgemeingültige Aussagen, mit denen das Verhalten anderer tribotechnischer Systeme vorhergesagt werden könnte, sind nur in sehr begrenztem Umfang möglich.

1.2.2 Verschleiß

Von höherem Interesse als die Reibungsvorgänge waren bei dieser Untersuchung die möglichen Verschleißvorgänge, die theoretisch hätten auftreten können.

Verschleiß ist nach DIN 50320 als „fortschreitender Materialverlust aus der Oberfläche eines festen Körpers (Grundkörper), hervorgerufen durch mechanische Ursachen“, definiert. Zu diesen Ursachen zählen Kontakt- und Relativbewegungen eines festen, flüssigen oder gasförmigen Gegenkörpers.

Ähnlich wie bei dem Phänomen Reibung, werden auch beim Verschleiß verschiedene *Verschleißarten* sowie *Verschleißmechanismen* unterschieden. Von den zahlreichen Verschleißarten, die sich hinsichtlich der beteiligten Gegenkörper und der Kinematik unterscheiden, sind im Bezug auf den Putzversuch nur der „Gleitverschleiß“ und der „Furchungverschleiß“ denkbar, d.h. Verschleißarten, die bei translatorischen Bewegungen von Grund- bzw. Gegenkörper auftreten und durch direkten Festkörper-Festkörperkontakt bzw. Festkörper-Partikelkontakt charakterisiert sind. Beim „Furchungverschleiß“ muss zusätzlich zwischen der sogenannten „Gegenkörperfurchung“ und der „Teilchenfurchung“ durch einen abrasiven Zwischenstoff unterschieden werden (siehe Abb.48).

Das Zahnpasta-Wassergemisch stellt mit den Putzpartikeln, die als Abrasivstoff zu werten sind, in diesem Fall eine Mischung aus Flüssigkeitsfilm und feinkörnigem Zwischenstoff (Suspension) dar.

Bei den möglichen Verschleißmechanismen muss zwischen den rein mechanischen Vorgängen, die zu Rissbildung und Stoffabtrennung führen, und solchen, bei denen zusätzlich chemische Bindungen im Kontaktbereich von Grund- und Gegenkörper auftreten, unterschieden werden. Erstere werden mit den Begriffen „Oberflächenzerrüttung“ und „Abrasion“ gekennzeichnet, letztere mit „Adhäsion“ und „Tribochemische Reaktionen“. Prinzipiell sind bei Gleitverschleißvorgängen sämtliche der erwähnten Mechanismen denkbar, beim Furchungverschleiß lediglich die Abrasion.

Unter „Oberflächenzerrüttung“ versteht man Materialermüdungsprozesse, die durch das Auftreten von Rissbildungen und im weiteren Verlauf durch die Bildung loser Verschleißpartikel charakterisiert sind. Ursache für diese Form des Verschleißes sind Normal- und Tangentialkräfte, die von den Mikrokontakten aufgenommen werden und zu Spannungsspitzen in und unterhalb der Kontaktgrenzflächenbereiche führen

können. Besonders in periodisch beanspruchten Bereichen der Kontaktpartner kann so durch Akkumulation von Gitterverzerrungen und Gitterfehlern die Entstehung und Ausbreitung von Submikro- und Mikrorissen begünstigt werden. Die Vereinigung von sich ausbreitenden Rissen kann letztlich zum endgültigen Bruch innerhalb des Werkstoffs führen („Abblättern“).

Mit „Abrasion“ werden all jene Verschleißprozesse bezeichnet, die direkte Materialabtrennungen von Grund- oder Gegenkörper verursachen. Dazu gehören, wie in Abb.47 gezeigt, die Prozesse des „Mikropflügens“, des „Mikroermüdens“, des „Mikrospanens“ und des „Mikrobrechens“. Das Auftreten dieser Erscheinungen setzt im allgemeinen voraus, dass der Gegenkörper bzw. der abrasive Zwischenstoff wesentlich härter und rauher ist als der Grundkörper. Das „Mikrobrechen“ ist dabei in erster Linie bei spröden Werkstoffen mit geringer Bruchzähigkeit (z.B. keramische Materialien) zu beobachten.

Während Oberflächenzerrüttung und Abrasion rein mechanische Verschleißmechanismen darstellen, kommen bei Adhäsion und tribochemischen Reaktionen Wechselwirkungen auf atomarer bzw. molekularer Ebene hinzu. Bei der Adhäsion kann es infolge hoher lokaler Pressungen im Bereich der Mikrokontakte zur Durchdringung schützender Oberflächendeckschichten (z.B. Oxidschichten bei Metallen) und somit zur Ausbildung lokaler Grenzflächenbindungen zwischen den Kontaktpartnern kommen („Kaltverschweißungen“ bei Metallen). Diese können eine höhere Festigkeit besitzen als die Ausgangswerkstoffe von Grund- und Gegenkörper, so dass bei erneuter Relativbewegung der Kontaktpartner Materialübertrag und lokales „Fressen“ auftreten können – die ursprüngliche Kontakt-Grenzfläche geht dabei verloren. Bei Abtrennung solcher Zonen durch Ermüdungs- oder Abrasionsprozesse, entstehen Verschleißpartikel, die wiederum als Abrasivstoff wirken und somit die Werkstoffzerstörung noch beschleunigen können.

Tribochemische Reaktionen sind gegenüber der Adhäsion durch chemische Reaktionen von Grund- oder Gegenkörper mit Bestandteilen des Umgebungsmediums oder des Zwischenstoffs gekennzeichnet. Durch die tribologische Beanspruchung, die häufig mit einer Temperaturerhöhung im Kontaktbereich verbunden ist, befinden sich die Kontaktflächen in einem Zustand erhöhter Reaktionsbereitschaft, so dass chemische Reaktionen bevorzugt an diesen Stellen ablaufen. Im Falle von Metallen

können dort bspw. Oxidinseln aufwachsen, die dann im Rahmen der weiteren Relativbewegung von Grund- und Gegenkörper wieder abgerieben werden. Im allgemeinen werden durch tribochemische Reaktionen die mechanischen Eigenschaften der Materialoberflächen verschlechtert, so dass dadurch einem schnelleren und höheren Verschleiß Vorschub geleistet wird.

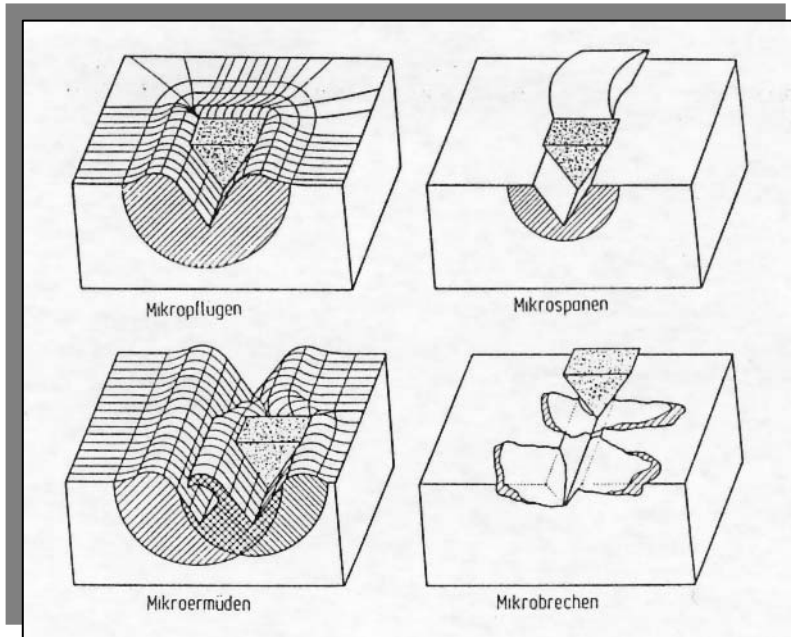


Abb. 47. Die verschiedenen Mechanismen der Abrasion [12; S.109]. Anmerkung: Mikropflügen und Mikroermüden sind genommen nicht der Abrasion zuzuordnen. Ideales Mikropflügen erzeugt lediglich Materialaufwerfungen an den Furchungsrändern, jedoch keinen Materialabtrag und ist eher als Deformations- bzw. Furchungsprozess (siehe Reibungsmechanismen) zu bezeichnen. Mikroermüden dagegen ist auf Materialermüdungsprozesse durch wiederholtes Mikropflügen zurückzuführen, die letztlich zu Stoffabtrennungen führen. Daher gehört dieser Mechanismus eigentlich zur Oberflächenzerrüttung.

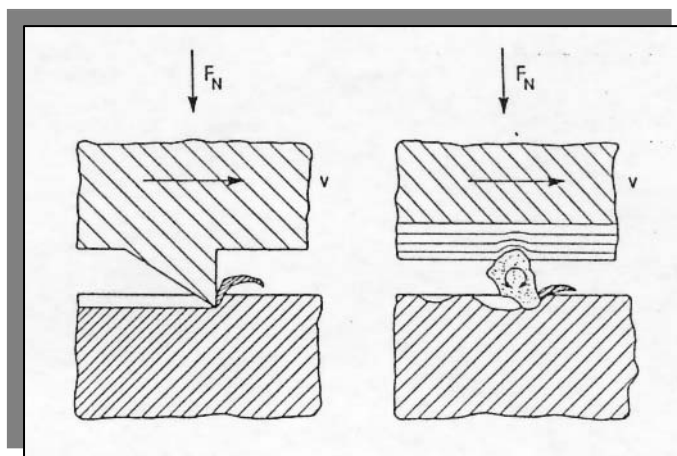


Abb. 48. Furchungverschleiß: Gegenkörperfurchung (Zwei-Körper-Abrasion, links) und Teilchenfurchung (Drei-Körper-Abrasion, rechts) [12; S.123].

1.3 Welche tribologischen Prozesse sind im Putzversuch tatsächlich aufgetreten, und wie lassen sich diese erklären?

Die erwarteten Verschleißerscheinungen an den Oberflächen der Molarenbänder und Brackets sind ausgeblieben. Die Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungen (REM, Rauigkeitsmessungen) geben keinen Hinweis darauf, dass es bei den Putzversuchen in irgendeiner Form zu Oberflächenbeschädigungen und Stoffabtrennungen gekommen ist.

Dies deutet darauf hin, dass die Beanspruchungskollektiv in diesem tribologischen System nicht stark genug war, um Materialabtrennprozesse an den Metalloberflächen zu initiieren. Wie schon im vorigen Abschnitt erwähnt, wären theoretisch sämtliche Verschleißmechanismen des Gleit- und Furchungverschleißes durch Zahnbürste und/oder Putzkörper der Zahnpasten denkbar gewesen. Die Tatsache, dass derartige Erscheinungen jedoch nicht zu beobachten waren, erklärt sich aus den Materialeigenschaften von Gegenkörper (Zahnbürste) und Zwischenstoff (Zahnpasta-Wasser-Gemisch) sowie aus den Versuchsbedingungen (Anpresskraft, Zeitdauer).

Um eine Oberflächenzerrüttung an den Molarenbändern hervorrufen zu können, wäre eine wesentlich stärkere Belastung der Materialoberfläche nötig gewesen. Um eine Rissbildung in einer Stahloberfläche zu erzeugen, muss die lokale Spannung σ am Ort der Rissbildung die theoretische Festigkeit σ_0 des Werkstoffs überschreiten, um die Bindungen zwischen den Atomen lösen zu können. Die Festigkeit von Stählen liegt in der Größenordnung von ca. 700 N/mm². Da die verwendete Zahnbürste mit 2N auf die Bandoberfläche gedrückt wurde und diese Kraft auf ca. 1000 Borsten (laut Hersteller) verteilt war, ergibt sich bei einem Borstendurchmesser von 0,22 mm eine Auflagefläche von ca. 40 mm² (Abrundung der Borstenenden nicht berücksichtigt) und eine theoretische Maximalspannung in der Größenordnung von 0,05 N/mm² (Reibungszahl $f = 1$). Somit ist eine Beschädigung der Materialoberfläche im Sinne von Oberflächenzerrüttung praktisch ausgeschlossen.

Das Auftreten von Adhäsion und tribochemischen Reaktionen ist bei diesem Tribosystem ebenfalls sehr unwahrscheinlich. Dies liegt zum einen an der ungleichen Materialpaarung von Grund- und Gegenkörper (Metall-Kunststoff), zum anderen an der hohen Korrosionsfestigkeit des Grundkörpers (Chrom-Nickel-Stahl) gegenüber dem Umgebungsmedium, bzw. dem Zwischenstoff. Adhäsion zwischen Reibungspartnern

tritt bevorzugt dann auf, wenn es sich um gleiche oder ähnliche Werkstoffe handelt, die zudem reaktionsfreudige Oberflächen aufweisen müssen. Während dies bei Stahl aufgrund der Metallgitterstruktur prinzipiell möglich ist, sind organische Kunststoffe wie Polyamid mit relativ amorpher Struktur eher reaktionsträge. Es stellt sich zudem die Frage, welche chemischen Bindungen zwischen einem organischen Werkstoff (Atombindungen) und einem metallischen Werkstoff (Metallraumgitter) überhaupt auftreten sollen.

Tribochemische Reaktionen waren in diesem System ebenfalls nicht zu beobachten, da, wie oben angedeutet, der Grundkörper durch die Bildung von Passivschichten auf der Materialoberfläche gegenüber dem Umgebungsmedium und dem Zwischenstoff quasi chemisch inert war. (Genauere Erläuterungen dazu siehe Diskussion des Korrosionstests).

Damit verbleibt als einziger Verschleißmechanismus die Abrasion, die jedoch den Untersuchungsergebnissen zufolge an den Bändern und Brackets ebenfalls nicht stattgefunden hat. Deutliche Abrasion tritt in tribologischen Kontakten dann auf, wenn der Gegenkörper beträchtlich härter und rauer ist, als der tribologisch beanspruchte Grundkörper und/oder wenn harte Partikel (aus der Zahnpaste) in den Grundkörper eingedrückt werden. In der Tribologie wird dies (beim Furchungverschleiß, siehe Abb. 48) durch die Tieflage-Hochlage-Charakteristik beschrieben. Sie gibt das Verhältnis der Härte des beanspruchenden Abrasivstoffes H_A zum beanspruchten Material H_M wieder, wobei drei Verschleißbereiche zu unterscheiden sind:

1. Die Verschleiß-Tieflage, wenn $H_A < H_M$
2. das Übergangsgebiet, wenn $H_A \approx H_M$
3. die Verschleiß-Hochlage, wenn $H_A > H_M$.

Damit der Furchungverschleiß in der Tieflage bleibt, sprich: das beanspruchte Material weniger verschleißt als der Abrasivstoff, muss die Härte von H_M mindestens um den Faktor 1,3 größer sein als H_A .

Bei den Versuchen von *Becker* [7] bestanden im Vergleich zum hier durchgeführten Putzversuch folgende gravierende Unterschiede in den Versuchsbedingungen:

1. Die Legierungen für Teleskopkronen (Edelmetall) sind wesentlich weicher als der für Molarenbänder verwendete Chrom-Nickel-Stahl.
2. Die Putzkörper der damals verwendeten Settima[®]-Zahncreme waren wesentlich größer und härter als die der hier getesteten Produkte.

Molarenbänder aus Stahl der Sorte DIN 1.4303 weisen eine typische Härte von 250-300 HV 10 auf. Legierungen, die für die Herstellung von Teleskopkronen verwendet werden (Edelmetall), sind mit Härtewerten im Bereich von 170-235 HV 5 wesentlich weicher.

Die Settima[®]-Zahncreme von 1983 enthielt laut Hersteller-Angaben Putzpartikel aus Aluminiumsilikat in der Größenordnung von 70 µm. Der RDA-Wert lag bei ~250. (Das heutige Produkt enthält Putzkörper aus Calciumcarbonat, der RDA-Wert liegt bei ca. 180). Moderne Zahnpasten dagegen, die RDA-Werte zwischen 50 und 100 aufweisen, enthalten als Putzkörper fast ausschließlich sogenannte „hydrated silica“, das sind sphärische Putzpartikel aus Kieselsäurekonglomeraten (Partikelgröße 5-13 µm), denen im Prinzip kein Härtegrad zugeordnet werden kann, da sie so weich sind, dass sie weit unterhalb der Moos'schen Härteskala rangieren [13].

Ein Indiz dafür mag auch sein, dass das Abrasionsvermögen moderner Zahnpasten meist nicht mehr an radioaktiv markiertem Dentin (RDA-Wert) sondern an Kupferplatten ermittelt wird. (An Zahnschmelz, der ja eigentlich gereinigt werden soll, wird schon lange nicht mehr gemessen, da das Abrasionsvermögen der Zahnpasten nicht ausreicht, um nennenswerte Substanzverluste zu erzeugen.)

Der einzige Effekt, der offensichtlich an den Molarenbändern aufgetreten ist, war eine **Politur** der Materialoberfläche. Die Ergebnisse der Oberflächenrauigkeitsmessungen deuten darauf hin, dass durch den Putzvorgang Rauheitsspitzen eingeebnet und dadurch die Oberfläche homogenisiert wurde. Somit kann davon ausgegangen werden, dass es durch die Putzbelastung (Reibung) der Zahnbürste an den Mikrokontakten zu Materialerwärmungen gekommen ist (Blitztemperaturen), die den Werkstoff lokal in einen duktilen Zustand versetzt haben. Dadurch konnte Material aus den Rauheitsspitzen in die „Täler“ der Materialoberfläche gedrückt werden (siehe Abb.49), was sich vor allem in einer Abnahme des Mittenrauwertes R_a , aber auch in einer Verringerung der anderen Parameter zur Beschreibung der Oberflächenstruktur widerspiegelt (Profiltiefe etc.).

Ein sichtbarer Materialverschleiß fand dagegen an den Borsten der Zahnbürste statt, wie die REM-Bilder auf S.27/28, Abb. 39-42 zeigen. Das Material Polyamid mit einem Durchmesser der einzelnen Filamente von 0,22 mm (laut Hersteller; mittelharte Borsten) ist wesentlich weicher als der Bandstahl, verschleißt also früher und schneller ($H_A \ll H_M$). Es wird zusätzlich auch ein Verschleiß der Putzpartikel angenommen.

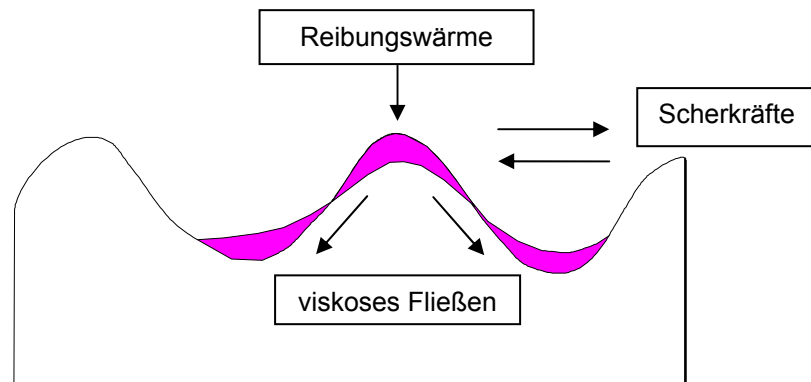


Abb. 49. Schematische Darstellung des Poliervorgangs bei Metallen.

2. Korrosionstest

2.1 Elektrochemische Grundlagen und Thermodynamik¹

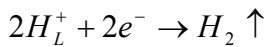
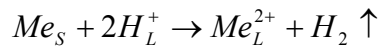
Auch bei der Diskussion des Korrosionstests ist es sinnvoll, zum besseren Verständnis der erzielten Ergebnisse, zunächst auf die – in diesem Fall – chemischen Grundlagen der Versuche einzugehen.

Unter Korrosion versteht man die irreversible Beschädigung von Werkstücken durch chemische Reaktionen mit dem Umgebungsmedium. Diese beginnt an der Werkstoffoberfläche und kann sich auf unterschiedliche Weise in das Innere des Werkstücks fortsetzen. Die Beschädigung bei metallischen Werkstücken kommt dadurch zustande, dass Metallatome aus dem kristallinen Gefüge des Werkstücks herausgelöst werden und im Rahmen chemischer Reaktionen mit dem Umgebungsmedium aus dem metallischen in den nichtmetallischen Zustand übergehen. Grundsätzlich handelt es sich hierbei um Oxidationsvorgänge, bei denen den Metallatomen Elektronen entzogen werden, die sie an andere Ionen oder Moleküle abgeben.

Im vorliegenden Versuch handelte es sich beim Umgebungsmedium um sogenannte „Elektrolyten“, d.h. um Flüssigkeiten, die in Anionen und Kationen dissoziierte Substanzen enthalten und dadurch in der Lage sind, elektrischen Strom zu leiten. Die Korrosionsvorgänge, die sich an der Phasengrenze Metall / Elektrolytlösung abspielen, werden daher auch als „elektrolytische Korrosion“ bezeichnet; diese wiederum gehört zur allgemeinen Klasse der „Phasengrenzreaktionen“.

Bei den verwendeten Testlösungen handelte es sich mit Ausnahme der Blendamed-Lösung um Elektrolyten mit saurem pH-Wert, d.h., es lag ein Überschuss an H^+ -Ionen (bzw. H_3O^+ -Ionen) im Verhältnis zu OH^- -Ionen vor. H^+ -Ionen sind prinzipiell in der Lage, Metallatome zu oxidieren und dabei in molekularen Wasserstoff überzugehen, der als Gas an der Oberfläche entweicht (siehe Gl. 2.1).

¹ Die in diesem Kapitel dargestellten elektrochemischen und thermodynamischen Grundlagen der Korrosion wurden entnommen aus „Die Korrosion der Metalle“ von H. Kaesche [27]. Desweiteren siehe auch Lehrbücher der Allgemeinen und Anorganischen Chemie [10,22].



Gl. 2.1

Gl. 2.1. Schematische Darstellung der Oxidation von Metallatomen durch Wasserstoffionen – hier am Beispiel eines zweiwertigen Metallkations. Das Metallatom gibt Elektronen an Wasserstoffionen ab und geht dabei in Lösung. Es bildet sich molekularer Wasserstoff, der als Gas an der Oberfläche entweicht [27].

Voraussetzung dafür ist, dass das betreffende Metall „unedler“ ist, also eine geringere Elektronenaffinität aufweist als das Wasserstoffion. Die diesbezüglichen Informationen lassen sich der „Spannungsreihe“ entnehmen, in der die Normalpotentiale der verschiedenen Metalle bzw. Metallionen gegenüber der „Normalwasserstoff-Elektrode“ angegeben sind (siehe Tabelle 13).

1) Elektrode	2) Normalpotential	3) Gleichgewichtspotential ¹	4) Gleichgewichtspotential ²
Na/Na ⁺	- 2,714 [V]	- 2,655 [V]	- 3,87 [V]
Mg/Mg ²⁺	- 2,37	- 2,13	- 3,34
Be/Be ²⁺	- 1,85	- 1,61	- 2,82
Al/Al ³⁺	- 1,66	- 1,37	- 2,58
Ti/Ti ²⁺	- 1,63	- 1,39	- 2,60
Zr/Zr ⁴⁺	- 1,53	- 1,20	- 2,41
Mn/Mn ²⁺	- 1,18	- 0,94	- 2,15
Zn/Zn ²⁺	- 0,763	- 0,542	- 1,75
Cr/Cr ³⁺	- 0,74	- 0,21	- 1,42
Fe/Fe ²⁺	- 0,440	- 0,201	- 1,41
Cd/Cd ²⁺	- 0,403	- 0,164	- 1,37
In/In ³⁺	- 0,342	- 0,047	- 1,26
Co/Co ²⁺	- 0,277	- 0,038	- 1,25
Ni/Ni ²⁺	- 0,250	- 0,011	- 1,22
Sn/Sn ²⁺	- 0,136	+ 0,103	- 1,11
Pb/Pb ²⁺	- 0,126	+ 0,113	- 1,11
Fe/Fe ³⁺	- 0,036	+ 0,303	- 0,91
H ₂ /H ⁺	±0,0		
Cu/Cu ²⁺	+ 0,337	+ 0,676	- 0,53
Cu/Cu ⁺	+ 0,521	+ 0,680	- 0,53
Hg/Hg ²⁺	+ 0,789	+ 1,025	- 0,18
Ag/Ag ⁺	+ 0,7991	+ 0,858	- 0,35
Pd/Pd ²⁺	+ 0,987	+ 1,226	+ 0,02
Pt/Pt ⁺	+ 1,2	+ 1,2	± 0,0
Au/Au ³⁺	+ 1,50	+ 1,79	+ 0,58
Au/Au ⁺	+ 1,7	+ 1,7	+ 0,5

In Spalte 2 sind die Gleichgewichtspotentiale unter Normalbedingungen aufgeführt, in Spalte 3 die Gleichgewichtsspannung der Zelle Pt /Me /Me^{z+}-Lösung (a_{Me/Me^{z+}} = 10⁻⁶ mol/l) / H⁺-Lösung (a_{H⁺} = 10⁻⁷ mol/l) / H₂ / Pt. Spalte 4 enthält die Gleichgewichtspotentiale, die entstehen, wenn zusätzlich zu den Bedingungen der Werte aus Spalte 3 Sauerstoff aus der Umgebungsluft (Partialdruck von O₂ = 0,2 bar) im Elektrolyten gelöst vorliegt. Wie man sieht, verschiebt sich das Potential gegenüber dem Normalpotential zum Negativen, so dass unter diesen Bedingungen nur noch Gold und Platin thermodynamisch stabil erscheinen [27].

Es muss jedoch beachtet werden, dass in den verwendeten Elektrolytlösungen, aufgrund des Kontaktes zur Atmosphäre, auch molekularer Sauerstoff der Umgebungsluft vorhanden war. Das Normalpotential verschiebt sich dadurch, da Sauerstoff thermodynamisch gesehen ein wesentlich stärkeres Oxidationsmittel ist als Wasserstoffionen, um 1,21 Volt zum Negativen hin (siehe Gl. 2.2). Das bedeutet, dass unter diesen Bedingungen theoretisch sogar Metalle oxidiert werden können, die im sauerstofffreien Elektrolyten gegenüber Wasserstoffionen thermodynamisch stabil und somit korrosionsfest sind, wie bspw. Kupfer oder Silber.

$$\begin{aligned}
 U_{rev} &= E_{Me/Me^{z+}} - E_{O_2/H^+} \\
 &= E_{Me/Me^{z+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}} - \left\{ E_{O_2/H_2O}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} + \frac{RT}{4F} \ln p_{O_2} \right\} \\
 &= E_{Me/Me^{z+}}^0 + \frac{0,059}{z} \lg 10^{-6} - 1,21 - 0,059 \lg a_{H^+}
 \end{aligned}
 \tag{Gl. 2.2}$$

Gl. 2.2. Berechnung der reversiblen Zellspannung einer Metallelektrode im sauerstoffhaltigen sauren Elektrolyten. Die Spannung verschiebt sich um den Wert des Potentials der Sauerstoffelektrode (1,21 V bei einem atmosphärischen Sauerstoffpartialdruck von 0,2 bar) zum Negativen hin. Die Aktivität der Metallionen wird willkürlich mit 10^{-6} mol/l angenommen, da sie prinzipiell sehr gering aber nicht gleich Null ist, der zweite Term von links in der untersten Gleichung sich also nicht völlig aufhebt [27].

2.2 Reaktionskinetik beim Korrosionstest

Unter den o.g. Aspekten ist es zunächst nicht verständlich, warum Werkstücke aus Edelstahl eine hohe Korrosionsfestigkeit aufweisen. Die Hauptbestandteile Eisen, Chrom und Nickel besitzen allesamt ein negatives Normalpotential, d.h. sie sind unedler als Wasserstoff und müssten im sauren Elektrolyten Elektronen an Wasserstoffionen abgeben. Wie bereits oben erwähnt, verstärkt sich dieses Potential noch erheblich (es wird negativer), wenn im Elektrolyten molekularer Sauerstoff gelöst ist, was im vorliegenden Versuch aufgrund des Kontaktes zur Umgebungsluft der Fall war. Rein von der Thermodynamik her betrachtet, hätte bei allen Proben außer der Blend-a-med-Lösung, die einen schwach alkalischen pH-Wert aufwies, eine deutliche Wasserstoff-Korrosion auftreten müssen.

Da dies jedoch nicht beobachtet werden konnte, müssen bei den Versuchen von der Reaktionskinetik her Hemmungsmechanismen vorhanden gewesen sein.

Diese Mechanismen sind bereits seit langer Zeit bekannt und werden von der physikalischen Chemie als „Passivierung“ bezeichnet. Damit wird das Phänomen beschrieben, dass bestimmte Metalle bzw. Legierungen, die aus unedlen Bestandteilen zusammengesetzt sind, trotzdem in korrosiven Medien Edelmetallverhalten zeigen, das heißt, nicht oder nur unwesentlich vom Umgebungsmedium angegriffen werden. Genau das ist bei Edelstahllegierungen der Fall: insbesondere die Bestandteile Chrom und Nickel (siehe Tab.14, Zusammensetzung der Stahllegierung der getesteten Molarenbänder) sind in Edelstahllegierungen für die Bildung sogenannter „Passivschichten“ auf der Materialoberfläche verantwortlich. Bei diesen Passivschichten handelt es sich um mikroskopisch dünne Oxidfilme in der Schichtstärke von wenigen Nanometern, die mehr oder weniger porenfrei der Metalloberfläche anhaften. Sie entstehen im Rahmen von Korrosionsvorgängen des Umgebungsmediums mit der Metalloberfläche und verhindern aber durch die Schichtbildung auf derselben den weiteren Zugriff des Elektrolyten und somit die weitere Werkstoffbeschädigung. Je nach Porendichte, Schichtstärke und Elektronenleitfähigkeit der gebildeten Passivschicht, können die Korrosionsvorgänge ganz zum Stillstand kommen, bzw. in ihrer Reaktionsgeschwindigkeit derart stark gebremst werden, dass die Werkstoffbeeinträchtigung nicht mehr ins Gewicht fällt.

Tab. 14. Zusammensetzung der Stahllegierung der getesteten Molarenbänder (Dentaurum „Dentaform“)

DIN	US-Norm	% Fe	% Cr	% Ni	% C
1.4303	305	68-72	17-19	11-13	≤ 0,07

Bei den austenitischen Stählen, zu denen auch der verwendete Stahl DIN 1.4303 gehört, besteht die Passivschicht in erster Linie aus hydratisiertem Chromoxyhydroxid, während Nickel quasi nicht vorkommt. Wichtig für die Bildung dieser Schichten bei austenitischen Stählen scheint ein Mindestchromgehalt der Legierung von 13% zu sein. In der Passivschicht selbst beträgt der Chromanteil >50% [27].

2.3 Interpretation der Versuchsergebnisse

Es muss nun erläutert werden, warum es in den durchgeführten Korrosionsversuchen im Falle der Meridol-Mundspüllösung zu einem messbaren Substanzverlust gekommen ist, während bei allen anderen Proben dies nicht zu verzeichnen war.

Von der Thermodynamik her lässt sich problemlos zeigen, dass die Reaktionsenthalpie, also die thermodynamische Triebkraft für die Korrosionsreaktion bei der Meridol-Mundspüllösung am größten war. Der gemessene pH-Wert von 3,6 bedeutet gegenüber den Werten der anderen Lösungen, die im Bereich von 5,0 bis 8,0 lagen, eine Verschiebung des Elektrodenpotentials zum Positiven hin von 0,2 Volt (siehe Tab.15). Die Zellspannung der Elektrode Metall/Elektrolytlösung war somit bei der Meridol-Mundspüllösung am negativsten, die thermodynamische Triebkraft dadurch am höchsten. Der Potentialunterschied von ca. 0,1 V gegenüber der Meridol-Zahnpasta-Lösung kann durchaus entscheidend sein, wenn es darum geht, ob eine Korrosionsreaktion (mit messbarer Geschwindigkeit) stattfinden kann oder nicht.

$$U_{rev} = E_{Me/Me^{z+}}^0 + \frac{0,059}{z} \lg 10^{-6} - 1,21 - 0,059 \lg a_{H^+}$$

Gl. 2.3

Tab. 15		
Produkt	pH-Wert der Lösung	Potentialänderung
meridol-Mundspüllösung	3,6	+ 0,21 V
meridol-Zahnpaste	5,0	+ 0,30 V
pearls & dents	5,5	+ 0,32 V
sensodyne F / corsodyl	5,8	+ 0,34 V
blend-a-med complete	8,0	+ 0,47 V

Einfluss des pH-Wertes bzw. der Aktivität der Wasserstoffionen auf die Zellspannung des Systems Metall / Elektrolytlösung. Berechnet wurde der rechtsstehende Term der obigen Gleichung 2.3. Wie man sieht, ist die positive Potentialverschiebung bei niedrigem pH-Wert am geringsten, d.h. das Elektrodenpotential ist bei pH 3,6 am negativsten.

Es stellt sich jedoch die grundsätzliche Frage, warum es trotz der oben beschriebenen Korrosionsfestigkeit von Edelstahllegierungen, die ihre Ursache in der Bildung von Passivschichten findet, zu einer messbaren Korrosion gekommen ist.

Dazu muss man wissen, dass diese Passivschichten durchaus beeinträchtigt werden können, und zwar insbesondere durch die Anwesenheit von Halogenidionen im Elektrolyten. Es ist nachgewiesen worden, dass vor allem Chlorid-, aber auch Fluoridionen in der Lage sind, durch den Einbau in die Passivschicht, diese zu schwächen bzw. zu zerstören, da Halogenidionen nicht wie Metallionen als Komplexbildner fungieren können und es somit zu Unterbrechungen in der Schicht und zur Porenbildung kommt [32], (siehe Abb. 50). An diesen Störstellen kann dann weitere Korrosion

stattfinden. Auf die Tatsache, dass Zahnpasten und Mundspüllösungen – insbesondere die in dieser Untersuchung verwendeten Produkte – Halogenidionen in Form von Fluorid zur Kariesprophylaxe enthielten, sei an dieser Stelle nur der Vollständigkeit halber noch einmal hingewiesen. Der Fluoridgehalt lag durchweg (mit Ausnahme von Corsodyl-Mundspüllösung, die kein Fluorid enthält) bei ca. 1450 ppm.

Es muss also davon ausgegangen werden, dass die thermodynamischen und reaktionskinetischen Bedingungen im Falle der Meridol-Mundspüllösung einen Schwellenwert überschritten haben, der im Rahmen des Untersuchungszeitraumes von 35 Tagen zu der gemessenen Korrosionsrate geführt hat. Zur Bestätigung dieser Vermutungen wären weitere Untersuchungen notwendig.

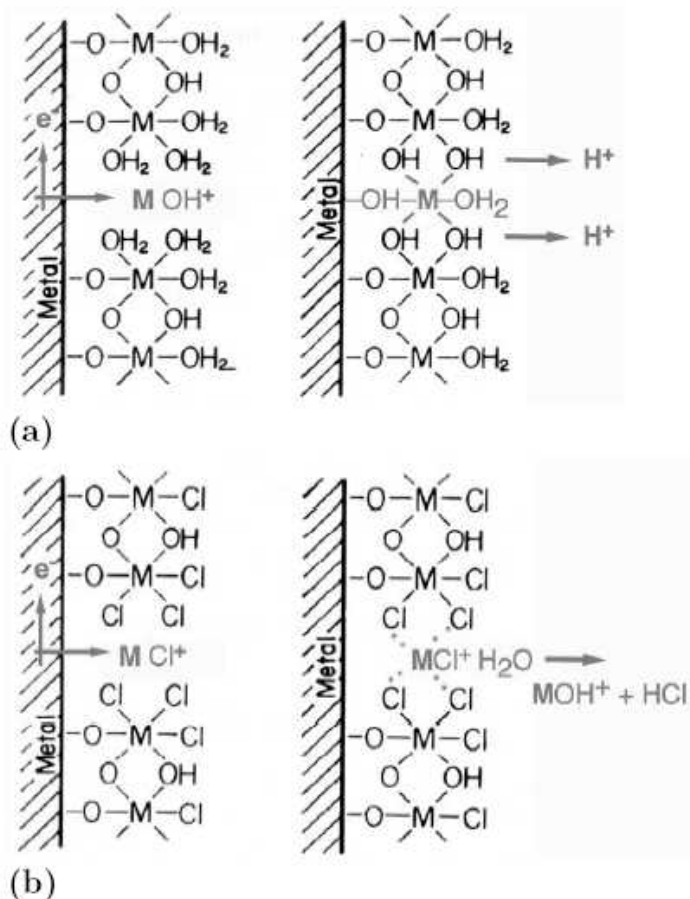


Abb. 50. Schematisches Modell einer Passivschicht in wässriger Umgebung. Aufgelöste Metallionen werden durch OH-Gruppen komplexiert und in die Schicht eingebaut (a). Eingebaute Halogenidionen, in der Abbildung Chlorid, verhindern die Brückenbildung, was zur Zerstörung des Films führt (b) [32].

Schlussfolgerungen

Wie sich den Ergebnissen des Putzversuchs und des Korrosionstests entnehmen lässt, war es nicht möglich, die in der Einleitung als Patientenfall beschriebenen Veränderungen an festsitzenden kieferorthopädischen Apparaturen in vitro zu reproduzieren (siehe S.14, Abb.1-4).

Die getesteten Mundhygieneprodukte erzeugen bei regelrechter Anwendung keine klinisch relevanten Veränderungen der Materialoberflächen kieferorthopädischer Bänder bzw. Brackets. Selbst wenn Patienten mit erhöhtem Anpressdruck ihre Zähne und damit auch die Multibandapparatur putzen, wie es in der Praxis oft zu beobachten ist, oder sehr häufig und zeitlich ausgedehnt Mundhygieneprodukte anwenden, sind keine negativen Veränderungen der Oberflächenstruktur zu erwarten. Dies lässt sich aus den in-vitro-Versuchen mit hohem Anpressdruck und langer Einwirkzeit der verschiedenen Zahnpasten und Mundspüllösungen ableiten.

Eine gesundheitliche Gefährdung durch freigesetzte Metallpartikel oder eine Beeinträchtigung der Funktionalität festsitzender kieferorthopädischer Apparaturen durch die getesteten Produkte erscheint daher ausgeschlossen.

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung sollte ermittelt werden, ob Zahnpasten und Mundspüllösungen abrasive und/oder korrosive Effekte auf Bestandteile festsitzender kieferorthopädischer Apparaturen (Bänder und Brackets) ausüben, und ob diese Effekte – wenn vorhanden – eine klinische Relevanz aufweisen.

Insbesondere ging es dabei um die Fragestellung, ob durch die Anwendung der getesteten Mundhygieneprodukte die Oberflächenbeschaffenheit der genannten Bestandteile einer festsitzenden kieferorthopädischen Apparatur im Sinne einer Aufrauung verändert werden würde.

Zu diesem Zweck wurden 4 unterschiedliche Zahnpasten und 2 Mundspüllösungen in 2 Versuchsreihen getestet: Im ersten Versuch wurden Molarenbänder für 35 Tage in Testlösungen eingelegt und anschließend auf Veränderungen der Oberflächenbeschaffenheit untersucht. Dies erfolgte per Rasterelektronenmikroskop und Rauigkeitsmessung. Etwaige Substanzverluste sollten mit Hilfe von Gewichtsbestimmung und chemischer Analyse (TXRF-Analyse) der Testlösungen nachgewiesen werden.

Im zweiten Versuch wurden Molarenbänder und Brackets in eine Putzmaschine eingespannt und für einen Zeitraum, der einer Behandlungsdauer von 3 Jahren entsprach, die tägliche Reinigung mit Zahnbürste und Zahnpasta-Wassergemisch simuliert. Mundspüllösungen kamen hierbei nicht zum Einsatz. Die Prüfkörper wurden anschließend rasterelektronenmikroskopisch untersucht und einer Rauigkeitsmessung unterzogen.

Insgesamt konnte in den durchgeführten Versuchen kein negativer Einfluss der getesteten Mundhygienemittel auf kieferorthopädische Bänder bzw. Brackets im Sinne einer Aufrauung der Materialoberflächen durch korrosive oder abrasive Prozesse festgestellt werden.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigten dahingehend keinerlei sichtbare Veränderungen. Bei den Rauigkeitsmessungen war dagegen sogar ein eher positiver Einfluss – zumindest durch Zahnpastaeinwirkung – zu verzeichnen:

Im Putzversuch war bei allen Bändern, bei denen Zahnpasten zum Einsatz kamen, eine Verringerung des Mittenrauwerts R_a zu erkennen, die in einer gewissen Korrelation mit dem RDA-Wert stand. Eine Erhöhung von R_a war nur bei Probe 5 (Zahnbürste ohne Zahnpasta) festzustellen. Dies spricht für einen Politureffekt der Zahnpasten, was im Sinne der Fragestellung als positiv zu bewerten ist (verminderte Plaqueanla-

gerung, geringere Friktion). Ein ähnlicher Effekt dürfte aufgrund der vergleichbaren Werkstoffigenschaften auch bei metallischen Brackets zu erwarten sein. Die Oberflächenrauigkeit im Slotbereich und damit die Friktion müssten daher durch die Einwirkung von Zahnpasten ebenfalls verringert werden, so dass auch hier ein positiver Einfluss der Zahnpastenanwendung angenommen werden kann.

Im Korrosionstest ermöglichten die Werte der Rauigkeitsmessungen keine definitive Aussage über einen eventuellen korrosiven Einfluss der getesteten Produkte. Dies lag daran, dass zum einen im Rahmen der Versuchsbedingungen keine exakte Reproduktion der Messpunkte möglich war, zum anderen die gemessenen Werte größtenteils innerhalb der Bandbreite fabrikneuer Bänder lagen. Eine leichte Tendenz hin zu einer Homogenisierung der Oberfläche im Sinne eines chemischen „Polishing“ kann jedoch bei 2 der 6 Proben vermutet werden.

Die gravimetrische Messung sowie die Ergebnisse der TXRF-Analyse zeigen, dass es allein bei der Meridol-Mundspüllösung zu Korrosionsvorgängen gekommen ist. Ein Substanzverlust von $>180 \mu\text{g}$ und der Nachweis der Legierungsbestandteile Eisen, Chrom und Nickel in der Testlösung lassen diese Aussage zu. Diese Werte sind jedoch nicht von klinischer Relevanz, da die tägliche Aufnahme von Chrom- und Nickelionen durch Nahrung, Trinkwasser und Atemluft weitaus höher ist. Untersuchungen haben ergeben, dass allein durch die Nahrung täglich je über $100 \mu\text{g}$ Chrom und Nickel aufgenommen werden [61, 64, 71]. Der Anteil, der durch Korrosion von festsitzenden kieferorthopädischen Apparaturen hinzukommen könnte, wäre dagegen verschwindend gering. Man muss beachten, dass die Versuchsbedingungen im Korrosionstest nicht denen beim täglichen Gebrauch dieser Mundhygieneprodukte entsprachen. Die Kontaktzeit der Apparatur bei sachgemäßer Anwendung der Meridol-Mundspüllösung würde bei zweimaligem täglichem Gebrauch von je 30 Sekunden in 3 Jahren ungefähr 18 Stunden betragen ($2 \times 30 \text{ sec} \times 365 \text{ Tage} \times 3 \text{ Jahre}$), während sie im Korrosionstest bei 35 Tagen lag ($=840 \text{ Stunden}$). Eine gleichmäßige Korrosionsrate vorausgesetzt, würde dies bedeuten, dass das getestete Band in 3 Jahren statt $180 \mu\text{g}$ nur ca. $3,9 \mu\text{g}$ an Substanz verlieren würde, entsprechend einem Verlust von $0,0036 \mu\text{g}$ pro Tag. Selbst bei einer kompletten Multiband-Apparatur an 28 Zähnen würden diese Werte gegenüber der täglichen Schwermetallionenaufnahme durch Nahrung und Umwelt nicht ins Gewicht fallen.

Es bleibt festzustellen, dass durch den sachgerechten täglichen Gebrauch der getesteten Mundhygieneprodukte keinerlei negativer Einfluss auf die Funktionalität der Apparaturen und auch keine gesundheitliche Gefährdung durch freigesetzte Metallpartikel befürchtet werden muss. So ist weiterhin mit Nachdruck zu fordern, dass Patienten mit festsitzenden Apparaturen nach jeder Mahlzeit eine gründliche Zahnreinigung durchführen, um das Risiko der Entstehung von Entkalkungen, bzw. kariösen Läsionen und Parodontopathien zu minimieren. Diese Schäden stellen nach wie vor die häufigsten Nebenwirkungen bei einer Behandlung mit festsitzenden Apparaturen dar und sind durch eine gute Mundhygiene vermeidbar.

Die beobachteten Veränderungen bei der eingangs erwähnten Patientin (S.14, Abb.1-4) können somit nicht auf die verwendeten Mundhygienemittel zurückgeführt werden. Hier scheinen andere Faktoren, wie bspw. eine nicht ausreichende oder falsche Mundhygiene ursächlich gewesen zu sein. Zusätzlich können aber auch die Zusammensetzung des Speichels, dessen pH-Wert und Fließrate, sowie die Bakterienflora der Mundhöhle und spezielle Ernährungsgewohnheiten der Patientin als Kofaktoren eine Rolle gespielt haben. Die Klärung dieser Fragestellungen würde weitergehende Untersuchungen erfordern.

Summary

In the present study the influence of dentifrices and mouthrinses on the surface structure of fixed orthodontic appliances was investigated. It was the aim of the study to evaluate if there are any abrasive or corrosive effects by using these products that possibly increase the surface roughness of bands or stainless steel brackets. Furthermore, it was of interest if the functionality of the appliances could be reduced by such effects and if there was an allergic or toxicologic risk by released metal components of the alloys.

For this purpose 4 different dentifrices and 2 mouthrinses were tested in two experiments: in a corrosion test molar bands were immersed in test-solutions for 35 days and analyzed by scanning electron microscopy (SEM). Additionally, measurement of the surface roughness was performed. A loss of material should be proved by weight analysis of the bands and chemical analysis (TXRF-analysis) of the solutions.

In a second experiment molar bands and brackets were fixed in a brushing machine and brushed with slurries for 21.900 cycles, simulating a treatment time of 3 years (abrasion test). No mouthrinses were used in this second test. The bands and brackets were investigated by SEM and the surface roughness of the bands was determined.

Overall, in this investigation no negative influence of the tested products on the metal surfaces of bands and brackets was observed. The SEM-photographs showed no visible signs of abrasive or corrosive processes. In contrast to this the results of the surface roughness measurement in the abrasion test indicated a positive influence of dentifrices on the material surfaces of the bands. A decrease of the medium roughness R_a was found in every case dentifrices were used, correlating to the RDA-measurement (radioactive dentin abrasion). This proves a polishing effect of the dentifrices which has to be assessed positively (less plaque accumulation, lower friction of the archwires). Due to the comparable material properties a similar effect of dentifrices on the surface roughness of stainless steel brackets can be expected.

The results of the surface roughness measurement of the corrosion test do not permit a definite statement about a corrosive influence of the tested products. On the one hand, the experimental conditions did not allow exact reproducibility of the measurement points, on the other hand the results of the tested bands showed no clear dif-

ference to the range measured of brand-new bands. 2 of the 6 samples showed a tendency to homogenization of the surface comparable to a chemical polishing.

The results of the weight analysis and the TXRF-analysis (corrosion test) indicate corrosive processes only in the case of meridol[®]-mouthrinse. A loss of substance of about 180 µg and the proof of iron, chromium and nickel in the test-solution (components of stainless steel alloys) permit this conclusion.

However, this result is of no clinical relevance since the daily intake of chromium and nickel by food, water and air is much higher as proved in several studies [61,64,71].

It was concluded that a regular use of the tested dentifrices and mouthrinses has no negative influence on the function of fixed orthodontic appliances. Furthermore the risk of health defects caused by released metal components from the appliances can be neglected.

Still, an excellent oral hygiene by using toothbrush, dentifrices and mouthrinses is strongly recommended for orthodontic patients. It is absolutely necessary to clean teeth and orthodontic appliance thoroughly after every meal to minimize the risk of the development of white spots, carious lesions and periodontal diseases. These damages still represent the most frequently observed side effects during a treatment with fixed orthodontic appliances and are avoidable by good oral hygiene.

Quellenangaben

1. Ađaođlu G, Tülin A, İzgü B, Ayşen Y. Nickel and chromium levels in the saliva and serum of patients with fixed orthodontic appliances. *Angle Orthod* 2001; 71: 375-379.
2. Al-Waheidi EMH. Allergic reaction to nickel orthodontic wires: a case report. *Quintessence Int* 1995; 26; 385-387.
3. Attin T, Knöfel S, et al. In situ evaluation of different remineralization periods to decrease brushing abrasion of demineralized enamel. *Caries Res* 2001; 35; 216-222.
4. Attin T, Deifuss H, Hellwig E. Influence of acidified fluoride gel on abrasion resistance of eroded enamel. *Caries Res* 1999; 33; 135-139.
5. Basketter D, Dooms-Goossens A, Karlberg AT, Lepoittevin JP. The chemistry of contact allergy: why is a molecule allergenic? *Contact Dermatitis* 1995; 32: 65-73.
6. Bass JK, Fine H, Cisneros GJ. Nickel hypersensitivity in the orthodontic patient. *Am J Orthod Dentofac Orthop* 1993; 103 : 280-285.
7. Becker H. Rasterelektronenmikroskopische Darstellung der Oberflächenveränderungen an Reibflächen durch Zahncreme. *ZWR* 1983; 92 (3): 54-56.
8. Betke H, Schick U, et al. Einfluss der Pufferkapazität aminfluoridhaltiger Zahnpasten und Gele bei Schmelzerosionen. *Schweiz Monatsschr Zahnmed* 2003; 113; 1158-1164.
9. Cacciafesta V, Sfondrini MF, et al. Friktion bei Edelstahl-, Kunststoff- und selbstligierenden Brackets mit unterschiedlichem Ligaturmaterial. *Inf Orthod Kieferorthop* 2003; 35: 113-119.
10. Christen HR. Grundlagen der Allgemeinen und Anorganischen Chemie. 8. Auflage 1985, Verlag Salle und Sauerländer, Frankfurt a.M.

11. Chung-Ju Hwang, Ji-Soo Shin, Jung-Yul Cha. Metal release from simulated fixed orthodontic appliances. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 2001; 120: 383-391.
12. Czichos H. Tribologie-Handbuch. Reibung und Verschleiß. Systemanalyse, Prüftechnik und Konstruktionselemente. Verlag Vieweg, Wiesbaden 1992.
13. Degussa. Schriftenreihe Pigmente Nr.9: Synthetische Kieselsäuren in Zahnpasten. 3. Auflage, Juni 1988.
14. DGKFO. Stellungnahme zum Thema: Allergien in der Kieferorthopädie. *J Orofac Orthop* 1997; 58 (1): 70-71.
15. Downing A, McCabe JF, Gordon PH. The effect of artificial saliva on the frictional forces between orthodontic brackets and archwires. *Brit J Orthod* 1995; 22; 41-46.
16. Drescher D, Bourauel C, Schumacher HA. Frictional forces between bracket and archwire. *Am J Orthod Dentofac Orthop* 1989; 96; 397-404.
17. Dunlap CL, Vincent SK, Barker BF. Allergic reaction to orthodontic wire: report of case. *J Amer Dent Ass* 1989; 118; 449-450.
18. Eliades T, Eliades G, Watts DC. Introral aging of the inner headgear component: A potential biocompatibility concern? *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 2001; 119: 300-306.
19. Eliades T, Athanasiou AE. In vivo aging of orthodontic alloys: Implications for corrosion potential, nickel release, and biocompatibility. *Angle Orthod* 2002; 72: 222-237.
20. Eliades T, Trapalis C, et al. Salivary metal levels of orthodontic patients: a novel methodological and analytical approach. *Europ J Orthod* 2003; 25: 103-106.
21. Heintze SD, Finke C, et al. Individualprophylaxe in der Kieferorthopädie. Quintessenz, Berlin 1992.
22. Hollemann AF, Wiberg E. Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 33. Edition 1985. Verlag Walter der Gruyter, Berlin.

23. ISO/DIS 10271: Dental metallic materials – corrosion test methods. 1998.
24. Janson GRP, Dainesi EA, et al. Nickel hypersensitivity reaction before, during, and after orthodontic therapy. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 1998; 113: 655-660.
25. Joiner A, Pickles MJ, et al. An in situ model to study the toothpaste abrasion of enamel. *J Clin Periodontol* 2004; 31; 434-438.
26. Jonas IE, Fitjer LC, Kappert HF. Corrosion susceptibility of lingual wire extensions in removable orthodontic appliances. *J Orofac Orthop* 2002; 63 (3): 212-226.
27. Kaesche, H. Die Korrosion der Metalle. Physikalisch-chemische Prinzipien und aktuelle Probleme. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1999.
28. Kapur R, Sinha PK, Nanda RS. Comparison of frictional resistance in titanium and stainless steel brackets. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 1999; 116; 271-4.
29. Keith O, Kusy RP, Whitley JQ. Zirconia brackets: an evaluation of morphology and coefficients of friction. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 1994; 106; 605-614.
30. Kerosuo H, Kullaa A, et al. Nickel allergy in adolescents in relation to orthodontic treatment and piercing of ears. *Am J Orthodont dentofac Orthop* 1996; 109; 148-154.
31. Kim H, Johnson JW. Corrosion of stainless steel, nickel-titanium, coated nickel-titanium, and titanium orthodontic wires. *Angle Orthod* 1999; 69 (1): 39-44.
32. Kirchner V. Elektrochemische Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen. Dissertation FU Berlin 2001.
33. Klötzer WT. Metalle und Legierungen – Korrosion, Toxikologie, sensibilisierende Wirkung (Teil 1 und 2). *ZWR* 1991; 100 (5): 300-307; 100 (6): 398-402.
34. Kolbesen B. Theorie der TXRF-Analyse. Praktikumsskript „Instrumentelle Analytik“; Institut für Anorganische und Analytische Chemie; J.-W. Goethe-Universität Frankfurt am Main 2000.

35. Kratzenstein B, Weber H, et al. In-vivo-Korrosionsuntersuchungen an kieferorthopädischen Apparaten. Dtsch Zahnärztl Z 1985; 40: 1146-1150.
36. Kuroiwa M, Kodaka T. Mikrostructural changes of human enamel surfaces by brushing with and without dentifrice containing abrasive. Caries Res 1993; 27; 1-8.
37. Kuroiwa M, Kodaka T, et al. Brushing-induced effects with and without a non-fluoride abrasive dentifrice on remineralization of enamel surfaces etched with phosphoric acid. Caries Res 1994; 28; 309-314.
38. Lindsten R, Kurol J. Kieferorthopädische Apparaturen und Nickelallergie – eine Literaturübersicht. J Orofac Orthop 1997; 58 (2): 100-108.
39. Litonjua LA, Andreana S, et al. Wedged cervical lesions produced by toothbrushing. Am J Dent 2004; 17; 237-240.
40. Loidl H, Pape D, Miethke RR. Die Bedeutung von Allergien für kieferorthopädische Behandlungen. Prakt Kieferorthop 1993; 7: 263-268.
41. Lundström F, Krasse B. Streptococcus mutans and lactobacilli frequency in orthodontic patients; the effect of chlorhexidine treatments. Europ J Orthod 1987; (9): 109-116.
42. Marigo M, Nouer DF, et al. Evaluation of immunologic profile in patients with nickel hypersensitivity due to use of fixed orthodontic appliances. Am J Orthod Dentofacial Orthop 2003; 124: 46-52.
43. Matasa CG. Attachment corrosion and its testing. J Clinical Orthod 1995; 29 (1): 16-23.
44. Matasa CG. Moderne Klebebrackets und die Probleme, die sie verursachen. Inf Orthod Kieferorthop 1997; 29 (2): 193-207.
45. Newesely H. Wie abrasiv sollen Zahnpflegemittel sein? ZWR 1986; 95 (5): 534-540.
46. Newesely H. Bewertung der Abrasivität von Zahnpflegemitteln und ihrer Auswirkung auf die beteiligten Gewebe. Dtsch Zahnärztl Z 1985; 40: 767-770.

47. Owman-Moll P, Kurol J. Root resorption after orthodontic treatment in high- and low-risk patients: analysis of allergy as a possible predisposing factor. *Europ J Orthod* 2000; 22: 657-663.
48. Pizzoni L, Ravnholt G, Melsen B. Frictional forces related to self-ligating brackets. *Europ J Orthod* 1998; 20; 283-291.
49. Read-Ward GE, Jones SP, Davies EH. A comparison of self-ligating and conventional orthodontic bracket systems. *Brit J Orthod* 1997; 24; 309-317.
50. Richter G, Geier J. Dentalwerkstoffe – Problemsubstanzen in der allergologischen Diagnostik? *Hautarzt* 1996; 47: 839-843 (Teil 1), 844-849 (Teil 2).
51. Rosenbloom RG, Tinanoff N. Salivary streptococcus mutans levels in patients before, during, and after orthodontic treatment. *Am J Orthod Dentofac Orthop* 1991; 100: 35-37.
52. Sander C, Sander FM, et al. Zahnpasten für Kinder und Erwachsene – Abrasionswerte im Vergleich. *Zahnärztl Mitt* 2005 (95); 7: 44-50.
53. Scheriau M, Enislidis G, Bantleon HP. Die Drei-Bracket-Beziehung. Eine theoretische und mechanische Analyse bei der Anwendung selbstligierender Brackets. *Inf Orthod Kieferorthop* 2003; 35: 9-12.
54. Schiele R, Erler M, et al. Auswirkungen von Zähneputzen und Kaugummikauen auf die Quecksilberfreisetzung aus Amalgamfüllungen. Stellungnahme der DGZMK 2001; online-Veröffentlichung (<http://www.dgzmk.de/mitteilg/putzamalgam.htm>)
55. Schlagenhaut U, Tobien P, Engelfried P. Der Einfluß kieferorthopädischer Behandlung auf Parameter des individuellen Kariesrisikos. *Dtsch Zahnärztl Z* 1989; 44 (10): 758-760.
56. Schumacher HA, Bourauel C, Drescher D. Der Einfluß der Ligatur auf die Friktion zwischen Bracket und Bogen. *Fortschr Kieferorthop* 1990; 51; 106-116.
57. Schuster G, Reichle R, et al. Allergien durch orthodontische Legierungen: Häufigkeit und Auswirkungen auf die Behandlung. *J Orofac Orthop* 2004; 65 (1): 48-59.

58. Sernetz F. Physikalische und technische Eigenschaften von Drähten für die Kieferorthopädie und Orthodontie. Sonderdruck Quintessenz Zahntechnik 1999; 25 (5-8).
59. Sernetz F. Zur Bioverträglichkeit metallischer kieferorthopädischer Apparaturen. Quintessenz Zahntechnik 1996; 22 (5): 615-637.
60. Starkjaer L, Menné T. Nickel allergy and orthodontic treatment. Europ J Orthod 1990; 12: 284-289.
61. Strietzel R. Vergleich der Metallionenaufnahme durch Nahrung und Korrosion von Dentallegierungen. ZWR 1998; 107 (6): 356-361.
62. Strietzel R. Einfluß von fluoridhaltigen Zahnpasten auf Titanoberflächen. ZWR; 1994; 2; 82-84.
63. Thorstenson GA, Kusy RP. Resistance to sliding of self-ligating brackets versus conventional stainless steel twin brackets with second order angulation in the dry and wet (saliva) states. Am J Orthod Dentofac Orthop 2001; 120; 361-370.
64. Tsoumbaris P, Tsoukali-Papadopoulou H. Heavy metal in common foodstuff: daily intake. Bull Environ Contam Toxicol 1994; 53: 67-70.
65. Van Hoogstraten IMW, Andersen KE, et al. Reduced frequency of nickel allergy upon oral nickel contact at an early age. Clin exp Immunol 1991; 85; 441-445.
66. Van Hoogstraten IMW, Boden D, et al. Persistent immune tolerance to nickel and chromium by oral administration prior to cutaneous sensitization. J invest Derm 1992; 99; 608-616.
67. Veien NK, Borchorst E, Hattel T, Laurberg G. Stomatitis or systemically-induced contact dermatitis from metal wire in orthodontic materials. Contact Derm 1994; 30; 210-213.
68. Weber H. Klinische und experimentelle Untersuchungen zur Frage der Abrasionfestigkeit von Isosit unter besonderer Berücksichtigung der Problematik der Abrasionstestung. Quintessenz 1980; 1: 117-124 (Teil 1), 2: 123-129 (Teil 2).

69. Wichelhaus A, Culum T, Sander FG. Untersuchungen zur Oberflächenzusammensetzung kieferorthopädischer Legierungen unter besonderer Berücksichtigung des Nickelanteils. *Inf Orthod Kieferorthop* 1997; 29 (1): 51-69.
70. Wiegand A, Wolmershäuser S, et al. Influence of buffering effects of dentifrices and fluoride gels on abrasion on eroded dentine. *Arch Oral Biology* 2004; 49; 259-265.
71. Ysart G, Miller P, et al. UK total diet study – dietary exposures to aluminium, arsenic, cadmium, chromium, copper, lead, mercury, nickel, selenium, tin and zinc. *Food Add Contamin* 2000, 17 (9): 775-786.

Danksagungen

Folgenden Personen möchte ich meinen besonderen Dank aussprechen, ohne deren Unterstützung die Anfertigung dieser Dissertation nicht möglich gewesen wäre:

- Prof. Dr. Schopf, Leiter der Poliklinik für Kieferorthopädie, ZZMK der J.-W.-Goethe-Universität Frankfurt am Main, für die Überlassung des Themas, sowie die Betreuung, Anleitung und Begutachtung dieser Arbeit.
- Frau Dr. G. Schuster, Poliklinik für Kieferorthopädie, ZZMK der J.-W.-Goethe-Universität Frankfurt am Main, für die fürsorgliche Betreuung und Anleitung, die Hilfestellung in fachlichen Fragen und die vorbildliche Unterstützung.
- Dr. Friedrich Sernetz, Fa. Dentaforum, für die Bereitstellung der Molarenbänder, die Durchführung der Rauigkeitsmessungen und REM-Aufnahmen, die Durchsicht der Dissertation sowie die fachliche Unterstützung in allen werkstoffkundlichen Fragen.
- Dr. Tertsch, Frau Schneider, Fa. Heraeus, für die REM-Aufnahmen.
- Dipl.-Ing. Roland Lacher, Fa. Singulus technologies, für die Konstruktion und Anfertigung der Anbauteile der Putzmaschine und der Probenhalterungen.
- Frau Dr. Kasper, Dr. Hauptmeier, Merz Pharmaceuticals, für die Bereitstellung der computergesteuerten Pumpapparatur.
- Dipl.-Ing. Holger Zipprich, Abteilung für Zahnärztliche Prothetik, ZZMK der J.-W.-Goethe-Universität Frankfurt am Main, für die Reparatur, Wartung und Betreuung der Putzmaschine.
- Dr. Storeck, Degussa, für die Fachinformationen zum Thema Zahnpastenherstellung und Inhaltsstoffe.
- Frau Dr. Dinah Murad, GlaxoSmithKline, für die Produktinformationen über Zahnpastenzusammensetzungen (Sensodyne) und Putzpartikelgrößen.
- Herr Ewert, Dr. Liebe Nachfahren, für die Informationen über Pearls & dents-Zahnpaste und die bereitgestellte Fachliteratur.
- Prof. Dr. Kolbesen, Inst. f. Anorganische Chemie / Analytische Chemie der J.-W.-Goethe-Universität Frankfurt am Main, für die freundliche Bereitstellung des TXRF-Spektroskops, der Analysenwaage und des REMs.

- Prof. Dr. Karas, Inst. f. Pharmazeutische Chemie der J.-W.-Goethe-Universität Frankfurt am Main, für die Vermittlung der Kontakte zu den Chemischen Instituten.
- Frau Ceglarek, Frau Rittmeyer, Inst. f. Anorganische Chemie / Analytische Chemie der J.-W.-Goethe-Universität Frankfurt am Main, für die Durchführung der TXRF-Analysen und der REM-Aufnahmen, ihre Hilfsbereitschaft und ihr persönliches Engagement.
- Dipl.-Ing. Jochen Dörr, TU Darmstadt, PTU, für die Fachinformationen und die Literatur zum Thema Tribologie.
- Frau Dr. Chandra, Zentrum der Biochemie der J.-W.-Goethe-Universität Frankfurt am Main, für die Bereitstellung des pH-Messgerätes.
- Frau Martin, Frau Beyer, Zentrum der Biochemie der J.-W.-Goethe-Universität Frankfurt am Main, für die Durchführung der pH-Wert-Messungen.
- Prof. Dr. Nuyken, TU München, Inst. für Technische Chemie, für die Fachgespräche und die Literatur zum Thema Zahnpastenzinhaltsstoffe und deren internationale Bezeichnungen sowie für die persönliche Ermutigung und Unterstützung.

Schriftliche Erklärung

Ich erkläre, daß ich die dem Fachbereich Medizin der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main zur Promotionsprüfung eingereichte Dissertation mit dem Titel

Der Einfluss von Zahnpasten und Mundspüllösungen auf die Oberflächenbeschaffenheit kieferorthopädischer Bänder und Brackets

im Zentrum der Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde der Stiftung Carolinum der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main

unter Betreuung und Anleitung von Prof. Dr. P. Schopf

mit Unterstützung durch OÄ Dr. G. Schuster

ohne sonstige Hilfe selbst durchgeführt und bei der Abfassung der Arbeit keine anderen als die in der Dissertation angeführten Hilfsmittel benutzt habe.

Ich habe bisher an keiner in- oder ausländischen Universität ein Gesuch um Zulassung zur Promotion eingereicht.

Die vorliegende Arbeit wurde bisher nicht als Dissertation eingereicht.

Frankfurt am Main, den 8. August 2005

CURRICULUM VITAE

Gunnar Vockert

- 15.12.1969 geboren in Berlin-Schmargendorf als Sohn von Frau Apothekerin Ursula Vockert und Herrn Diplom-Landwirt Dr. Paul-Adolf Vockert
- 1976 bis 1980 Besuch der Grundschule Hailer-Meerholz
- 1980 bis 1989 Besuch des Grimmelshausen-Gymnasiums in Gelnhausen
- Mai 1989 Abitur
- 06/1989 bis 09/1990 Grundwehrdienst als Richtfunker bei der 3.Kompanie Fernmeldebataillon 930, Gerolstein/Eifel
- 10/1990 bis 09/1991 Studium der Physik an der J.W. Goethe-Universität Frankfurt/Main
- 10/1991 bis 06/1999 Studium der Zahnmedizin an der J.W. Goethe-Universität Frankfurt/Main
15. Juni 1999 Examen
- 07/1999 Approbation als Zahnarzt
- seit 02/2000 Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Betreuung und Anleitung von Prof. Dr. P. Schopf in der Poliklinik für Kieferorthopädie des Zentrums der Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main
- 03/2000 bis 02/2001 Allgemeinzahnärztliches Jahr bei Zahnarztpraxis Henrich u. Dr. Wagner, Wölfersheim bei Friedberg
- 05/2001 bis 03/2002 Weiterbildungsassistent für Kieferorthopädie bei Praxis Dr. Saffari, Wiesbaden-Biebrich
- 07/2002 bis 09/2002 Assistenz Zahnarzt bei Praxis Dres. Kuck, Zahnärzte für Oralchirurgie, Bad Orb
- seit 10/2002 Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Weiterbildungsassistent für Kieferorthopädie in der Poliklinik für Kieferorthopädie des Klinikums der Universität zu Köln (Kommissarische Leitung PD Dr. B. Braumann)

Frankfurt am Main, den 8. August 2005