

Amalgaam

XV. Elektrochemische activiteit in de mond

Samenvatting. De metalen die in de tandheelkunde gebruikt worden, kunnen vrijwel allemaal coroderen. De uniforme of gelijkmatige corrosie is in de mond alleen belangrijk bij de lage pH die kan voorkomen onder plaque, bij prothese-kleefpasta en bij fluoridegel.

Een belangrijker vorm van corrosie is contactcorrosie, die bij de combinatie edel-onedel metaal resulteert in een verhoogde corrosiesnelheid van het onedele metaal.

Een andere belangrijke vorm van corrosie is die ten gevolge van differentiatie van het oppervlak. Deze differentiatie kan zich uiten als put- of spleetcorrosie. Bacteriën en andere micro-organismen kunnen vooral bij dit type corrosieproces van invloed zijn.

BOERE G. Amalgaam. XV. Elektrochemische activiteit in de mond. Ned Tijdschr Tandheelkd 1994; 101: 231-7.

G. Boere, tandarts/chemicus

Uit de Vakgroep Tandheelkundige
Materiaalwetenschappen van het
Academisch Centrum Tandheelkunde
Amsterdam (ACTA).

Trefwoorden:
Materiaalkunde · Elektrochemie ·
Corrosie

Datum van acceptatie:
18 november 1993.

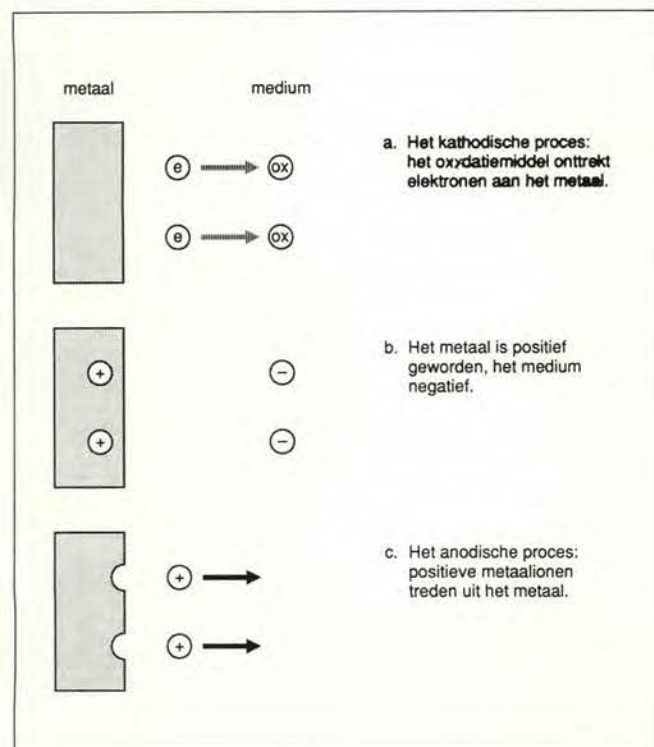
Adres: G. Boere, ACTA, Louwesweg 1,
1066 EA Amsterdam.

1 Inleiding

De biocompatibiliteit van tandheelkundige metalen voorzieningen in de mond blijft het onderwerp van vele discussies. In het lichaam mogen geen ongewenste toxische of immunologische reacties optreden ten gevolge van deze voorzieningen. Uit metalen of metaallegeringen kunnen componenten worden losgemaakt waardoor intoxicatie kan optreden – waarvan de gevolgen in elk individu gelijk zijn – of er kan een allergie ontwikkeld worden met per individu zeer verschillende reacties. Corrosie van een metaalvoorziening is de oorzaak van het vrijkomen van metaal-ionen, die voornoemde effecten kunnen veroorzaken.

In dit artikel zal getracht worden enig inzicht te verschaffen in de corrosieprocessen aan metalen voorzieningen in de mond en over de metingen daarvan.

Afb. 1. De deelreacties van het corrosieproces: het kathodische proces met uittrekkende elektronen (a) en het anodische proces met uittrekkende metaal-ionen (c).



2 Corrosie

De corrosie van metalen in een vloeistof waarin elektrolyten zijn opgelost, wordt elektrochemische of elektrolytische corrosie genoemd. (Een elektrolyt is een stof die bij oplossen splitst in positieve en negatieve ionen.) Daarbij komen metaal-ionen vrij vanuit het oppervlak. Anders dan bij mechanische slijtage wordt bij corrosie de beschadiging van het oppervlak door een chemische reactie veroorzaakt. Hierbij gaan metaal-atomen over naar een niet-metallische toestand van chemische verbindingen. Het principe van de corrosiereactie van een metaal in een waterige oplossing is bekend en wordt onderscheiden in de volgende stappen (afb. 1):

1. Het 'kathodische proces': een oxydator onttrekt elektronen aan een metaal.
2. Het metaal wordt positief geladen ten gevolge van het verlies van negatieve lading.
3. Het 'anodische proces': het positieve metaal ontladst door positieve metaal-ionen in de oplossing te sturen, wat resulteert in materiaalverlies uit het metaal.

Vaak is het oxydatiemiddel opgeloste luchtzuurstof. Een ander oxydatiemiddel zijn waterstofionen afkomstig van een zuur.

Als de corrosiesnelheid over het gehele oppervlak van een metaal even groot is, noemt men dit gelijkmatige of uniforme corrosie. Daarnaast bestaan ook niet-gelijkmatige vormen van corrosie, zoals putcorrosie en spleetcorrosie.

3 Elektrochemie

Wanneer een staaf van een metaal M (elektrode genoemd) in een oplossing van zijn ionen M^{n+} wordt geplaatst, treedt een uitwisseling op tussen ionen in het metaalrooster en ionen in de oplossing. In evenwichtstoestand zijn beide deeltjesstromen – van elektrode naar oplossing en van oplossing naar elektrode – aan elkaar gelijk. Er bestaat een (evenwichts)potentiaalverschil tussen de elektrode en de oplossing.

Een elektrochemische cel bestaat uit twee elektroden, die geplaatst zijn in een elektrolytoplossing of in twee elektrolytoplossingen die met elkaar in verbinding staan. Elk van de elektroden in de bijbehorende oplossing wordt halfcel genoemd; de bijbehorende potentiaal is de halfcelpotentiaal. De EMK (Elektromotorische Kracht) serie, ook wel halfcel of oxydatiereductie (redox)potentialen genoemd, is gepresenteerd in tabel I en geeft

Tabel I. Standaard oxydatie-reductie (redox)potentialen 25° C, volt versus normaal waterstofelektrode.¹

Reactie	Potentiaal
$Au = Au^{+3} + 3e$	+ 1,498
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	+ 1,229
$Pt = Pt^{+2} + 2e$	+ 1,2
$Pd = Pd^{+2} + 2e$	+ 0,987
$Ag = Ag^+ + e$	+ 0,799
$2Hg = Hg_2^{+2} + 2e$	+ 0,788
$Fe^{+3} + e = Fe^{+2}$	+ 0,771
$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH$	+ 0,401
$Cu = Cu^{+2} + 2e$	+ 0,337
$Sn^{+4} + 2e = Sn^{+2}$	+ 0,15
$2H^+ + 2e = H_2$	0,000
$Sn = Sn^{+2} + 2e$	- 0,136
$Ni = Ni^{+2} + 2e$	- 0,250
$Co = Co^{+2} + 2e$	- 0,277
$In = In^{+3} + 2e$	- 0,338
$Cd = Cd^{+2} + 2e$	- 0,403
$Fe = Fe^{+2} + 2e$	- 0,440
$Cr = Cr^{+3} + 2e$	- 0,744
$Zn = Zn^{+2} + 2e$	- 0,763
$V = V^{+2} + 2e$	- 1,200
$Ti = Ti^{+2} + 2e$	- 1,630
$Al = Al^{+3} + 3e$	- 1,66

de halfcelpotentialen onder standaardomstandigheden (de normaalpotentiaal E^0) ten opzichte van de halfcelpotentiaal van waterstof. De metalen met een normaalpotentiaal kleiner dan die van waterstof worden onedel genoemd en lossen in zuren op of worden erdoor aangetast. Metalen met een normaalpotentiaal groter dan die van waterstof worden edel genoemd omdat ze niet in zuren oplossen. Ten opzichte van de normaalpotentiaal van zuurstof zijn vrijwel alle metalen instabiel. Bij andere omstandigheden (andere concentraties of temperatuur) dan gedefinieerd voor de standaard halfcelpotentiaal, kan de halfcelpotentiaal berekend worden met behulp van de wet van Nernst (appendix 1⁴). De potentiaal (celspanning) van een cel is het verschil tussen beide halfcelpotentialen.

Als de celpotentiaal van een systeem negatief is, is het systeem niet stabiel; dan kan corrosie optreden, waarbij de meest negatieve (of actieve) halfcel de neiging heeft te oxyderen en de meest positieve (of edele) halfcel de neiging heeft te reduceren. Berekening van de celpotentiaal via de halfcelpotentialen geeft dus de mogelijkheid om corrosiegedrag te voorspellen.

4 In vivo-corrosie

Voor tandheelkundige restauraties in de mond wordt een groot aantal metalen, meestal in de vorm van legeringen, gebruikt. De belangrijkste daarvan worden genoemd in tabel II. Zo is het plastische vulmateriaal amalgaam een niet-homogene legering van zilver, kwik, tin en koper. In de uitgekristalliseerde toestand zijn de fasen γ , γ_1 , γ_2 aanwezig. $\gamma = Ag_3Sn$, $\gamma_1 = Ag_2Hg_3$, $\gamma_2 = Sn_{7-8}Hg$. Bij

Tabel II. Veel gebruikte metalen in tandheelkundige voorzieningen.²

Metaal	symbool
goud	Au
platina	Pt
palladium	Pd
kwik	Hg
zilver	Ag
koper	Cu
tin	Sn
nikkel	Ni
cobalt	Co
chroom	Cr
zink	Zn
titanium	Ti
aluminium	Al
vanadium	V
indium	In
ijzer	Fe

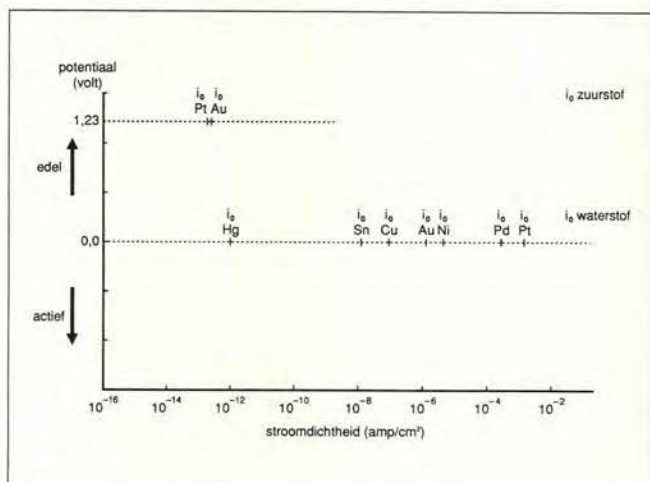
hoog koperhoudend amalgaam is de fase γ_2 niet aanwezig, wel de fase $\eta = Cu_6Sn_5$.

Er is een groot aanbod aan gietlegeringen voor restauraties. Vanaf legeringen zonder edele metalen (Ni, Cr, Mo) tot vrijwel zuiver edele legeringen (Au, Pt, Pd, Ag).¹ Gietlegeringen voor prothetische werkstukken zijn meestal Cr-Co-Mo-legeringen. Implantaten bestaan voor een groot deel uit Ti of een Ti-Al-V-legering. Voor orthodontische apparatuur worden CrCo, NiTi en FeNiCr-legeringen gebruikt.

In de mond is speeksel aanwezig als waterige elektrolyt oplossing. Een gemiddelde samenstelling is gegeven in tabel III.² Daarnaast bevat speeksel nog opgeloste luchtzuurstof en een geringe hoeveelheid metaalionen, de belangrijkste concentraties worden gegeven in tabel IV.³

Gezien het elektrolytisch karakter van speeksel zal elke metalen restauratie een potentiaal aannemen. Deze potentiaal ligt ver

Afb. 2. Uitwisselingsstroomdichtheden van de reductiereactie van waterstof en van de reductiereactie van zuurstof voor een aantal metalen.



Tabel III. Samenstelling van speeksel.²

Verbinding		concentratie (mMol/kilo)
Chloride	Cl	25
Bicarbonaat	HCO ₃	10
Fosfaat	PO ₄ ³⁻	5
Ureum	CO(NH ₂) ₂	3,3
Ammonium	NH ₃	4
Thiocyanaat (Rhodanide)	SCN	2
Cyanide	CN	0,001
Waterstofsulfide	HS	0,07
Natrium	Na ⁺	20
Kalium	K ⁺	20
Calcium	Ca ²⁺	2
eiwitten		2,7 gr/liter
pH gebied (-log[H ⁺])		4-7,4

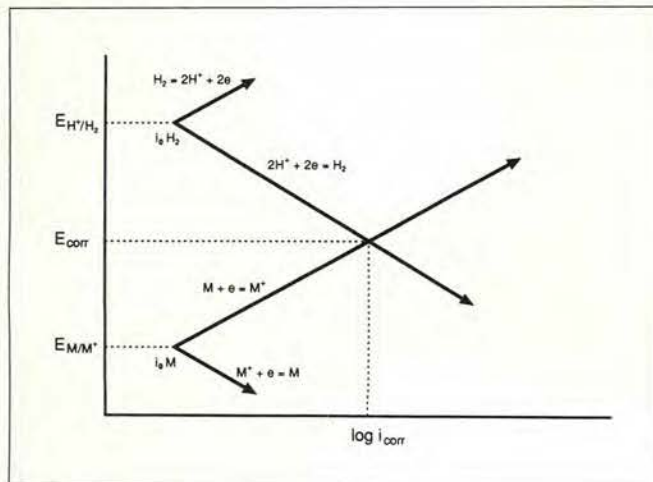
van de E^0 van dat metaal. Met behulp van de wet van Nernst (appendix 1ⁿ) kunnen we de celpotential berekenen voor de metaalion-concentratie, partiële zuurstofdruk en neutrale zuurgraad, zoals die in speeksel voorkomen.

- De lage metaalion-concentratie (ca. 10^{-6} mol/kg) doet de celpotentiala verschuiven in onedele richting en wel met $-1/n \cdot 0,354$ Volt. (n = waardigheid van het metaal).
- De aanwezigheid van zuurstof opgelost in speeksel geeft een verschuiving in onedele richting van $-1,22$ Volt.
- De lage H^+ -concentratie in speeksel met neutrale pH geeft een verschuiving van $+0,413$ Volt in edele richting.

Tellen we de verschuivingen bij elkaar op, dan blijkt dat alleen goud stabiel is onder deze omstandigheden.⁴

Een aantal van de in tabel III genoemde componenten in speeksel is als ligande – liganden zijn atomen, ionen of moleculen die samen met het karakteristieke atoom een complex vormen – in staat complexen of onoplosbare verbindingen te vormen. Deze kunnen de concentratie (activiteit) van de vrij beschikbare metaalionen sterk verlagen tot extreme waarden, waardoor de corrosie bevorderd zal worden. De door corrosie gevormde ionen worden onmiddellijk 'gevangen' door complex- of neerslagvorming, waardoor geen evenwicht kan ontstaan. In speeksel voor-

Afb. 3. Grafische analyse (Evans-diagram) van de corrosie reactie van een metaal in een zuur.

Tabel IV. Gemiddelde metaalion-concentratie in speeksel.²

		Groep I geen metalen restauranties		Groep II 6,8 amalgaamvullingen 5,5 vaste metalen reconstructies	
Metalen		μ g/L	10^{-6} mol/kg	μ g/L	10^{-6} mol/kg
zilver	Ag	1,3	0,01	30,5	0,3
goud	Au	2,2	0,01	18,5	0,1
palladium	Pd	1,5	0,01	10,6	0,1
koper	Cu	70,4	1	114,8	2
tin	Sn	10,4	0,1	53,2	0,4
zink	Zn	484	8	484	8
cobalt	Co	0,5	0,01	1,2	0,02
chrom	Cr	4,4	0,1	6,2	0,1
nikkel	Ni	15	0,3	15,2	0,3

De standaarddeviatie van deze waarden is 50-100%.

komende liganden zijn ammoniakmoleculen, cyanide-, chloride- en hydroxyde-ionen.

Vanwege complexvorming met cyanide is de Au^{3+} -concentratie zo extreem laag, dat zelfs goud kan corroderen in een cyanide milieu.

4.1 Overspanning en uitwisselingsstroomdichtheid

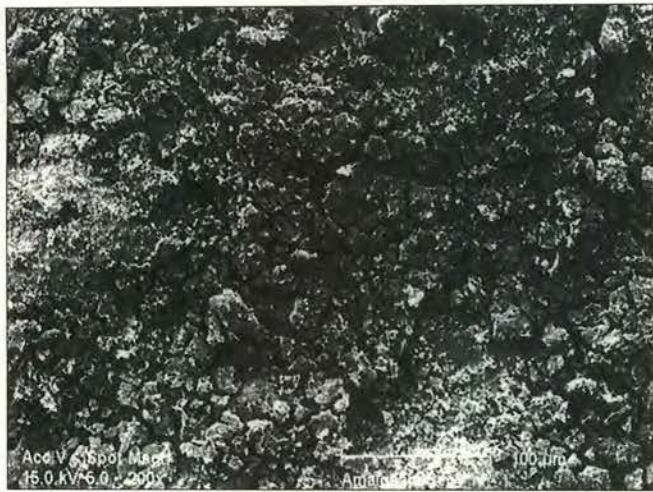
Tot zover blijkt dat door de reactie met opgeloste zuurstof in speeksel en eventuele complex- of neerslagvorming vrijwel alle metalen in de mond kunnen corroderen. De vraag is dan ook meestal niet of een metaal corrodeert, maar hoe snel en in welke mate. De bestudering van corrosie is een onderzoek naar de snelheid van diverse reacties.

Wanneer de samenstelling van speeksel min of meer constant verondersteld wordt, zal een metaal of metaallegering een constante rustpotential aannemen. Deze rustpotential is de evenwichtspotential of, als er corrosie plaatsvindt, de mengpotential bij een meervoudige elektrode. Het begrip meervoudige elektrode betekent dat zowel de oxydatie reactie(s) als de reductiereactie(s) aan hetzelfde oppervlak plaatsvinden. De mengpotential is de potential van een dergelijke meervoudige elektrode, waarbij de totale oxydatiesnelheid aan de elektrode gelijk moet zijn aan de totale reductiesnelheid omdat er geen accumulatie van lading kan zijn gedurende een elektrochemische reactie (wet van behoud van lading). Deze mengpotential zal liggen tussen de $E_{\text{evenwicht}}$ van de oxydatiereactie en de $E_{\text{evenwicht}}$ van de reductiereactie, omdat de metalen elektrode slechts één potential kan aannemen. Deze afwijking van de evenwichtspotential wordt polarisatie genoemd; de grootte van de polarisatie wordt uitgedrukt in Volts en wordt overspanning genoemd.

De corrosiesnelheid is een functie van de overspanning volgens

$$\epsilon = \pm \beta \log \frac{i}{i_0} \quad (\text{vergelijking van Tafel, verg. 1})^5$$

waarbij ϵ = overspanning
 β = Tafelconstante ($\beta \approx 0,1$)
 i = stroomdichtheid
 (maat voor de corrosiesnelheid)
 i_0 = uitwisselingsstroomdichtheid



4a

Afb. 4. Opnamen van gecorrodeerd amalgaam: solitaire amalgaamrestauratie (a) en amalgaam galvanisch gekoppeld aan goud (b) onder dezelfde testomstandigheden.

Het verband tussen de overspanning ϵ en de logaritme van de corrosiestroom i is lineair. De uitwisselingsstroomdichtheid (i_0) geeft aan hoe snel de reductie of oxydatiesnelheid verloopt in evenwichtstoestand aan een elektrode-oppervlak. De grootte van deze i_0 van de waterstofreductiereactie kan sterk variëren (afb. 2). Een grote i_0 betekent dat een kleine verandering in de overspanning ϵ een grote verandering in corrosiesnelheid teweeg brengt. Een kleine i_0 betekent dat een grote verandering in de overspanning slechts een kleine verandering in corrosiesnelheid veroorzaakt.^{5,6}

Grafisch kunnen de reacties geanalyseerd worden met de zogenaamde Evans-diagrammen. Hierbij wordt de potentiaal uitgezet tegen de stroomdichtheid op een semi-log schaal, het verband tussen ϵ en i is dan lineair (afb. 3).⁷ Het snijpunt van beide lijnen geeft de corrosiepotentiaal en de corrosiestroom.

5 Klinische situaties

Als er meerdere metalen voorzieningen in de mond aanwezig zijn, kunnen deze solitair zijn of in contact staan met elkaar. Dit contact kan continu of kortdurend zijn.

5.1 De solitaire metalen voorzieningen

Elke solitaire metalen voorziening zal een bepaalde constante potentiaal aannemen en daar zal – als het systeem instabiel is – een corrosiereactie plaatsvinden overeenkomstig het principe van de mengelektrode.

De reductiereactie is gewoonlijk de reductie van O_2 . De snelheid van de corrosiereactie hangt af van de uitwisselingsstroomdichtheid van O_2 en van de diffusiesnelheid van O_2 naar het metaaloppervlak. De uitwisselingsstroomdichtheid $i_0(O_2)$ is voor alle metalen, ook voor edele metalen en voor metalen zonder deklaag, zeer klein (10^{-10} - 10^{-13} Amp/cm²).

Ook de diffusiecoëfficiënt van zuurstof heeft een relatief kleine waarde (10^{-5} cm²/sec.), zodat de reactiesnelheid mede bepaald zal worden door de mate waarin zuurstof aangevoerd wordt. De corrosie van solitaire voorzieningen in de mond verloopt in het algemeen langzaam en zal afnemen omdat corrosie in ongeveer neutrale oplossingen vrijwel altijd tot afzetting van corrosieproducten op het oppervlak leidt.⁴

Het corrosiegedrag van een solitaire amalgaamvulling is een mooi voorbeeld van het corrosieproces van een relatief onedele



4b

legering. Uit potentiaalmetingen van amalgaamvullingen blijkt dat de potentiaal enige tijd toeneemt en daarna constant blijft.^{8,9} Een mogelijke verklaring hiervoor is dat het minst edele bestanddeel verdwijnt door corrosie, waarna het edeler oppervlak een hogere potentiaal aanneemt. Bij amalgaam is dit de γ_2 , γ_1 of η fase. De corrosieproducten daarvan zijn SnO en/of $Sn_4(OH)6Cl_2$, maar ook Cu_2O en andere Cu verbindingen.¹⁰ Een andere algemene verklaring is dat op het oppervlak een onoplosbare, afsluitende laag corrosieproducten ontstaat waardoor het oppervlak passivert.¹¹ De genoemde corrosieproducten bij amalgaam zetten zich af op het oppervlak, zodat amalgaam een legering is waarbij beide vormen van 'veredeling' voorkomen. De corrosiesnelheid neemt af zoals *in vitro* bevestigd is.¹²

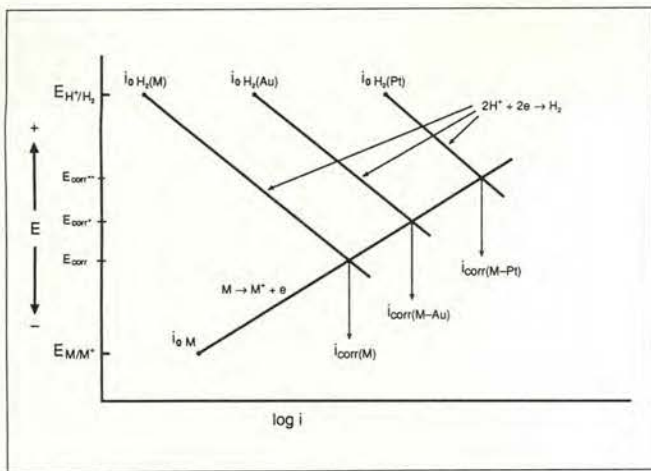
Een aantal onedele metalen en legeringen daarvan heeft de eigenschap dat zij onder bepaalde omstandigheden spontaan een oxydelag vormen die het onderliggende metaal vrijwel volledig afsluit en beschermt. De belangrijkste zijn titanium, chroom en nikkel. Deze corrosiebestendigheid is echter uitsluitend van kinetische aard en daarom afhankelijk van de omgeving.

Voor de toepassing van deze legeringen is de mate van spontane repassivering in geval van oppervlaktebeschadiging essentieel. Als de passieve deklaag verwijderd wordt door occlusale abrasie of borstelen, wordt het metaal geactiveerd.¹³ Door corrosie zal weer een nieuwe deklaag gevormd moeten worden.^{2,7}

5.2 Verschillende voorzieningen in continu contact

In geval meerdere metalen voorzieningen continu elektrisch met elkaar verbonden zijn (galvanische koppeling), kan contactcorrosie optreden. De metalen voorzieningen zullen vanwege de goede geleidbaarheid van metalen één potentiaal willen aannemen. Tussen de afzonderlijke voorzieningen zal een stroom lopen. Deze stroom wordt bepaald door het verschil in rustpotentiaal en de som van de polarisatieweerstanden (zie Appendix 1^c).

Als een metaal een grote polarisatieweerstand heeft, betekent dit dat een grote verandering in spanning (polarisatie) slechts een geringe verandering in stroom teweegbrengt. Een belangrijke factor is weer de i_0 van de betreffende reductiereactie(s) op de oppervlakken. De $i_0(O_2)$ op edele metalen is zoals eerder genoemd heel klein. Deze kleine i_0 heeft tot gevolg dat de polarisatieweerstand van edele metalen groot is en dientengevolge de corrosiestroom klein. Algemeen geldt dat de koppeling tussen een onedel en een edel metaal de corrosie van de onedele doet toenemen. Dit kan verklaard worden door het toegenomen oppervlak waarop de reductiereactie kan plaatsvinden. Als de $i_0(O_2)$ van de onedele anode ongeveer even groot is als de $i_0(O_2)$ van de edele kathode, neemt de corrosiesnelheid toe met een factor evenredig met de ver-



Afb. 5. Het effect van koppeling van een metaal aan goud en aan platina.

houding van de oppervlakken van anode en kathode (zie Appendix 1¹). Het edele metaal werkt, in contact met een onedel, als zuurstof-opvangvlak. De verhoogde corrosiesnelheid van amalgaam in contact met goud is meermaals geconstateerd (afb. 4).^{15,16}

Uit berekeningen van Bergman naar corrosiestromen op basis van polarisatieweerstanden bleek dat, ondanks het grote potentiaalverschil tussen amalgaam en goud, de corrosiestromen niet veel groter zijn dan tussen amalgaam/amalgaam of goud/goud contacten.¹⁴ Dit is goed verklaarbaar vanwege de hoge polarisatieweerstand van goud.

In de tandheelkunde is de situatie met continue elektrische contacten denkbaar bij een dentaal afgesteunde frameprothese, waarbij de frameprothese alle metalen restauraties in of op de afgesteunde elementen elektrisch met elkaar verbindt. Bij orthodontische apparatuur zijn de brackets en draden wat potentiaal betreft één systeem. Een suprastructuur op implantaten en een brugconstructie met metalen opbouwen of soldeerpunten zijn eveneens te beschouwen als kortgesloten systemen.

Contactcorrosie kan ook optreden wanneer de metaalverbinding tussen anode en kathode een elektrische weerstand heeft, bijvoorbeeld een oxydelaag. Evenzo kan er sprake zijn van contactcorrosie als de verbinding niet-metallisch is. Dit komt voor bij een cementlaag die wel een elektrische weerstand heeft.¹⁷ Maar deze weerstand is niet zo groot dat bijvoorbeeld restauratie en opbouw in alle gevallen elektrisch geïsoleerd zijn. *In vitro* is verhoogde corrosie gemeten aan opbouwsystemen van amalgaam in combinatie met gietlegeringen.^{17,18}

Uit het principe van het zuurstof-opvangvlak is duidelijk dat de combinatie kleine anode – grote kathode vermeden moet worden. Een klinisch probleem van een kleine anode (retrograde amalgaamvulling) gekoppeld aan een grote kathode (kroon + stiftopbouw) is beschreven door Hohenfeldt.¹⁹

5.3 Verschillende voorzieningen met discontinue contacten

Zonder contact heeft elke metalen voorziening een eigen rustpotentiaal. Bij een kortdurend contact tussen twee voorzieningen met elk een eigen rustpotentiaal loopt heel kort een (voelbare) stroom die direct daarna afneemt tot constante waarde. Houdt het contact aan, dan is de situatie identiek aan die bij het continue contact. Wordt het contact verbroken, dan stelt elk van de voorzieningen de eigen rustpotentiaal weer in,^{20,21} en loopt er geen stroom.²²

Hoewel het meest merkbaar, is deze vorm van corrosie niet zo belangrijk gezien de korte tijd van elektrisch contact.²¹ De contactduur bij occlusale contacten is ca. 18 min. per 24 uur.

Tot zover is bij de contactcorrosie alleen de reactie met zuurstof besproken. Een heel andere situatie doet zich voor als de reductiereactie H^+/H_2 mogelijk wordt. De $i_0(H_2)$ op met name platina en palladium is groot (zie afb. 2), zodat bij koppeling onedel-platina zich de situatie voordoet dat een anode gekoppeld is aan een kathode met een kleine polarisatieweerstand waar de reductiereactie zeer snel en gemakkelijk verloopt (afb. 5). Deze situatie is denkbaar onder plaque waar de pH tot ca. 4 kan dalen. Bovendien is onder plaque de zuurstofconcentratie laag, zodat er nauwelijks een passiverende oxydelaag gevormd kan worden. Een situatie met lage pH komt ook voor bij het gebruik van een aangezuurde fluoridegel waarbij zelfs titanium kan corroderen of bij gebruik van een kleefpasta (pH = 4,7).^{23,24} De cervicale amalgaamvulling onder een kroon bedekt met plaque is mogelijk een klinisch voorbeeld.

Tot dusver is over corrosie gesproken in de zin van uniforme corrosie, waarbij de corrosie gelijkmatig plaatsvindt over het gehele, uniforme oppervlak. Metaaloppervlakken zijn echter vaak gedifferentieerd, hetzij door een ongelijke bedekking met een passiverende laag, hetzij door een verschil in zuurstofconcentratie aan het oppervlak. Klinisch is dit geconstateerd bij amalgaamvullingen.²⁰ De ongelijke bedekking kan worden veroorzaakt door occlusale contacten waarbij de passiverende oxydelaag plaatselijk telkens beschadigd en verwijderd wordt.²¹ De plaats van het contact zal dienen als anode en de plaats van de restauratie, die wel bedekt is, als kathode.

Ongelijke zuurstofconcentratie komt voor vanwege een put of spleet maar ook als gevolg van bacteriële activiteit. De concentratie van O_2 in de mond kan afhankelijk van plaats en hygiëne zeer verschillend zijn. De differentiatie in een anodisch en kathodisch gebied houdt in dat op de plaats met de lage O_2 -concentratie de anodische corrosiereactie plaatsvindt, waarbij de lage O_2 -concentratie een herstel van de passiverende oxydelaag bemoeilijkt.²⁴

5.4 Het meten van de potentiaal

In het bovenstaande is de potentiaal van een restauratie genoemd. Uit het voorafgaande zal duidelijk zijn dat het voor een betrouwbare meting essentieel is dat het oppervlak van de restauratie niet verstoord of beschadigd wordt. Na het verwijderen van de passieve laag door polijsten of schoonmaken, zal niet de juiste waarde van de rustpotentiaal gemeten worden, omdat de restauratie weer gereactiveerd is. Ook door verwijderen van de speeksellaag op de restauratie (droogblazen) verandert de potentiaal.²¹

Bij het meten van rustpotentialen van edele metalen is de reproduceerbaarheid gering omdat de $i_0(O_2)$ zo klein is en dus de elektrode reactie zo geremd, dat kleine oncontroleerbare nevenreacties relatief grote invloed kunnen hebben op de rustpotentiaal.

De meetelektroden mogen geen beschadiging veroorzaken van het oppervlak, niet in contact komen met speeksel en geen reactie (contactcorrosie) initiëren. Het in de elektro-acupunctuur gebruikelijke elektrodemateriaal (messing) is minder edel dan zilver en nikkel, zodat bij elektrisch contact de meetelektrode contactcorrosie introduceert en zelf corrodeert.⁴

Het belang dat aan de potentiaalwaarde toegekend wordt, is wisselend. De waarden die in de elektro-acupunctuur als niet meer toelaatbaar geacht worden,²⁵ zijn door andere onderzoekers veelvuldig gemeten bij controlegroepen,^{8,22,26,27} waarbij geen verschillen aangetoond konden worden tussen controlegroepen en personen lijdend aan galvanisme.²⁸ De gebruikelijke meetmethodiek in de elektro-acupunctuur zal voor een deel oorzaak zijn van deze andere waardering en maakt de waarden moeilijk vergelijkbaar en interpreteerbaar.

Beschadigd weefsel lijkt een grotere gevoeligheid te bewerkstelligen, omdat vrijwel alle patiënten met galvanische klachten aan parodontopathieën lijden.²⁰

5.5 Klinische aanbevelingen

De klinische situatie is zo complex dat van een tandarts niet verwacht mag worden dat hij op de hoogte is van het gehele mechanisme van het corrosieproces. In het klinisch handelen kan hij echter wel de corrosiebestendigheid positief beïnvloeden met een aantal eenvoudige maatregelen. Uit de corrosieleer is bekend dat bij contact tussen een edel en een onedel metaal het bedekken van het edele metaal een zeer effectieve wijze van corrosiebestrijding is.^{5,6} De kathode is in dat geval erg klein en er is geen kans op putcorrosie bij beschadiging of porositeiten in de bedekking. Klinisch betekent dit dat een kroon naast een amalgaamvulling of op een opbouw beter opgebakken kan worden met porselein. Voor het approximale contactvlak geldt dan dat er waarschijnlijk helemaal geen elektrisch contact is. Andere mogelijkheden zijn:

- Bij complexe restauraties zoveel mogelijk dezelfde legering gebruiken.
- Bij te verwachten occlusale metaal-metaal contacten is een porseleinen kauwvlak een mogelijkheid om deze vorm van contactcorrosie te voorkomen.
- Geen amalgaamvulling bij cervicale laesies onder een metalen kroon.
- Een metalen kroon moet een amalgaamopbouw volledig bedekken om contact van speeksel met amalgaam te verhinderen.

6 Conclusie

Hoewel de weerstand tegen corrosie een van de belangrijkste eigenschappen is van tandheelkundige legeringen, is er geen algemene procedure om de corrosieve eigenschappen te testen.

Een veelvoud aan testmethoden in combinatie met variaties in testomstandigheden maakt het moeilijk om resultaten te vergelijken.^{29,30}

Onderzoeken naar corrosiebestendigheid zullen klinisch moeten gebeuren met de geheel eigen problematiek die daarbij hoort.³¹

Appendix 1^A

Wet van Nernst⁶

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{oxid}}{a_{red}} \quad (verg. 2)$$

- E = halfcelpotentialiaal
- E⁰ = standaardhalfcelpotentialiaal
- R = gasconstante
- T = absolute temperatuur
- n = aantal elektronen bij de reactie
- F = constante van Faraday
- a_{oxyd} = activiteit van de stof in geoxydeerde toestand
- a_{red} = activiteit van de stof in gereduceerde toestand

Appendix 1^B

Toepassing van de wet van Nernst met de concentraties die in de mond voorkomen.

In evenwichtstoestand is de celspanning van een cel, bestaande uit een Me/Meⁿ⁺ elektrode en een O₂/H⁺ elektrode, waarbij O₂ de oxydator is, te beschrijven als:⁴

$$E_{cel} = E_{Me/Me^{n+}} - E_{O_2/H^+} \quad (verg. 3)$$

$$= E_{Me/Me^{n+}}^0 + \underbrace{\frac{RT}{nF} \ln \alpha_{Me^{n+}}}_a - \left(E_{O_2/H_2O}^0 + \underbrace{\frac{RT}{4F} \ln pO_2}_b + \underbrace{\frac{RT}{F} \ln \alpha_{H^+}}_c \right)$$

In deze vergelijking is term a de correctie voor de concentratie van de metaalionen: voor een n-waardig metaal met concentratie 10⁻⁶ mol/kg verschuift de celspanning van metaal Me -1/n . 0,354 Volt in onedele richting.

Term b geeft eveneens een verschuiving in onedele richting van - 1,22 Volt als gevolg van de partiële druk van zuurstof en de E⁰ van de O₂/H₂O-reactie.

Term c geeft een verschuiving in edele richting van + 0,413 Volt in edele richting door de H⁺ concentratie van 10⁻⁷ mol/kg in neutrale oplossing.

Appendix 1^C

Maximale stroom tussen twee metalen in elektrisch contact.

$$i \leq \frac{\Delta \epsilon_{rust}}{(R\pi)_a + (R\pi)_k} \quad (verg. 4)$$

(Rπ)_a en (Rπ)_k zijn de polarisatie weerstanden van resp. anode en kathode en Δε_{rust} is het verschil tussen de rustpotentialiaal van anode en kathode.

Appendix 1^D

Principe van het zuurstof-opvangvlak.

$$i_{corr} \sim \left(1 + \frac{F_k}{F_a} \right) \quad (verg. 5)$$

F_k/F_a is de verhouding van de oppervlakken van kathode en anode.

Literatuur

- 1 SCHOENMAKERS HPL. Informatie over gietlegeringen. NT 1984; 5: 190-200.
- 2 MULLER AWJ. Corrosion of dental NiCrMo alloys. Amsterdam: Universiteit van Amsterdam, 1990. Academisch proefschrift.
- 3 WIRZ J, DILLEN A. P. Metalle im Speichel. Quintessenz 1992; 43: 869-74.
- 4 KAESCHE H. Die Korrosion der Metalle. 2e druk. Berlin: Springer Verlag, 1978.
- 5 FONTANA MG, GREENE ND. Corrosion engineering. 3e druk. Tokyo: McGraw-Hill, 1983.
- 6 SCHULTZE WA, BAKKER G. Corrosie en bescherming tegen corrosie. Deel I: Elektrochemische corrosieleer. Delft: Technische Universiteit, 1988. MK 1988; 60-1.
- 7 KRUGER J. Fundamental aspects of the corrosion of metallic im-

- plants. In: Syrett BC, Acharya A, eds. Corrosion and degradation of implant materials. Am Soc Test Mater 1979; 107-27.
- 8 NILNER K, HOLLAND RI. Electrochemical potentials of amalgam restorations in vivo. Scand J Dent Res 1985; 93: 357-9.
 - 9 FINKELSTEIN GF, GREENER EH. Mechanism of chloride corrosion of dental amalgam. J Oral Rehabil 1979; 6: 189-97.
 - 10 SUTOW EJ, JONES DW, HALL GC, OWEN CG. Crevice corrosion products of dental amalgam. J Dent Res 1991; 70: 1082-7.
 - 11 MAREK M. The effect of tin on the corrosion behavior of the Ag-Hg phase of dental amalgam and dissolution of mercury. J Dent Res 1990; 69: 1786-90.
 - 12 DERAND T. Test of long-term corrosion of dental amalgams. Scand J Dent Res 1986; 94: 253-8.
 - 13 BRUNE D. Metal release from dental biomaterials. Biomaterials 1986; 7: 163-75.
 - 14 BERGMAN M, GINSTRUP O, NILSSON B. Potentials of and current between dental metallic restorations. Scand J Dent Res 1982; 90: 404-8.
 - 15 JOHANSSON C, MOBERG L-E. Area ratio effects on metal ion release from amalgam in contact with gold. Scand J Dent Res 1991; 99: 246-53.
 - 16 HOLLAND RI. Galvanic currents between gold and amalgam. Scand J Dent Res 1980; 88: 269-72.
 - 17 BRAUNER H. Elektrochemische Korrosionsmessung an Stiftaufbauten. Dtsch Zahnärztl Z 1986; 41: 1009-14.
 - 18 GERNET W, KAPPERT HF, BEYER Th. In-vitro Korrosionsuntersuchungen von Kronen verschiedener Legierungen über Amalgamaufbauten. Dtsch Zahnärztl Z 1988; 43: 429-33.
 - 19 HOHENFELDT PR, AURELIO JA, GERSTEIN H. Electrochemical corrosion in the failure of apical amalgam. Oral Surg 1985; 60: 658-60.
 - 20 BERGMAN M, GINSTRUP O, NILNER K. Potential and polarization measurements in vivo of oral galvanism. Scand J Dent Res 1978; 86: 135-45.
 - 21 JOHANSSON B, LUNDMARK L. Direct and indirect registration of currents between dental metallic restorations in the oral cavity. Scand J Dent Res 1984; 92: 476-9.
 - 22 KAPPERT HF. Orale Galvanismus unter besonderen Berücksichtigung des Amalgams. Phillip Journal 1990; 5: 233-40.
 - 23 WEBER H, PRÖBSTER L, GEIS-GERSTORFER J. Titan als prophetischer Werkstoff. Dtsch Zahnärztl Z 1992; 47: 473-81.
 - 24 KA PING CHAIN G B. Polymers in the service of prosthetic dentistry. J Dent 1984; 12(3): 203-14.
 - 25 VAN DER MOLEN C. Leerboek voor de elektro-acupunctuur volgens Voll (E.A.V.) en de B.F.D. 2e druk. Lochem: De Tijdstroom, 1989.
 - 26 EWERS GJ, GREENER EH. The electrochemical activity of the oral cavity—a new approach. J Oral Rehabil 1985; 12: 469-76.
 - 27 MULLER AWJ, VAN LOON LAJ, DAVIDSON CL. Electrical potentials of restorations in subjects without oral complaints. J Oral Rehabil 1990; 17: 419-24.
 - 28 JOHANSSON B, STENMAN E, BERGMAN M. Clinical study of patients referred for investigation regarding so-called oral galvanism. Scand J Dent Res 1984; 92: 469-75.
 - 29 HOLLAND RI. Use of potentiodynamic polarization technique for corrosion testing of dental alloys. Scand J Dent Res 1991; 99: 75-85.
 - 30 MELETIS EJ, GIBBS CA, LIAN K. A new dynamic corrosion test for dental materials. Dent Mater 1989; 5: 411-4.
 - 31 COLANGELO VJ. Testing in vivo. In: Ailer WH, ed. Handbook on corrosion testing and evaluation. New York: John Wiley & Sons Inc., 1971: 217-30.

Summary

ELECTROCHEMICAL ACTIVITY IN THE MOUTH

Key words: Dental materials - Electrochemistry - Corrosion

Almost all metals used in dentistry can corrode. The uniform corrosion is not so important in concern to the used metals. This type of corrosion may become important in an extreme environment with the low pH which can exist in plaque, denture adhesive and fluoride gel. An important type of corrosion is contact corrosion, which results in a higher corrosion rate of the base metal in the galvanic couple noble-base metal. As a result of the small i_0 (exchange current density) the higher corrosion rate is the result of a larger reaction surface for the reduction reaction. Another important type of corrosion is caused by differences in the surface. As a result of this differentiation pitting or crevice corrosion may occur. Also bacteria and other micro-organisms can have an influence on the corrosion process. The corrosion rate is not only determined by the redox potential but also by other factors.