

WHITEPAPER

Derouging verfärbter Sterilisationskammern

Ein Beitrag zum Werterhalt des Instrumentariums



Inhalt

01	Einleitung	3
02	Rost auf rostfreiem Stahl: Die Rolle der Passivschicht	4
03	Beschleunigung der Ausbildung der Passivschicht durch chemische Behandlungen	7
04	Beeinträchtigung der Passivschicht und Einfluss der Dampfsterilisation	8
05	Derouging von Dampfsterilisatoren-Kammern	9
06	Schlussfolgerungen	10

Derouging verfärbter Sterilisationskammern

Ein Beitrag zum Werterhalt des Instrumentariums

Chirurgische Edelmetalleinstrumente neigen zu Verfärbungen, wenn sie während der Wiederaufbereitung häufig dampfsterilisiert werden. Selbst fabrikneue, erstmals aufbereitete Instrumente können solche Verfärbungen aufweisen.

Als Ursache werden oft Silikatablagerungen aus dem bei der Sterilisation eingesetzten Reinstwasser vermutet, jedoch ist auch die Übertragung von Flugrost vom Sterilisator auf die Beladung naheliegend, insbesondere bei bereits rötlich verfärbten Sterilisationskammern.

Erstaunlicherweise neigen selbst hochwertige rostfreie Edelmetalloberflächen von Sterilisationskammern zu rötlichen Verfärbungen durch Korrosion, dem sogenannten «Rouging», da sie den harschen Sterilisationsbedingungen deutlich häufiger ausgesetzt werden als die aufbereiteten Instrumente. Nach einer Betrachtung der vorliegenden Phänomene wird im Folgenden das patentierte «Derouging-Verfahren» vorgestellt, das Rost unter milden Bedingungen entfernt und Sterilisationskammern passiviert und erneuert.



Rost auf rostfreiem Stahl

Die Rolle der Passivschicht

Chirurgische Instrumente können durch unsachgemässe Handhabung nach ihrem Gebrauch oder während der Aufbereitung, sowie durch ungenügende Wasserqualität verschiedene Arten von Oberflächenveränderungen aufweisen. Eine Übersicht bietet die «Rote Broschüre» des AKI [1]. Doch selbst bei sachgemässer Handhabung und Aufbereitung sind mechanisch beanspruchte Bereiche wie z.B. die Gelenke von Scheren der Gefahr von Korrosion ausgesetzt, wenn

Wenn Korrosionsphänomene hingegen grossflächig auftreten, wie z.B. als rötliche Verfärbungen in Reinstwassersystemen, Destillationskolonnen und Reindampfsystemen oder in Kammern von Dampfsterilisatoren, werden sie als «Rouging» bezeichnet. Bei den rötlich-braunen Belägen («Rouge») handelt es sich um verschieden hoch oxidierte Eisenoxide und -hydroxide [2]. Je nach Temperatur, Druck und Sauerstoffverfügbarkeit bilden sich so z.B. FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 oder $\text{FeO}(\text{OH})$ [3].

Einerseits wirkt das Rouge selbst als eine Art Passivschicht, andererseits besteht bei stark mit Rouge belasteten Sterilisatoren die Gefahr, dass sich während der harschen Bedingungen der Sterilisation (Vakuum, Überdruck, wasserdampfgesättigte Atmosphäre) das Rouge auch auf die zu sterilisierenden Medizinprodukte überträgt.

Wenn die schützende Passivschicht beschädigt wird, sind die beanspruchten Bereiche der Gefahr von Korrosion ausgesetzt.

die schützende «Passivschicht» der Edelstahloberfläche beschädigt wird. Dieses Problem kann punktuell in Form von Lochfrass, durch Reibkorrosion oder als Resultat der Laserbeschriftung auftreten.



«Grossflächige, rötlich verfärbte Korrosionsphänomene werden als Rouging bezeichnet.»

Rost auf rostfreiem Stahl

Die Rolle der Passivschicht

Üblicherweise werden Sterilisatorenkammern aus qualitativ hochwertigem rostfreiem Stahl hergestellt. Dies sind typischerweise austenitische Chrom-Nickel-Molybdän-Stahllegierungen mit Titanstabilisierung (Werkstoff-Nr. 1.4571 oder AISI 316 Ti) und einem hohen Chromgehalt von ca. 17,5 Gewicht-% [4]. Bereits ab einem Chromgehalt von $\geq 10,5$ Gewicht-% und einem Kohlenstoffgehalt $\leq 1,2$ Gewicht-% schützt die Passivschicht ausreichend vor Korrosion, um nach DIN EN 10088-1: 2005-09 als «rostfrei» bezeichnet werden zu können [5].

Die Funktionsweise einer Passivschicht lässt sich gut am Beispiel der Passivschicht von Aluminium nachvollziehen. Da Aluminium selbst ein relativ «unedles» Metall ist, also leicht spontan oxidiert, bildet es an der Oberfläche eine schützende Aluminiumoxidschicht aus, die das Basismetall vor weiterer Oxidation (Korrosion) schützt. Im Fall von Stahl sind es hingegen die Legierungselemente Chrom (Cr), Nickel (Ni) und Molybdän (Mo), die leicht oxidieren und an der Oberfläche des Stahls eine schützende Schicht aus Metalloxiden ausbilden. Während die Passivschicht im Fall von Aluminium relativ stark ist (bis 400 nm), beträgt ihre Stärke im Fall von rostfreiem Stahl nur wenige Nanometer (ca. 1,5-5 nm). Die Stärke, Qualität und Korrosionsresistenz der Passivschicht von Stahl wird dabei durch die Gewichtsanteile der verschiedenen Legierungselemente Chrom (Cr), Nickel (Ni) und Molybdän (Mo) bestimmt [6].

Vergleich Passivschicht



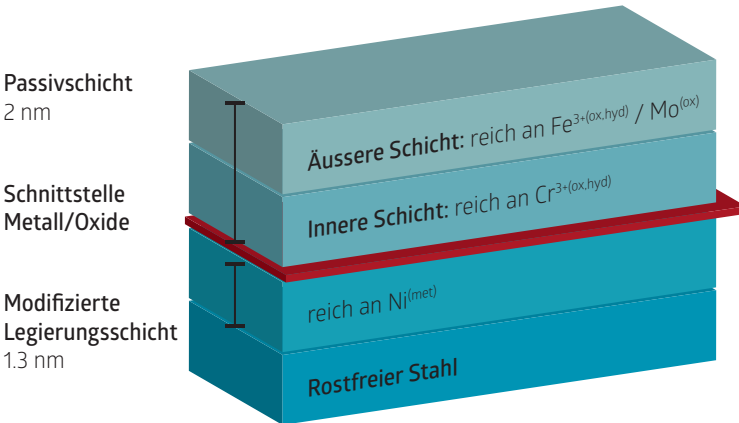
Die Passivschicht von Edelstahl, zu vergleichen mit dem «Zahnschmelz», besteht aus den Legierungselementen Chrom, Nickel und Molybdän. Die darunter liegende metallische Legierung entspricht dem «Zahnbein».

Die Passivschicht bildet sich durch die Reaktion des an der Oberfläche des Edelstahls befindlichen metallischen Chroms mit Sauerstoff aus der Umgebung und ist nur 1,5 bis 5 nm stark.

Rost auf rostfreiem Stahl

Die Rolle der Passivschicht

SOLL



IST

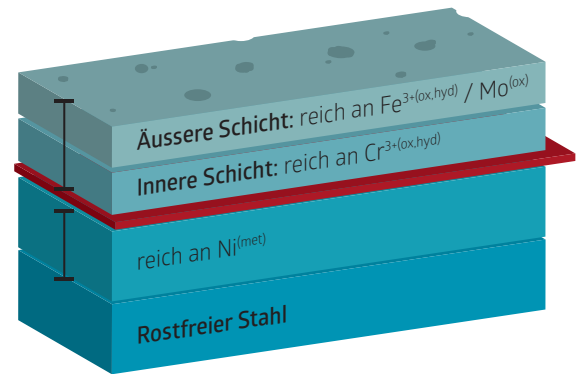


Abbildung 1

Modell der Passivschicht auf rostfreiem Stahl (modifiziert nach Wang et al. [7])

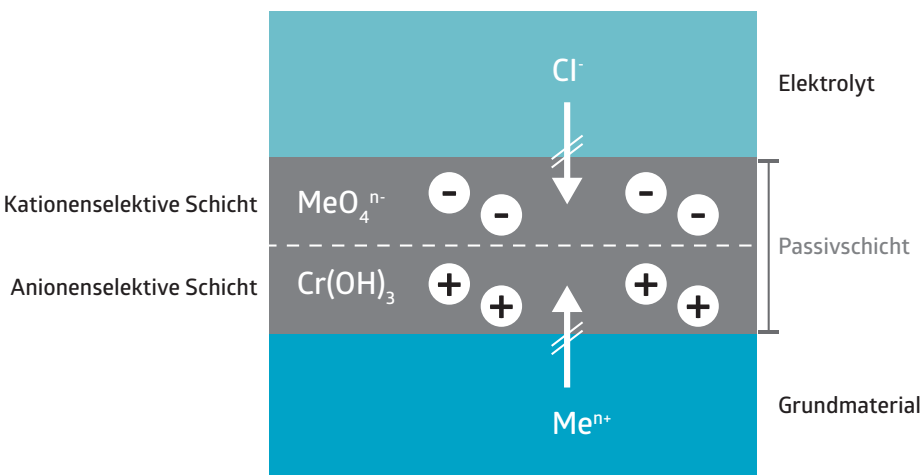


Abbildung 2

Schematische Darstellung des bipolaren Passivschichtmodells (nach Chung et al. [8])

Bislang sind die genauen Mechanismen der Korrosionshemmung durch die Passivschicht von rostfreiem Stahl noch nicht vollständig aufgeklärt. Experimentelle Daten haben jedoch zu verschiedenen wissenschaftlichen Theorien geführt [6]: Es gibt Hinweise, dass die in der Passivschicht enthaltenen Eisenoxide und Eisenhydroxide, als auch Chrom-, Nickel- und Molybdänoxide als zweiseitig gerichtete, bipolare Barriere wirken (Abb. 1, Abb. 2); einerseits verhindert eine kationenselektive, dem Medium exponierte Schicht aus Molybdä-Anionen das Hereinwandern aggressiver Halogenid-Anionen (wie Chlorid aus Kochsalzlösung), die darunter liegende anionenselektive Schicht aus Chromoxid verhindert das Herauswandern von Eisenkationen an die Oberfläche [9]. Neue Studien bestätigen den Aufbau der Passivschicht mit aus einer Eisen- und Manganoxidreichen oberen Schicht und einer Chromoxid-reichen inneren Schicht [7]. Der exakte Mechanismus der Depassivierung durch Chloridionen wird nach wie vor diskutiert.

Beschleunigung der Ausbildung der Passivschicht durch chemische Behandlungen

Die Passivschicht ist nicht als statische Schicht zu betrachten, sie wird fortlaufend durch die Umgebungsbedingungen beeinflusst und befindet sich in einem dynamischen Gleichgewicht zwischen Abbau der Schicht («De-Passivierung») und deren Wiederaufbau («Re-Passivierung»).

[10]

Unter atmosphärischen Bedingungen bildet sich die Passivschicht auf Stahl durch Oxidation der Legierungselemente Cr und Mn spontan, jedoch sehr langsam aus [11]. Durch den Einsatz von Chemikalien lässt sich der Passivierungsprozess jedoch deutlich beschleunigen. Die Oxidation der Chrom- und Molybdänatome kann durch Oxidationsmittel wie Salpetersäure oder Wasserstoffperoxid unterstützt werden. Freie Eisenionen können durch den Einsatz von Eisen-bindenden Chemikalien wie Phosphor- oder Zitronensäure entfernt werden, wodurch der Chromanteil in der Oberfläche zusätzlich erhöht werden kann. Die Konzentration des Oxidationsmittels beeinflusst dabei deutlich den Erfolg der Passivierung [11].

Wird zur Passivierung ausschliesslich eine Eisen-bindende Chemikalie, wie z.B. Zitronensäure eingesetzt, wird zwar freies Eisen effektiv in Lösung gebracht und gehalten, die Ausbildung der Chromoxidschicht erfolgt jedoch nur langsam durch die Oxidation durch den Luftsauerstoff. Oxidationsmittel wie eben Salpetersäure, aber auch Wasserstoffperoxid beschleunigen diesen Oxidationsprozess und den Aufbau der Passivschicht. Letztendlich ist es eine Kombination aus chealtierenden wie oxidierenden Eigenschaften, die für einen schnellen Aufbau einer leistungsfähigen Passivschicht erforderlich sind.

Die Konzentration des Oxidationsmittels beeinflusst den Erfolg der Passivierung. [11]



Beeinträchtigung der Passivschicht und Einfluss der Dampfsterilisation

Die Passivschicht kann durch mechanischen Krafteintrag, wie z.B. das Gegen-einanderschlagen von Instrumenten, verletzt werden, wodurch das Basismetall des Instruments an den verletzten Stellen ungeschützt korrosiven Umweltbedingungen ausgesetzt ist [12]. In ähnlicher Weise greifen mechanische Oberflächenbehandlungen wie Sandstrahlen, Bürsten oder Schweißen die

Ein weiterer Mechanismus, der die Passivschicht einer Edelstahloberfläche zerstören kann, wird durch das Edelstahlgefüge beeinflusst: Unter mechanischer Beanspruchung kann es innerhalb des Werkstoffs zu Versetzungen an sogenannten persistenten Gleitbändern kommen, die einen Riss in der Passivschicht verursachen können, was wiederum als Ermüdungskorrosion sichtbar wird [13].

« Eine passivierende Behandlung nach einer Oberflächenbehandlung erhöht die Korrosionsresistenz massgeblich. »

Passivschicht an und begünstigen Korrosion in Abhängigkeit davon, wie stark die Stahloberfläche behandelt wurde.

Eine passivierende Behandlung nach einer Oberflächenbehandlung erhöht daher die Korrosionsresistenz massgeblich. Jedoch beeinflusst nicht nur das Oberflächenfinish, sondern bereits direkt die Qualität und Verarbeitung des Edelstahls die Korrosionsresistenz. Es wurde gezeigt, dass nichtmetallische Verunreinigungen in der Stahlegierung Korrosion fördern, was im Zusammenhang mit einer unvollständigen Ausbildung der Passivschicht liegen kann [8].

Rouging geschieht grossflächig, im Gegensatz zu lokal begrenzten Korrosionsphänomenen. Beim Rouging wird unter den Bedingungen, die im Dampfsterilisateur herrschen die Depassivierung gefördert. Eine wesentliche Ursache ist hierbei, dass heisser Wasserdampf, der aufgrund der hohen Temperatur keinen, oder nur einen geringeren Sauerstoffgehalt besitzt, im Überdruck mit dem Edelstahl in Kontakt kommt, und die Passivierung verhindert. Darüber hinaus wird sehr reines Wasser zur Dampfsterilisation eingesetzt (entsprechend EN 285), das aufgrund seiner Reinheit das Lösen von Ionen aus dem Edelstahl begünstigt, wie z.B. Chromchlorid-Ionen einer bereits angegriffenen Passivschicht. Hohe Temperaturen fördern zudem die Diffusion von Eisenatomen an die Oberfläche. Der pH-Wert des Wassers beeinflusst die relative Wasserlöslichkeit von Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen und diese wiederum beeinflusst das Verhältnis der verschiedenen entstehenden Eisenoxide und -hydroxide und somit die Farbe der Ablagerungen [14].

Derouging von Dampfsterilisator-Kammern und Einfluss der Dampfsterilisation

Im patentierten Derouging-Verfahren der Borer Chemie AG werden Eisenoxide aus der Rouge-Schicht entfernt, ohne dass dabei der darunterliegende rostfreie Stahl durch starke Säuren angeätzt oder Teile davon mechanisch oder elektrochemisch abgetragen werden.

Abhängig von Ursprung und chemischer Zusammensetzung gibt es verschiedene Kategorien von Eisenoxiden auf Edelstahloberflächen, die sich unterschiedlich leicht entfernen lassen [15]. Einerseits besteht die Möglichkeit, dass Flugrost stromaufwärts im System eingeschleppt wurde, das sich in der Regel durch Abwischen leicht entfernen lässt. Andererseits lassen sich bläulich-schwarze, schwerlösliche Magnetit (Fe_3O_4)-Schichten, die primär in Hochtemperatur-Dampfsystemen zu finden sind, in der Regel nur mit aufwendigen abtragenden mechanischen Verfahren entfernen. In Dampfsterilisatoren findet man üblicherweise anhaftende Korrosionsprodukte (vermutlich primär Hämatit, Fe_2O_3), die *in situ* durch eine geschädigte Passivschicht entstanden sind. Die Entfernung gelingt mittels abtragender mechanischer Verfahren wie Schleifen, Elektropolieren und Beizen oder mittels eines chemischen, nicht-abtragenden Derouging-Verfahrens [4].

Eine mechanische Entfernung von Rouge, ebenso wie die Verwendung konzentrierter anorganischer Säuren beim Beizen und Elektropolieren bedarf – aufgrund des anfallenden Metallabriebs und entstehender Aerosole – eine Einhausung des Sterilisators, was zu starker Beeinträchtigung des Betriebs der Zentralsterilisation führt. Darüber hinaus wird die Passivschicht durch mechanische Verfahren geschädigt, was eine erneute Entstehung von Rouge begünstigen und eine chemische Passivierung erforderlich machen kann. Im patentierten Derouging-Verfahren der Borer Chemie AG hingegen werden Eisenoxide aus der Rouge-Schicht entfernt, ohne dass dabei der darunterliegende rostfreie Stahl durch starke Säuren angeätzt oder Teile davon mechanisch oder elektrochemisch abgetragen werden.

Derouging von Dampfsterilisator-Kammern und Einfluss der Dampfsterilisation

Es werden schwer lösliche Eisen(III)-oxide (Fe_2O_3) mit dem Reduktionsmittel Natriumdithionit bei ca. 70 °C zu Natriumsulfat und zweiwertigem Eisen (FeO) reduziert.

Dieses lässt sich durch Bindung als Fe^{2+} an Oxalsäure als Komplexmittel als wasserlösliches Eisen(II)-Oxalat Dihydrat in Lösung bringen und von der Oberfläche wegspülen (Abb. 3). Das Derouging erfolgt dabei im Umwälzverfahren im geschlossenen Sterilisator, wobei eine Einhausung nicht notwendig ist. Die Beeinträchtigung des Betriebs der Zentralsterilisation besteht alleine aus dem «Ausfall» des Autoklaven während eines Tages. Der Entfernung des Eisenoxids folgt eine chemische Re-Passivierung, um den Aufbau der Chromoxid-Schutzschicht an der Oberfläche zu beschleunigen.

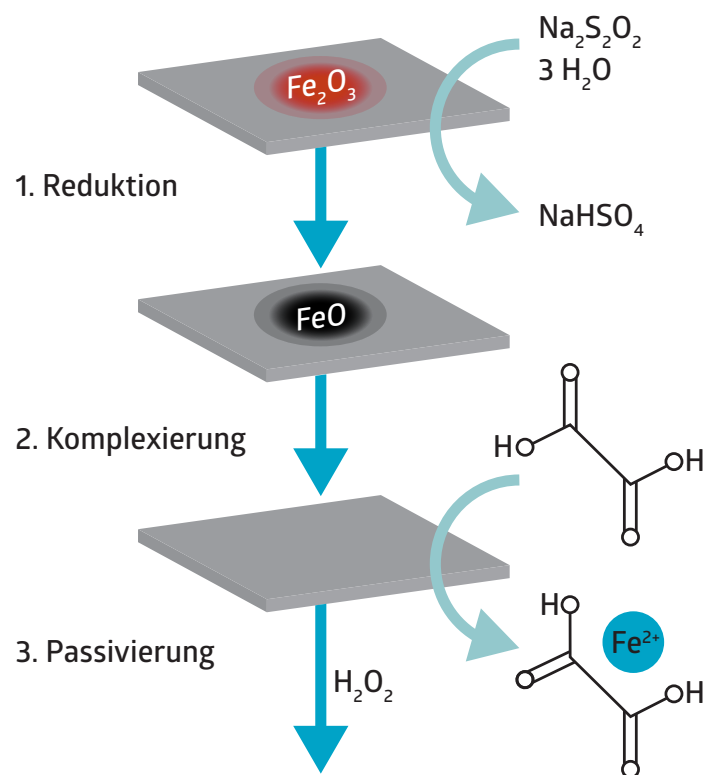


Abbildung 3

Das Derouging beinhaltet die folgenden Schritte:

Nach vorbereitenden Arbeiten (manuelle Vorreinigung, z.B. Entfernung von Klebern/Klebstoff, Generierung einer sauerstofffreien Schutzgas-Atmosphäre, alkalische Vorreinigung und nachfolgender Neutralisation), werden die drei wesentlichen Schritte des Derougings durchgeführt: Mittels eines Reduktionsmittels werden schwerlösliche Eisen(III)oxide in Eisen(II)oxide überführt, die mittels Oxalsäure durch Komplexierung in Lösung gebracht und abgespült werden können. Nach dem Derouging erfolgt eine Passivierung.

Schlussfolgerung

Korrosionsphänomene in Dampfsterilisatoren sind ein schwer zu verhindernder, natürlich auftretender Prozess. Mittels periodischem Derouging kann diesem entgegengewirkt werden.

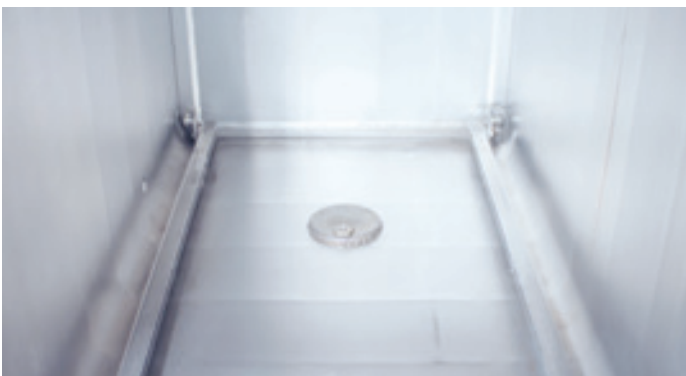


Abbildung 4:
Beispiel eines Dampfsterilisators vor und nach Derouging.

Bereits bei der Beschaffung medizinischer Instrumente beeinflussen die Material- und Fertigungsqualitäten ihre Korrosionsresistenz im Nutzungs- und Aufbereitungszyklus. Verletzungen der Passivschicht, wie sie im Klinikalltag geschehen können, werden durch periodische chemische Passivierungen neutralisiert, wodurch die Lebensdauer der Instrumente deutlich verlängert werden kann. Somit können Reparaturkosten verringert und/oder Ersatzanschaffungen entfallen oder verzögert werden.

Korrosionsphänomene in Dampfsterilisatoren und Reinstwassersystemen hingegen sind ein nicht oder nur schwer zu verhindernder, natürlich auftretender Prozess, dem durch periodisches Derouging entgegengewirkt werden kann.

Verfärbte Dampfsterilisatorenkammern hingegen sehen nach einem Derouging-Prozess wie neu aus (Abb. 4), wodurch auch die Gefahr des Übertragens von Rouge und Verunreinigungen auf das Instrumentarium minimiert wird.

Quellenverzeichnis

[1] Arbeitskreis Instrumentenaufbereitung (2017). Rote Broschüre «Instrumenten Aufbereitung–Instrumente werterhaltend aufbereiten». 11. Ausg. 2017 [2] Corbett, R. (2001). «Rouging – a discoloration of stainless steel surfaces.» *Materials Performance (USA)* 40(2): 64-66. [3] Wambach, J., A. Wokaun and A. Hiltbold (2002). «Oxidation of stainless steel under dry and aqueous conditions: oxidation behaviour and composition.» *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films* 34(1): 164-170. [4] Rosenberg, U. B. (2017). «Die bräunlich verfärbte Sterikammer – ein altes Problem und seine Lösung.» *Krankenhaus-Hygiene+ Infektionsverhütung* 39(4): 122-129. [5] DIN, E. (2005). 10088-1. *Stainless Steels–Part. 1: List of stainless steels* [6] McCafferty, E. (2010). *Passivity. Introduction to Corrosion Science*. New York, NY, Springer. [7] Wang, L., A. Seyeux and P. Marcus (2020). «Thermal stability of the passive film formed on 316L stainless steel surface studied by ToF-SIMS.» *Corrosion Science* 165: 108395. [8] Chung, H. M., W. E. Ruther, J. E. Sanecki, A. Hins, N. J. Zaluzec and T. F. Kassner (1996). «Irradiation-assisted stress corrosion cracking of austenitic stainless steels: recent progress and new approaches» *Journal of Nuclear Materials* 239: 61-79. [9] C. D. Stockbridge, P. B. Sewell, and M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 928 (1961). [10] Yamamoto, T., K. Fushimi, M. Seo, S. Tsuru, T. Adachi and H. Habazaki (2009). «Depassivation–repassivation behavior of type-312L stainless steel in NaCl solution investigated by the micro-indentation.» *Corrosion science* 51(7): 1545-1553. [11] Wallinder, D., J. Pan, C. Leygraf and A. Delblanc-Bauer (1998). «EIS and XPS study of surface modification of 316LVM stainless steel after passivation.» *Corrosion Science* 41(2): 275-289. [12] Soltis, J. (2015). «Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials–review.» *Corrosion Science* 90: 5-22. [13] El May, M., N. Saintier, T. Palin-Luc, O. Devos and O. Brucelle (2018). «Modelling of corrosion fatigue crack initiation on martensitic stainless steel in high cycle fatigue regime.» *Corrosion science* 133: 397-405. [14] Sandle, T. (2015). «The Rouging Effect in Pharmaceutical Water Systems: Causes and Strategies for Prevention| IVT.» [15] Tverberg, J. C. and J. A. Ledden (2000). *Rouging of Stainless Steel in WFI and High Purity Water Systems. Proceedings of Tube.*

Borer Chemie AG

Spezialisten für Reinigung und Desinfektion

Kompetenz und Innovation – weltweit

Seit 1965 erforschen, entwickeln und produzieren wir in der Schweiz Produkte für anspruchsvolle Anwendungen im Bereich von Reinigung und Desinfektion. Unsere deconex® und decosept® Markenprodukte kommen im Industriebereich, in der Spitalhygiene, in Labors, im Pharmasektor sowie im Bereich der Hände- und Flächendesinfektion zum Einsatz. Über ein Netz von Tochtergesellschaften und Distributionspartnern vertreiben wir unsere Produkte weltweit.



Höchste Ansprüche an die Aufbereitung von Medizinprodukten

Für alle Einrichtungen des Gesundheitswesens steht die Gesundheit und Sicherheit von Patienten und Personal an erster Stelle. Unser deconex® Produktportfolio steht für höchste Reinigungsleistung und maximalen Schutz des Investitionsguts. Ein fundiertes Prozess-Knowhow, Kundennähe sowie ein umfangreiches Serviceangebot von Grundreinigung und Passivierung über Derouging von Autoklaven bis zu kundenspezifischen Produkt- und Anwendungsschulungen runden unser Angebot ab.



Das Borer Competence Center: einzigartig in der Welt der Aufbereitung

In unserem Test- und Trainingszentrum am Hauptsitz in Zuchwil bieten wir unseren Kunden und Partnern auf ihre Bedürfnisse zugeschnittene Schulungsprogramme im Bereich der Anwendungstechnik an. Dazu gehören Anwendungstests auf verschiedenen RDG-Gerätetypen mit Prozesschemie der Wahl, Grundreinigungs- und Passivierungsprozesse sowie kundenspezifisches Testing. Die Angebote werden von unseren Anwendungsspezialisten bereichsübergreifend begleitet.



Borer Chemie AG
Gewerbstrasse 13, 4528 Zuchwil / Switzerland
www.borer.swiss



Disclaimer
Alle Angaben stützen sich auf den heutigen Stand unserer Kenntnisse. Sie stellen jedoch keine Zusicherung von Produkteigenschaften dar und begründen kein vertragliches Rechtsverhältnis.