

Nichtrostender Stahl – wenn die Gesundheit zählt



Euro Inox

Euro Inox ist die europäische Marktförderungsorganisation für nichtrostende Stähle (Edelstahl Rostfrei).

Die Mitglieder von Euro Inox umfassen:

- europäische Produzenten von Edelstahl Rostfrei,
- nationale Marktförderungsorganisationen für Edelstahl Rostfrei sowie
- Marktförderungsorganisationen der Legierungsmittelindustrie.

Ziel von Euro Inox ist es, bestehende Anwendungen für nichtrostende Stähle zu fördern und neue Anwendungen anzuregen. Planern und Anwendern sollen praxisnahe Informationen über die Eigenschaften der nichtrostenden Stähle und ihre sachgerechte Verarbeitung zugänglich gemacht werden. Zu diesem Zweck

- gibt Euro Inox Publikationen in gedruckter und elektronischer Form heraus,
- veranstaltet Tagungen und Seminare und
- initiiert oder unterstützt Vorhaben in den Bereichen anwendungstechnische Forschung sowie Marktforschung.

Vollmitglieder

Acerinox

www.acerinox.es

Outokumpu

www.outokumpu.com

ThyssenKrupp Acciai Speciali Terni

www.acciaiterni.com

ThyssenKrupp Nirosta

www.nirosta.de

ArcelorMittal Stainless Belgium

ArcelorMittal Stainless France

www.arcelormittal.com

Assoziierte Mitglieder

Acroni

www.acroni.si

British Stainless Steel Association (BSSA)

www.bssa.org.uk

Cedinox

www.cedinox.es

Centro Inox

www.centroinox.it

Informationsstelle Edelstahl Rostfrei

www.edelstahl-rostfrei.de

International Chromium Development Association (ICDA)

www.icdachromium.com

International Molybdenum Association (IMOA)

www.imoa.info

Nickel Institute

www.nickelinstitute.org

Paslanmaz Çelik Derneği (PASDER)

www.turkpasder.com

Polska Unia Dystrybutorów Stali (PUDS)

www.puds.pl

SWISS INOX

www.swissinox.ch

Inhalt

Impressum

Nichtrostender Stahl - wenn die Gesundheit zählt
 Reihe Mensch und Umwelt – Band 2
 ISBN 978-2-87997-309-8
 Englische Fassung: 978-2-87997-307-4

Herausgeber

Euro Inox
 Diamant Building, Bd. A. Reyers 80
 1030 Brüssel, Belgien
 Tel. +32 2 706 82 67 Fax +32 2 706 82 69
 E-mail info@euro-inox.org
 Internet www.euro-inox.org

Autor

Ulrich Heubner, Werdohl (D)

Danksagung

Der Autor dankt Herrn Tony Newson, Eurofer Stainless, Brüssel (B) für die von ihm gegebenen Beiträge und für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Bildnachweis

Corbis
 EZM Edelstahlzieherei Mark, Wetter (D)
 Geberit Mapress, Langenfeld (D)
 iStockphoto
 T. Pauly, Brüssel (B)
 ThyssenKrupp Stainless, Duisburg (D)

Haftungsausschluss

Die in dieser Broschüre enthaltenen Informationen vermitteln Orientierungshilfen. Gewährleistungs- und Schadenersatzansprüche können hieraus nicht abgeleitet werden. Nachdrucke, auch auszugsweise, sind nur mit Genehmigung des Herausgebers gestattet.

1	Einleitung	2
2	Was sind nichtrostende Stähle?	3
2.1	Definition und wesentliche Merkmale	3
2.2	Einteilung der nichtrostenden Stähle nach Gruppen	4
3	Die Hauptlegierungsbestandteile der nichtrostenden Stähle als lebensnotwendige Nahrungsinhaltsstoffe	7
3.1	Allgemeines	7
3.2	Chrom als lebensnotwendiger Nahrungsinhaltsstoff	8
3.3	Nickel als lebensnotwendiger Nahrungsinhaltsstoff	9
4	Die Einbindung der Legierungsbestandteile in den nichtrostenden Stahl	11
5	Gesundheitsrelevante Anwendungen nichtrostender Stähle	12
5.1	Nichtrostende Stähle in Berührung mit der menschlichen Haut	12
5.2	Geräte und Implantate für die Humanmedizin	17
5.3	Nichtrostende Stähle in Kontakt mit Lebensmitteln und Getränken	20
5.4	Nichtrostende Stähle in Kontakt mit Trinkwasser	25
5.5	Nichtrostende Stähle für die Herstellung pharmazeutischer Produkte	26
5.6	Hygienische Eigenschaften der Oberfläche nichtrostender Stähle – Reinigung und Desinfektion	27
6	Zusammenfassung	32
7	Literaturhinweise	33

1 Einleitung

Nichtrostende Stähle finden sich heute in einer großen Vielfalt von Anwendungen. Darunter sind auch solche, in denen gesundheitliche Aspekte zu beachten sind. In derartigen Anwendungen können nichtrostende Stähle in unmittelbare Berührung mit dem menschlichen Körper gelangen, zum Beispiel im Fall von Schmuck, Bestecken, medizinischen Geräten und Implantaten. Sie können aber auch relevant sein für die menschliche Gesundheit, wenn sie in Küchen, in der Lebensmittel-, Getränke- und pharmazeutischen Industrie oder in der Trinkwasser-Hausinstallation verwendet werden. Dort sollen sie ihre Funktion erfüllen, ohne die Lebensmittel, Getränke, Trinkwasser oder pharmazeutischen Produkte, mit denen sie in Berührung kommen, negativ zu beeinflussen. Darüber hinaus sollen sie leicht zu reinigen sein. Ziel der vorliegenden Broschüre ist es darzulegen, warum nichtrostende Stähle in allen diesen Anwendungen nicht nur gebrauchssicher sind, sondern auch zum Schutz der menschlichen Gesundheit beitragen.

Die vorliegende Broschüre betrachtet die nichtrostenden Stähle beim normalen Gebrauch durch die Endanwender. Bei der Verarbeitung nichtrostender Stähle, wie zum Beispiel beim Schneiden, Umformen und Schweißen, sind darüber hinaus Arbeitsschutz-Aspekte zu beachten, die den Sicherheitsdatenblättern der Werkstoffhersteller zu entnehmen sind.

2 Was sind nichtrostende Stähle?

2.1 Definition und wesentliche Merkmale

Nichtrostende Stähle sind Eisenlegierungen, die mindestens 10,5 % Chrom und maximal 1,2 % Kohlenstoff enthalten (1).

Zu den wichtigsten Merkmalen der nichtrostenden Stähle gehört ihre Korrosionsbeständigkeit unter einer Vielzahl unterschiedlicher Umgebungsbedingungen. Korrosionsbeständigkeit ist dabei keine Werkstoffeigenschaft, sondern ein Werkstoffverhalten, welches sich aus der von der Oberfläche ausgehenden Wechselwirkung des Werkstoffs mit dem umgebenden Medium ergibt. Im Fall der nichtrostenden Stähle geht die Korrosionsbeständigkeit auf eine so genannte Passivschicht zurück, welche auf der Oberfläche als Barriere zwischen der Legierung und dem umgebenden Medium liegt (2). Diese Passivschicht ist eine kontinuierliche und porenfreie Oberflächenschicht, die im Fall einer Beschädigung normalerweise unmittelbar von selbst wieder ausheilt.

Für die Bildung und die Stabilisierung dieser Passivschicht spielt das Legierungselement Chrom eine entscheidende Rolle. Ein Mindest-Chromgehalt von 10,5 % ist die Voraussetzung dafür, dass sich eine schützende Chromoxidschicht auf der Oberfläche bilden kann. Die Wirksamkeit dieser schützenden passiven Oberflächenschicht steigt mit dem Chromgehalt der Legierungen an. Andere Legierungselemente können die Wirksamkeit des Chroms in Hinblick auf die Bildung und auf die Stabilität dieser Passiv-

schicht beeinflussen, jedoch kann kein anderes Legierungselement allein die Entstehung einer derartigen Passivschicht unter üblichen Umgebungsbedingungen bewirken.

Erhöht man den Chromgehalt von 10,5 auf 18 %, also auf jenes Niveau, das für die austenitischen nichtrostenden Stähle typisch ist, wird die Passivschicht stabiler und die Korrosionsbeständigkeit größer. Wird darüber hinaus auch noch Nickel zulegiert, kann die Korrosionsbeständigkeit weiter angehoben werden. Insbesondere wird hierdurch die Passivierbarkeit wesentlich verbessert (2). Damit wird auch die als Repassivierung bezeichnete Neubildung der Passivschicht nach einer örtlichen Verletzung erleichtert. Das Zulegieren von Nickel vermindert auch den Loch- und Spaltkorrosionsangriff. Darüber hinaus werden durch Nickel bedeutsame Werkstoffeigenschaften in die nichtrostenden Stähle eingebracht, wie erhöhte Duktilität und bessere Umformbarkeit.

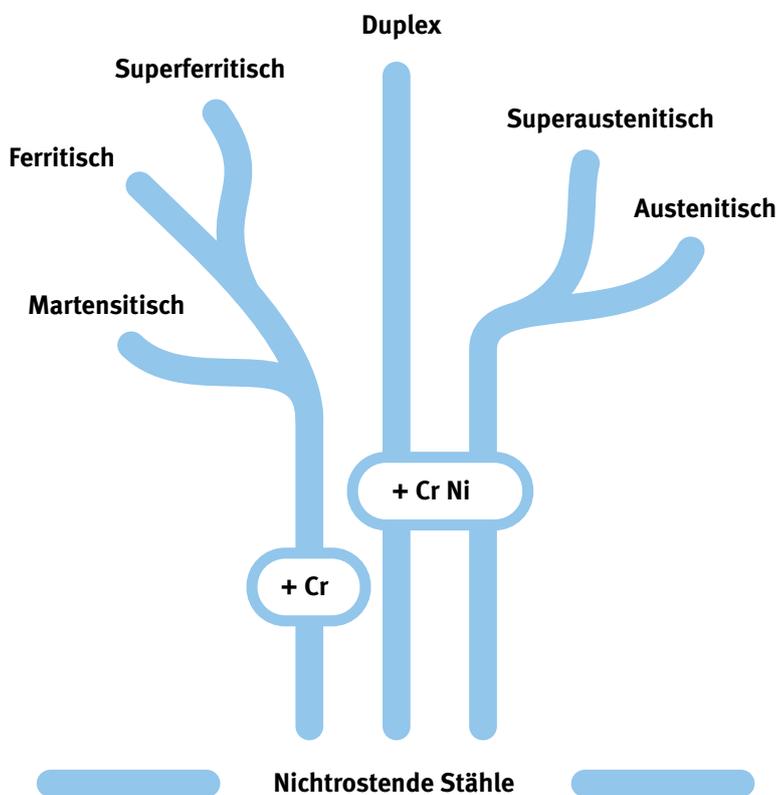
Molybdän hat als Legierungselement in nichtrostendem Stahl eine zweifache Wirkung. Einmal erleichtert es schon in vergleichsweise geringen Mengen die Passivierung (2). Darüber hinaus stabilisiert es in Verbindung mit Chrom maßgeblich die Passivschicht in Gegenwart von Chloriden und anderen Halogeniden. Auf diese Weise erhöht es vor allem die Beständigkeit gegenüber Loch- und Spaltkorrosion in neutralen und sauren chloridhaltigen Lösungen.

2.2 Einteilung der nichtrostenden Stähle nach Gruppen

Der Stammbaum der nichtrostenden Stähle hat mehrere Verzweigungen. Dabei lässt sich die große Gruppe der nichtrostenden Stähle in unterschiedlicher Weise gliedern, in der Regel und am besten jedoch an Hand der metallurgischen Phasen, die in ihrer Mikrostruktur vorzufinden sind. Gemäß (1) unterscheidet man vier Gruppen:

- austenitische korrosionsbeständige Stähle,
- austenitisch-ferritische korrosionsbeständige Stähle,
- ferritische korrosionsbeständige Stähle,
- martensitische und ausscheidungs-härtende korrosionsbeständige Stähle.

Der Stammbaum der nichtrostenden Stähle kann mit mehr als 120 unterschiedlichen Zweigen dargestellt werden.



Austenitische nichtrostende Stähle bestehen überwiegend aus Eisen, 16 bis 28% Chrom (1) und bis zu 35% Nickel (1). In einigen Fällen kann Nickel durch andere Austenitbildner wie zum Beispiel Mangan, Stickstoff und Kupfer ersetzt werden. Tabelle 1 zeigt die Haupt-Legierungselemente ausgewählter austenitischer nichtrostender Stähle. Einige von ihnen enthalten zusätzliche Legierungselemente, zum Beispiel Molybdän oder Stickstoff, welche die Korrosionsbeständigkeit weiter verbessern.

Über die in Tabelle 1 genannten Sorten hinaus gibt es sehr hoch legierte austenitische Sorten, die so genannten superaustenitischen nichtrostenden Stähle, wie zum Beispiel die Sorte 1.4529 mit 19,0 bis 21,0% Chrom, 6,0 bis 7,0% Molybdän und 0,15 bis 0,25% Stickstoff (1). Diese superaustenitischen Sorten sind für sehr hohe Korrosionsbeanspruchungen erforderlich. Im Unterschied dazu hilft bei den niedrig mit Nickel legierten CrMn-Austeniten ein Mangananteil von 5,5 bis 10,5% (1) zwar die austenitische Struktur aufrecht zu erhalten, ohne sich jedoch im Gegensatz zu Nickel (2) dabei gleichzeitig positiv auf die Korrosionsbeständigkeit im Sinne erleichterter Repassivierung auszuwirken. Darüber hinaus liegen die meisten CrMn-Austenite niedriger im Chromgehalt als die CrNi-Austenite, so dass deren Korrosionsbeständigkeit entsprechend geringer ist. Typische Vertreter der CrMn-Austenite sind die Werkstoffe 1.4372 und 1.4618. Die gesamte Gruppe der austenitischen nichtrostenden Stähle weist eine Vielfalt von Sorten auf, die in größeren Mengen Anwendung finden, als dies bei den anderen Gruppen der nichtrostenden Stähle der Fall ist.

Die austenitischen Sorten zeichnen sich durch ausgezeichnete Umformbarkeit aus und zeigen keine Versprödung bei niedrigen Temperaturen. Sie lassen sich zudem im Allgemeinen leicht schweißen.

Austenitisch-ferritische nichtrostende Stähle (Duplex Stähle) vereinen Merkmale der ferritischen und der austenitischen Sorten. Tabelle 2 zeigt die Haupt-Legierungselemente ausgewählter austenitisch-ferritischer Sorten.

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, ist die Legierungszusammensetzung so gewählt, dass ein Mischgefüge mit ungefähr 50 % Austenit- und 50 % Ferrit-Anteilen erzielt

wird. Aufgrund dieses austenitisch-ferritischen Mischgefüges werden diese nichtrostenden Stähle auch als Duplexstähle bezeichnet. Duplexstähle sind schweißbar, jedoch ist darauf zu achten, dass das gewünschte Volumenverhältnis von Austenit und Ferrit in der Schweißnaht erhalten bleibt. Superduplexstähle sind für hoch korrosive Umgebungen wie zum Beispiel Meerwasser bestimmt.

Tabelle 1: Ausgewählte austenitische nichtrostende Stähle mit ihren Hauptlegierungsbestandteilen

Gruppe	Bezeichnung gemäß EN 10088 (AISI) ^{a)}	EN Werkstoff-Nr.	Zusammensetzung, Massenanteile in %				
			Cr	Ni	Mo	C max.	Andere
CrNi-Austenite	X5CrNi18-10 (304)	1.4301	17,5-19,5	8,0-10,5		0,07	max. 0,11 N
	X2CrNi18-9 (304L)	1.4307				0,03	
	X2CrNi19-11 (304L)	1.4306	18,0-20,0	10,0-12,0		0,08	5xC-0,7 Ti
	X6CrNiTi18-10 (321)	1.4541	17,0-19,0	9,0-12,0			
CrNiMo-Austenite	X5CrNiMo17-12-2 (316)	1.4401	16,5-18,5	10,0-13,0	2,0-2,5	0,07	max. 0,11 N
	X2CrNiMo17-12-2 (316L)	1.4404				0,03	
	X6CrNiMoTi17-12-2 (316Ti)	1.4571	10,5-13,5	0,08		5xC-0,7 Ti	
CrMn-Austenite	X12CrMnNi17-7-5 (201)	1.4372	16,0-18,0	3,5-5,5		0,15	5,5-7,5 Mn / 0,05-0,25 N
	X12CrMnNi17-7-5 (201Cu)	1.4618 ^{b)}	16,5-18,5	4,5-5,5		0,10	5,5-9,5 Mn/1,0-2,0 Cu max. 0,15 N

a) EN- und AISI-Sorten entsprechen einander nur annähernd, angegeben ist jeweils das nächste AISI-Äquivalent.

b) noch nicht in EN 10088 enthalten.

Tabelle 2: Ausgewählte austenitisch-ferritische nichtrostende Stähle mit ihren Hauptlegierungsbestandteilen

Gruppe	Bezeichnung gemäß EN 10088	EN Werkstoff-Nr.	Zusammensetzung, Massenanteile in %				
			Cr	Ni	Mo	C max.	Andere
Duplex	X2CrNiN23-4 ^{a)}	1.4362	22,0-24,0	3,5-5,5	0,1-0,6	0,03	0,10-0,60 Cu 0,05-0,20 N
	X2CrNiMoN22-5-3 ^{b)}	1.4462	21,0-23,0	4,5-6,5	2,5-3,5		0,10-0,22 N
Superduplex	X2CrNiMoN25-7-4 ^{c)}	1.4410	24,0-26,0	6,0-8,0	3,0-4,5		0,24-0,35 N

Häufig zu findende Bezeichnungen sind hier auch für a) 2304, für b) 2205, und für c) 2507.

Tabelle 3: Ausgewählte ferritische nichtrostende Stähle mit ihren Hauptlegierungsbestandteilen

Gruppe	Bezeichnung gemäß EN 10088 (AISI) ^{a)}	EN Werkstoff-Nr.	Zusammensetzung, Massenanteile in %			
			Cr	Mo	C max.	Andere
Ferrite	X6Cr17 (430)	1.4016	16,0-18,0		0,08	
	X2CrTiNb18 (441)	1.4509	17,5-18,5		0,03	[3xC+0,30] bis 1,0 Nb / 0,1-0,6 Ti
	X3CrTi17 (439)	1.4510	16,0-18,0		0,05	[4x(C+N)+0,15] bis 0,80 Ti ^{b)}
	X2CrMoTi18-2 (444)	1.4521	17,0-20,0	1,80-2,50	0,025	[4x(C+N)+0,15] bis 0,80 Ti ^{b)}

a) EN- und AISI-Sorten entsprechen einander nur annähernd, angegeben ist jeweils das nächste AISI-Äquivalent.

b) Alternativ kann die Stabilisierung auch durch Nb oder Zr erfolgen (1).

Ferritische nichtrostende Stähle bestehen im Wesentlichen aus Eisen und Chrom. Der Chromgehalt liegt üblicherweise bei circa 12,5 % oder 17,5 % (1). Tabelle 3 zeigt die wesentlichen Legierungsbestandteile ausgewählter ferritischer nichtrostender Stähle.

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, sind ferritische nichtrostende Stähle im Wesentlichen nickelfrei und dementsprechend in reduzierender Umgebung weniger korrosionsbeständig als nickelhaltige Sorten. Allerdings ist ihre Korrosionsbeständigkeit für viele Anwendungen ausreichend. Zudem lässt sie sich durch Hinzulegieren von Molybdän erhöhen. Obwohl die ferritischen nichtrostenden Stähle bei niedrigen Temperaturen von duktilem auf sprödes Verhalten übergehen, verfügen sie über eine für viele Anwendungen ausreichende Umformbarkeit. Sie lassen sich in dünnen Abmessungen

gut schweißen, insbesondere wenn sie mit Elementen wie Titan, Niob oder Zirkonium stabilisiert sind; in dickeren Abmessungen erleiden sie jedoch in der Schweißnaht Kornvergrößerung mit entsprechender Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften.

Die **martensitischen nichtrostenden Stähle** bestehen im Wesentlichen aus Eisen, Chrom und Kohlenstoff (1). Tabelle 4 zeigt die Haupt-Legierungselemente ausgewählter martensitischer nichtrostender Stähle.

Aufgrund ihres Kohlenstoffanteils lassen sich martensitische nichtrostende Stähle durch Wärmebehandlung härten. Sie finden dort Anwendung, wo zusätzlich zu Korrosionsbeständigkeit auch Verschleißbeständigkeit gefordert wird. Allerdings ist ihre Korrosionsbeständigkeit mäßig. Schweißen ist nur sehr eingeschränkt möglich.

Tabelle 4: Ausgewählte martensitische nichtrostende Stähle mit ihren Hauptlegierungsbestandteilen

Gruppe	Bezeichnung gemäß EN 10088 (AISI) ^{a)}	EN Werkstoff-Nr.	Zusammensetzung, Massenanteile in %			
			Cr	Mo	C	Andere
Martensite	X20Cr13 (420)	1.4021	12,0-14,0		0,16-0,25	
	X17CrNi16-2 (431)	1.4057	15,0-17,0		0,12-0,22	1,5-2,5 Ni
	X39CrMo17-1	1.4122	15,5-17,5	0,8-1,3	0,33-0,45	≤ 1,0 Ni

a) EN- und AISI-Sorten entsprechen einander nur annähernd, angegeben ist jeweils das nächste AISI-Äquivalent

3 Die Hauptlegierungsbestandteile der nichtrostenden Stähle als lebensnotwendige Nahrungsinhaltsstoffe

3.1 Allgemeines

Metalle sind natürliche Bestandteile der Umwelt, auch wenn sie häufig nur in geringen Mengen vorkommen. Dementsprechend ist pflanzliches, tierisches und menschliches Leben von Natur aus darauf eingestellt, mit den meisten der Metalle in Berührung zu kommen. Einige dieser Metalle sind sogar essentiell, das heißt lebensnotwendig für biologische Vorgänge und Stoffwechselprozesse. Dazu zählen auch Chrom und Nickel als Hauptlegierungsbestandteile der nichtrostenden Stähle.

Allerdings können alle Stoffe, die einem biologischen Organismus wie beispielsweise dem menschlichen Körper im Übermaß zugeführt werden, sei es in Form von Nahrung, Drogen, metallischen Elementen oder sogar Vitaminen, auch einen negativen Einfluss ausüben (3). Die Dosis-Wirkungs-Kurve in Abbildung 1 verdeutlicht, dass der Einfluss lebensnotwendiger Elemente auf Mensch und Umwelt positiv ist, sofern die Exposition sich im mittleren Bereich einer

ausreichenden Zufuhr bewegt. Dieselben Elemente können jedoch auch einen negativen Einfluss auf Gesundheit und Umwelt ausüben, sofern die Zufuhr zu gering ist und dann das Risiko von Mangelerscheinungen besteht oder wenn umgekehrt die Zufuhr zu hoch ist, und damit das Risiko von Toxizität gegeben sein kann.

Selbst wenn derartige Elemente in großen Mengen oder hohen Konzentrationen vorliegen, ist die Exposition häufig dennoch gering und liegt innerhalb der ausreichenden Zufuhr. Unter natürlichen Bedingungen werden diese Elemente nämlich häufig an Mineralien adsorbiert, so dass ihre Bioverfügbarkeit gering ist. In metallischen Legierungen sind sie in eine chemische Matrix eingebunden, die es verhindert, dass deren Bestandteile sich ohne weiteres herauslösen.

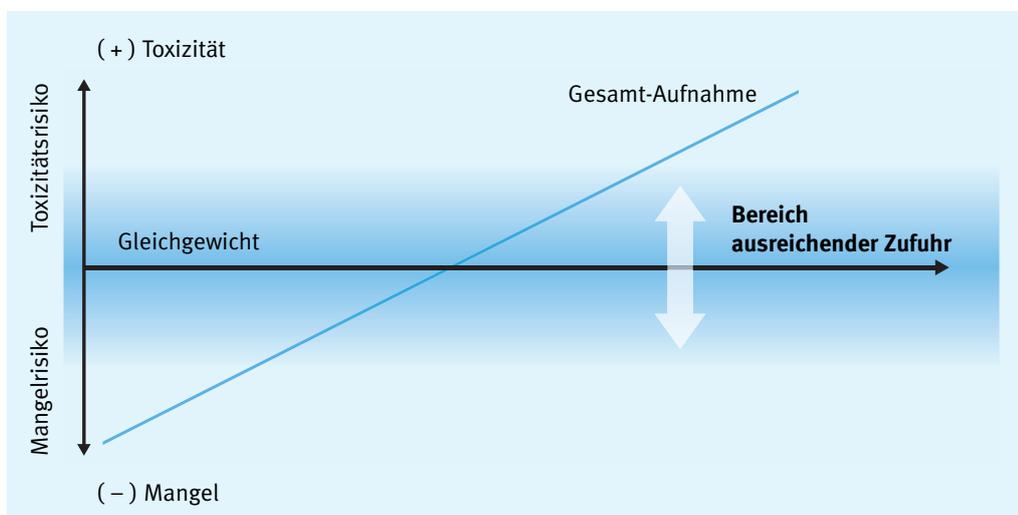
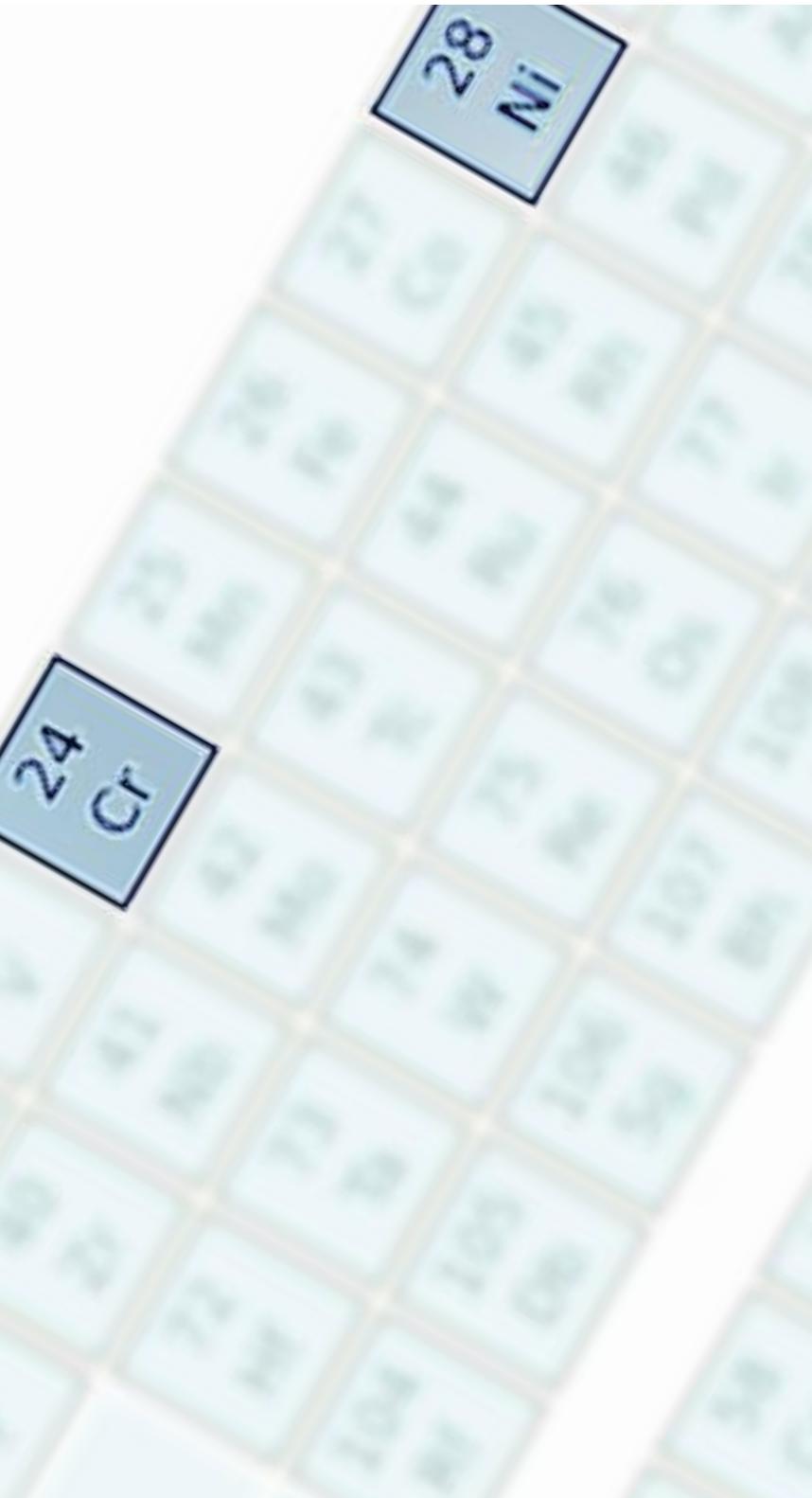


Abbildung 1:
Typische Dosis-Wirkungs-Kurve für einen lebensnotwendigen Nahrungsinhaltsstoff



3.2 Chrom als lebensnotwendiger Nahrungsinhaltsstoff

Elementares Chrom (Cr) ist biologisch inert; es wird nicht absorbiert und hat keinen Nährwert. Zweiwertiges Chrom (Cr II) kommt in biologischen Systemen nicht vor. Nahezu das gesamte natürlich vorkommende Chrom liegt in dreiwertiger Form (Cr III) vor, wogegen sechswertiges Chrom (Cr VI) zumeist industriellen Ursprungs ist (4).

Die Toxizität von Chrom steht in erster Linie mit dem sechswertigen Chrom in Zusammenhang, während dreiwertiges Chrom als ein in hohem Umfang sicherer Stoff anzusehen ist (4).

Nichtrostender Stahl enthält keinerlei sechswertiges Chrom. Das in nichtrostendem Stahl enthaltene Chrom liegt in metallischer Form vor, das heißt mit Wertigkeit Null. Der Problemkreis des sechswertigen Chroms betrifft nichtrostenden Stahl in seinem Gebrauch durch den Endanwender nicht.

Dreiwertiges Chrom ist die stabilste Bindungsform, in der Chrom in lebenden Organismen vorgefunden wird. Cr III wird im Wesentlichen durch den Verdauungstrakt in den Organismus aufgenommen. Es ist für den normalen Kohlenhydrat-, Fett- und Eiweißstoffwechsel unerlässlich. Chrom wirkt als Co-Faktor von Insulin, so dass die Wirkung von Chrom im Organismus mit der Wirkung von Insulin gleichgerichtet ist.

In der menschlichen Ernährung wird Chrom als Nahrungsergänzungsmittel verwendet. Empfohlen wird es auch bei gestörtem Kohlenhydratstoffwechsel, welcher sich in verminderter Glukosetoleranz und beeinträchtigter Insulinproduktion äußert. Darüber hinaus dient es der Gewichtsreduzierung und nicht zuletzt der Vermeidung arteriosklerotischer Beläge in Blutgefäßen (4).

3.3 Nickel als lebensnotwendiger Nahrungsinhaltsstoff

Obleich Nickel in den Wertigkeitsstufen -1, 0, +1, +2, +3 und +4 vorliegen kann, ist die zumeist anzutreffende Wertigkeit +2.

Zweiwertiges Nickel (Ni II) wird überwiegend über den Verdauungstrakt in den Organismus aufgenommen. Tatsächlich enthalten viele Arten von Lebensmitteln merkliche Mengen an Nickel. Eine an Schokolade, Nüssen, getrockneten Bohnen, Erbsen und Getreide reiche Ernährung kann durchaus mehr als 900 µg Nickel/Tag liefern, während über die konventionelle Ernährung üblicherweise etwa 150 µg Nickel/Tag zugeführt werden. Eine weitere normale Herkunft von Nickel ist Trinkwasser. Typischerweise bewegt sich der Nickelgehalt in Quellwässern rund um den Globus zwischen 5 und 20 µg/l (5).



Einige Lebensmittel enthalten von Natur aus merkliche Mengen an Nickel, darunter Getreide, Nüsse und Bitterschokolade.

1975 wurde eine Monographie über Nickel veröffentlicht, in der zahlreiche Enzymsysteme untersucht wurden. Sie gelangt zu der Schlussfolgerung, dass zweiwertiges Nickel (Ni II) verschiedene enzymatische Reaktionen, die von grundlegender Bedeutung für Menschen und Tiere sind, unter unterschiedlichsten Bedingungen sowohl verzögern als auch verstärken kann, und dass ein Eingriff in diese Reaktionen schwerwiegende nachteilige Effekte haben kann (6).

Wie in (5) dargelegt, zeigten bereits früh Untersuchungen an Küken und Ratten sowohl makroskopische als auch mikroskopische Veränderungen in der Leber der Versuchstiere, wenn sie einer Nahrung mit Nickeldefizit ausgesetzt worden waren. Diese Veränderungen wurden durchgängig beobachtet und deuten darauf hin, dass Nickel eine lebensnotwendige Rolle bei der Proteinsynthese von Tieren spielt.

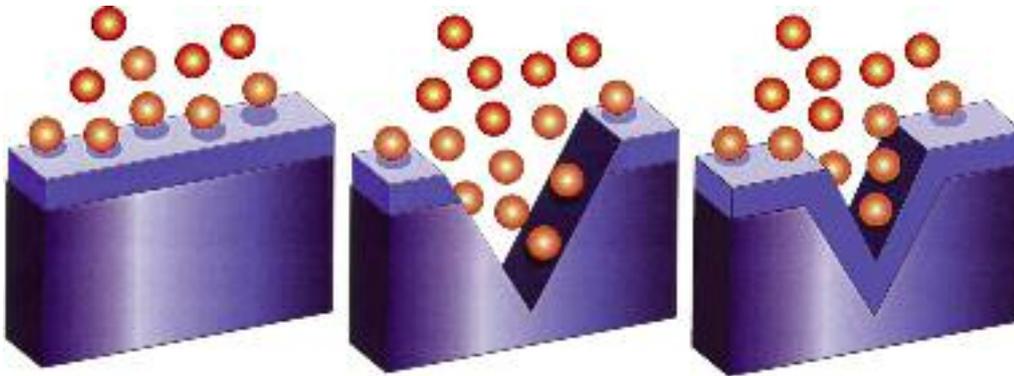
Einer jüngeren Zusammenfassung früherer Forschungsergebnisse zufolge (5) wurden Ziegen als repräsentative Vertreter von Wiederkäuern ausgewählt, die Nickel mit der pflanzlichen Nahrung aufnehmen. Wurden diese Tiere sechs

Jahre lang mit nur 100 µg Ni/kg Nahrung versorgt, während die Kontrollgruppe 4000 µg Ni/kg aufnahm, zeigte sich eine signifikante Erhöhung der Mortalität bei den Nachkommen der mit Nickel unterversorgten Ziegen. Bemerkenswerterweise wies die Studie auch verminderte Calcium- und Zinkwerte bei den nickelunterversorgten Ziegen nach. Hieraus lässt sich schließen, dass Nickel auch eine Rolle bei der Verwertung von Zink im Körper spielt. Gemäß (5) ergaben Untersuchungen an Lämmern Resultate, die mit jenen bei anderen Lebewesen übereinstimmten. Dabei erwies sich, dass Nickel auch mit anderen Stoffen in Wechselwirkung steht, die für eine ordnungsgemäße biologische Funktion verschiedener Stoffwechselsysteme von Bedeutung sind (5).

In geringen Mengen sind Chrom und Nickel Bestandteile einer normalen Ernährung. Nach heutigem Kenntnisstand sind diese als nützlich für die Gesundheit der Lebewesen anzusehen.



4 Die Einbindung der Legierungsbestandteile in den nichtrostenden Stahl



Nichtrostende Stähle verfügen über eine sich selbst wiederherstellende Passivschicht, die eine Barriere zwischen dem Stahl und seiner Umgebung darstellt.

Die Korrosionsbeständigkeit des nichtrostenden Stahls geht auf eine komplexe, chromreiche Oxidschicht zurück, die so genannte Passivschicht, die sich von selbst auf der Oberfläche des Stahls ausbildet. Dieser passive Zustand stellt die normale Oberflächenbeschaffenheit von nichtrostendem Stahl im täglichen Gebrauch dar. Nichtrostender Stahl passiviert sich immer wieder von selbst, wenn eine metallisch saubere Oberfläche Umgebungsbedingungen ausgesetzt wird, die genug Sauerstoff für die Bildung der chromreichen Oxidschicht bereitstellt. Diese Passivschicht ist etwa 1 bis 2 nm dick und stellt eine wirksame Barriere dar, die in den meisten Fällen den Metallaustrag aus nichtrostendem Stahl auf vernachlässigbar geringe Werte vermindert. Dadurch ist die Migration von Legierungsbestandteilen in die umgebenden Medien äußerst gering.

Das Ausmaß möglicher Migration ist abhängig von der Art des nichtrostenden Stahls und dem umgebenden Medium. Nach heutigem Kenntnisstand liegt bei normalem Gebrauch der Metallaustrag jedoch selbst in kritischen Anwendungen innerhalb des in Abbildung 1 angedeuteten mittleren lebensnotwendigen Bereichs.

Nichtrostender Stahl bindet im normalen, passiven Zustand seine Legierungsbestandteile fest in eine metallische Matrix ein. Die Tatsache, dass er bestimmte Legierungsmetalle enthält, bedeutet keinesfalls, dass diese bei normalem Gebrauch in nennenswertem Umfang freigesetzt werden. Es ist sogar wichtig, hinreichend hohe Legierungsanteile zum Beispiel von Chrom und Nickel vorzusehen, um infolge der erst damit gegebenen hohen Stabilität der Passivschicht den Metallaustrag auf vernachlässigbare Werte zu minimieren.

5 Gesundheitsrelevante Anwendungen nichtrostender Stähle

5.1 Nichtrostende Stähle in Berührung mit der menschlichen Haut

In zahlreichen Anwendungen kommen nichtrostende Stähle in Kontakt mit der menschlichen Haut (7). Oft ist dieser Kontakt nur kurzfristig, zum Beispiel beim Berühren von Handläufen oder beim Gebrauch von Flaschenöffnern, Schneidwaren und Haushaltsgegenständen. Zu meist werden hierfür austenitische Sorten wie 1.4301 und 1.4307 oder ferritische Sorten, zum Beispiel 1.4016 und 1.4510, oder auch martensitische Stähle wie zum Beispiel 1.4021 und 1.4122 eingesetzt. Aufgrund jahrzehntelanger Erfahrungen gilt diese Art des Hautkontakts als gesundheitlich unbedenklich.



Gleichwohl tritt bei manchen Menschen eine Nickelallergie auf. Im Falle einer unmittelbaren und längeren Berührung metallischer Gegenstände mit der menschlichen Haut, wie er beispielsweise für Schmuck, Uhrengehäuse und Uhrenarmbänder typisch ist, kann es durch den Kontakt mit menschlichem Schweiß zu einem nennenswerten Metallaustrag kommen. Dieser Metallaus-

trag wird auch als Migration bezeichnet. Sofern es sich dabei um metallisches Nickel oder nickelhaltige metallische Legierungen handelt, werden hierbei bioverfügbare zweiwertige Nickel-Ionen freigesetzt (8), welche in die menschliche Haut eindringen und die bei Personen mit bereits bestehender Überempfindlichkeit gegen Nickel zu allergischen Reaktionen führen können.

Damit eine Hautkontaktallergie entstehen kann, muss die Haut zuvor durch einen Kontakt mit der betreffenden Substanz, in diesem Fall Nickel, überempfindlich gemacht worden sein. Dieser Prozess wird als Sensibilisierung bezeichnet. In vielen Fällen führt Nickel erst nach sehr langem Kontakt zu einer Sensibilisierung. Eine Nickelallergie muss deshalb beispielsweise nicht unbedingt schon beim ersten Tragen eines Schmuckstücks entstehen. Typischerweise sind zwischen ein und drei Wochen unmittelbaren Hautkontakts erforderlich, bevor eine für die Sensibilisierung hinreichend große Menge an Nickel durch Schweiß aus dem Metall herausgelöst worden ist. Diese Phase wird als Induktions- oder Sensibilisierungsphase bezeichnet. Die Nickelmenge, die nötig ist, um die Schwelle zur Sensibilisierung zu überschreiten, ist individuell unterschiedlich. Bei bereits vorgeschädigter Haut kann die Sensibilisierung schneller und bei geringeren Mengen von gelöstem Nickel erfolgen als bei gesunder. Temperatur, allergische Vorerkrankungen, Rasse, Geschlecht und Alter gehören ebenfalls zu den Faktoren, welche die Anfälligkeit für Sensibilisierung und die Schnelligkeit des Verlaufs bestimmen. Nickelkontaktallergien treten häufig in Kombination mit Stoffen auf, welche die

Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung (Massenanteile in %) der für die Nickelallergiestudien (14,15,16) verwendeten nichtrostenden Stähle und des Nickels in der vernickelten Oberfläche

Legierungs- element	EN-Werkstoff-Nr. (AISI-Bezeichnung)				
	1.4016 (430)	1.4301 (304)	1.4404 (316L)	1.4305 (303)	Nickel
Ni	0,11	8,65	11,29	8,45	99,8
Cr	16,59	18,18	17,87	17,25	
Mo	0,11	0,26	2,15	0,26	
C	0,037	0,036	0,021	0,064	
S	0,0010	0,0069	0,0018	0,2753	0,0021
Mn	0,43	0,81	1,67	1,79	
Si	0,33	0,49	0,61	0,54	

Haut reizen, und / oder bei feuchter Haut.

Ist die Sensibilisierung einmal erfolgt, reichen bei der derart sensibilisierten Person schon wesentlich geringere Mengen löslichen Nickels aus, um eine Kontaktdermatitis hervorzurufen. Die Reaktion kann dann auch in Bereichen des Körpers erfolgen, die von der Kontaktfläche entfernt sind. Es ist daher wichtig festzustellen, oberhalb welchen Schwellenwertes bioverfügbares Nickel bei bereits sensibilisierten Personen allergische Reaktionen hervorrufen kann. Die Ermittlung derartiger Schwellenwerte ist Gegenstand dermatologischer Forschungsarbeiten gewesen (9).

Heute gilt es aufgrund wissenschaftlicher Erkenntnisse (10) als anerkannt, dass in den meisten Anwendungen die Wahrscheinlichkeit der Auslösung von Dermatitis bei bereits sensibilisierten Personen hinreichend gering ist, wenn ein Nickelaustrag von $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{Woche}$ nicht überschritten wird. Ein solcher Migrationsgrenzwert wurde bereits 1989 in die dänische Gesetzgebung

eingeführt (11) und ist seit 1994 Bestandteil der Europäischen Richtlinie 94/27/EG (12) für Produkte, die unmittelbar und länger mit der menschlichen Haut in Berührung kommen, wie zum Beispiel Ohringe, Halsketten, Armbänder und sonstige Schmuckketten, Fußringe, Fingerringe, Armbanduhrgehäuse, Uhrarmbänder und Spanner, Nietknöpfe, Spangen, Nieten, Reißverschlüsse und Metallmarkierungen, wenn sie in Kleidungsstücken verwendet werden.

Bei allen Erststeckern, die in durchstochene Ohren oder andere durchstochene Körperteile eingeführt werden, ist gemäß der Europäischen Richtlinie 2004/96/EG (13) für den Nickelaustrag ein niedrigerer Freisetzungsgrenzwert von $0,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{Woche}$ obligatorisch.

Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Nickelkontaktdermatitis aufgrund von unmittelbarer und längerer Berührung mit der menschlichen Haut wurde im Einzelnen in einer Reihe von Studien untersucht (14,15,16). Hierfür wurden vier verschie-

dene Stähle ausgewählt: der ferritische nichtrostende Stahl 1.4016, die austenitischen Sorten 1.4301 und 1.4404 sowie die Sorte 1.4305 mit erhöhtem Schwefelgehalt zur Erzielung verbesserter Zerspanbarkeit, ferner reines metallisches Nickel in Form von vernickeltem Stahl. Tabelle 5 weist die chemische Zusammensetzung der Werkstoffe aus, die in diesen Studien überprüft wurden.

In Annäherung an die Norm EN 1811 (17), die zur Umsetzung der Richtlinie 94/27/EG (12) erstellt worden ist, erfolgten Tests mit künstlichem Schweiß. Dieser bestand aus 0,5 % NaCl, 0,1 % Harnstoff, 0,1 % Milchsäure und 1 % NH₃, um damit einen pH-Wert von 6,6 bei Raumtemperatur einzustellen. Angesichts der großen Streuung der pH-Werte von menschlichen Schweiß (16) wurden die Austragungsexperimente jedoch überwiegend in einer angesäuerten und aggressiveren künstlichen Schweißlösung mit einem pH-Wert von 4,5 durchgeführt. Sie enthielt 0,3 % NaCl, 0,1 % Na₂SO₄, 0,2 % Harnstoff und 0,2 % Milchsäure. Die Proben wurden im Anlieferungszustand eine Woche lang in 100 ml einer natürlich belüfteten Lösung getaucht.

Darüber hinaus wurden klinische Patch-

tests (8) entsprechend den Empfehlungen der International Contact Dermatitis Research Group (14) an 50 bereits mit Nickel sensibilisierten Personen durchgeführt. Dabei kamen kreisrunde Proben der vier nichtrostenden Stähle und des vernickelten Materials im Anlieferungszustand zur Anwendung. Man erkennt in Tabelle 6, dass im Falle der Stahlsorte 1.4016 die Austragungsexperimente in der angesäuerten künstlichen Schweißlösung zu einer äußerst geringen Nickelfreisetzung von weniger als 0,03 µg/cm²-Woche führten. Allerdings ist dieser nichtrostende Stahl gemäß Tabelle 3 gar nicht mit Nickel legiert und enthält daher auch, wie aus Tabelle 5 ersichtlich ist, nur äußerst geringe Mengen Nickel als unabsichtliche Beimengung.

Aus Tabelle 6 wird ersichtlich, dass der Nickelaustrag auch aus den nickellegierten austenitischen Stahlsorten 1.4301 und 1.4404 ebenfalls sehr gering ist. Dieses Ergebnis belegt, dass die Passivschicht dafür sorgt, dass im Kontakt mit menschlichem Schweiß die Legierungselemente sicher in die metallische Matrix eingebunden bleiben. Folglich zeigten sich, wie man in Tabelle 6 erkennt, bei den klinischen Tests an keinem

Tabelle 6: Nickelaustrag aus nichtrostenden Stählen und aus Nickel auf einer vernickelten Oberfläche in künstlichem Schweiß im Vergleich zum Ergebnis des klinischen Tests an 50 nickelsensibilisierten Probanden auf allergische Reaktionen

EN Werkstoff-Nr. (AISI)	Ni-Austrag in angesäuerten künstlichen Schweiß von pH 4,5, µg/cm ² -Woche	Allergische Reaktion im klinischen Test, Anteil der geprüften Personen, %	Folgerungen
1.4016 (430)	< 0,03	0	Für unmittelbaren und längeren Hautkontakt in der Regel verwendbar
1.4301 (304)			
1.4404 (316L)			
1.4305 (303)	rd. 1,5	14	Darf für unmittelbaren und längeren Hautkontakt keine Anwendung finden
Nickel	rd. 100	96	

der 50 nickelsensibilisierten Probanden allergische Reaktionen, weder im Kontakt mit den austenitischen Stahlsorten 1.4301 und 1.4404 noch im Kontakt mit der ferritischen Sorte 1.4016. Demnach sollten diese Stähle bei unmittelbarer und längerer Berührung mit der menschlichen Haut in der Regel gesundheitlich unbedenklich sein. Jedoch kann die durch die Passivschicht gegebene Sicherheit noch vergrößert werden, wenn höher legierte nichtrostende Stähle wie EN 1.4435 und EN 1.4439 zur Anwendung kommen. Es sind überwiegend diese Werkstoffe, die z.B. von der Schweizer Uhrenindustrie für solche Komponenten verwendet werden, welche für unmittelbaren und längeren Hautkontakt vorgesehen sind.

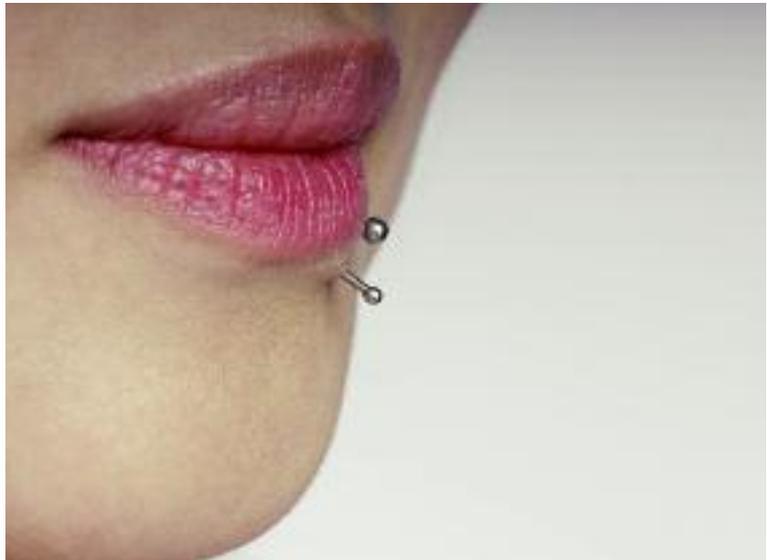
Im Unterschied dazu ergab sich im Falle des Werkstoffs 1.4305, der im Interesse verbesserter Zerspanbarkeit mit Schwefel legiert ist, in der angesäuerten künstlichen Schweißlösung von pH 4,5 eine Nickelfreisetzung von etwa $1,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{Woche}$. Diese liegt deutlich oberhalb des Grenzwerts von $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{Woche}$, der in der Europäischen Richtlinie 94/27/EG (12) für Erzeugnisse festgelegt ist, die für den unmittelbaren und längeren Kontakt mit der menschlichen Haut

bestimmt sind. Ferner überschreitet er den Grenzwert von $0,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{Woche}$, der in der Europäischen Richtlinie 2004/96/EG (13) für die Freisetzung von Nickel aus Erststeckern festgelegt ist, die in durchstochene Ohren oder andere durchstochene Körperteile eingeführt werden. In der minder aggressiven künstlichen Schweißlösung von pH 6,6, welche der gemäß EN 1811 (17) zu verwenden Testlösung ähnelt, betrug die Nickelfreisetzung circa $0,3 \mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{Woche}$. Dieser Wert liegt nahe an der Freisetzungsgrenze von $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{Woche}$, die in der Europäischen Richtlinie 94/27/EG für solche Produkte festgelegt ist, die in unmittelbare und längere Berührung mit der menschlichen Haut kommen. Er liegt darüber hinaus über dem Freisetzungsgrenzwert von $0,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{Woche}$, der gemäß der Europäischen Richtlinie 2004/96/EG (13) für Erststecker festgelegt ist, die in durchstochene Ohren oder andere durchstochene Körperteile eingeführt wer-

Mit Ausnahme von Stählen erhöhter Zerspanbarkeit sind nichtrostende Stähle für den unmittelbaren und längeren Kontakt mit der menschlichen Haut in der Regel sicher verwendbar. Das betrifft zum Beispiel Ohringe, Schmuckketten, Armbänder, Ringe, Uhrengehäuse, Uhrenarmbänder, Druckknöpfe und Reißverschlüsse. Die Sicherheit kann noch vergrößert werden, wenn höher legierte nichtrostende korrosionsbeständige Stähle wie EN 1.4435 und EN 1.4439 zur Anwendung kommen. Nichtrostende Stähle mit erhöhter Zerspanbarkeit sind für diese Anwendungen demgegenüber ungeeignet.



den. Wie aus Tabelle 6 ersichtlich ist, löste der Werkstoff 1.4305 bei 14 % der Probanden allergische Reaktionen aus. Daraus ist abzuleiten, dass dieser Stahl ebenso wie andere Sorten schwefellegierter nichtrostender Stähle mit erhöhter Zerspanbarkeit für Produkte, die in unmittelbare und längere Berührung mit der menschlichen Haut gelangen, ungeeignet ist¹.



Entsprechend einer europäischen Richtlinie sind geeignete nichtrostende Stähle auch für Piercings zugelassen.

¹ Im Falle von Uhrengehäusen und Modeschmuck aus nichtrostendem Stahl mit plasmabeschichteten Oberflächen müssen die Anforderungen der ISO 16253 (18) beachtet werden. Sofern vom Substratwerkstoff des beschichteten Teils ein nennenswerter Nickelausstrag zu erwarten ist – dies gilt also besonders für die nichtrostenden Stähle mit verbesserter Zerspanbarkeit – müssen die beschichteten Teile gemäß EN 12472 (19) geprüft werden, wobei Korrosion und Verschleiß innerhalb einer zweijährigen Gebrauchsphase simuliert und der Nickelausstrag gemessen werden. Darüber hinaus wird ein Test angegeben, der für die Überwachung der laufenden Produktion beschichteter Teile geeignet ist (18).

5.2 Geräte und Implantate für die Humanmedizin

Es ist wichtig, zwischen solchen Sorten zu unterscheiden, die für Implantate angewendet werden, und handelsüblichen Sorten wie zum Beispiel 1.4305, 1.4301, 1.4401 und 1.4404, die für andere medizinische Produkte Verwendung finden (7). In der EU definiert die Richtlinie des Rates 93/42/EWG (20) als Implantate solche medizinischen Produkte, die länger als 30 Tage dem menschlichen Körpergewebe ausgesetzt werden. Zur weiteren begrifflichen Klärung gibt diese Richtlinie drei Definitionen vor, welche die zeitliche Dauer des Kontakts mit dem Körpergewebe unter normalen Bedingungen betreffen: vorübergehend als für eine ununterbrochene Anwendung über einen Zeitraum von weniger als 60 Minuten bestimmt, kurzzeitig als für eine ununterbrochene Anwendung über einen Zeitraum von bis zu 30 Tagen bestimmt, und langfristig als für eine ununterbrochene Anwendung

über einen Zeitraum von mehr als 30 Tagen bestimmt.

Diese Definitionen bedeuten, dass die handelsüblichen nichtrostenden Stähle im Kontakt mit menschlichem Körpergewebe für vorübergehende sowie für kurzzeitige ununterbrochene Anwendungen für eine Zeitdauer bis zu 30 Tagen eingesetzt werden können. So können zum Beispiel Stifte aus nichtrostendem Stahl der Sorte 1.4401 in Verbindung mit entsprechenden Befestigungsmitteln bei der Fixierung gebrochener Knochen eingesetzt werden. Da diese Stifte oder Stäbe die Haut und darunter liegendes Gewebe durchdringen und beidseitig mit dem gebrochenen Knochen verbunden werden, sind sie als chirurgisch invasive Produkte definiert. Obwohl diese Stifte spanabhebend bearbeitet sind, werden die Sorten 1.4305 oder 1.4301 hierfür nicht eingesetzt. Allgemein wird der Stahl 1.4401 als Mindestanforderung betrachtet; in vielen Fällen werden auch besondere Implantatgüten (siehe unten) eingesetzt.



Nichtrostender Stahl ist ein Standardwerkstoff für die Fixierung bei Knochenbrüchen.



Martensitische nichtrostende Stähle werden verbreitet bei zahnärztlichen und chirurgischen Instrumenten verwendet.

ISO 7153-1 (21) legt die für chirurgische und zahnärztliche Instrumente einzusetzenen nichtrostenden Stähle fest. Es muss betont werden, dass in ISO 7153-1 lediglich für diesen Anwendungsbereich vorgesehene Stahlzusammensetzungen angegeben werden. Gleichzeitig werden die Sorten typischen Einsatzgebieten zugeordnet. Die in der Norm genannten Stahlzusammensetzungen repräsentieren jedoch typische handelsübliche Legierungszusammensetzungen, die problemlos verfügbar sind. Es handelt sich also in Wirklichkeit nicht um Spezialstähle, die speziell für chirurgische Anwendungen vorgesehen sind. Gleichwohl werden sie weltweit von allen Herstellern zahnärztlicher und chirurgischer Instrumente gemäß dieser Norm für Nicht-Implantat-Anwendungen vorgesehen.

Die Sorte 1.4305 mit verbesserter Zerspanbarkeit wird in der Medizintechnik dort verwendet, wo ihre besonderen Eigenschaften die Herstellung erleichtern, zum Beispiel

bei Gewindeteilen mit gebohrten Löchern oder Gewinden. Handgriffe mehrteiliger zahnärztlicher Instrumente werden häufig in 1.4305 hergestellt. Hier ist die geringere Korrosionsbeständigkeit der Sorten mit verbesserter Zerspanbarkeit nicht nachteilig. Der Griff gelangt nur selten in Kontakt mit dem Patienten und wenn, dann nur vorübergehend. Der austenitische nichtrostende Stahl 1.4301 findet dort in medizinischen Geräten Anwendung, wo ausreichende Korrosionsbeständigkeit und mittlere Festigkeit erforderlich sind (beispielsweise für zahnärztliche profilierte Tablett, Hohlwaren, Führungsstifte usw.).

Martensitische nichtrostende Stähle wie zum Beispiel die Sorten 1.4006, 1.4021, 1.4028 und 1.4125 werden in erheblichem Umfang für zahnärztliche und chirurgische Instrumente eingesetzt. Diese nichtrostenden Stähle können durch Wärmebehandlung gehärtet und angelassen werden. Auf diese Weise lässt sich bei ihnen eine große Bandbreite mechanischer Eigenschaften einstellen

(zum Beispiel eine große Härte für Schneidinstrumente und eine geringere Härte bei gleichzeitig erhöhter Zähigkeit für lastbeanspruchte Teile). Martensitische nichtrostende Stähle für medizinische Anwendungen enthalten zumeist bis zu 1 % Nickel zur Verbesserung der metallurgischen Eigenschaften. Obwohl es auch einige martensitische Sorten mit höheren Nickelgehalten gibt, werden derartige Stähle nur selten für medizinische Anwendungen eingesetzt.

ISO 5832-1 (22) und 5832-9 (23) legen nichtrostende Knetlegierungen und hochstickstoffhaltige nichtrostende Stähle für chirurgische Implantate fest. Diese Werkstoffe stellen ursprünglich Weiterentwicklungen der Sorte 1.4401 dar, ihre chemische Zusammensetzung ist jedoch hier anwendungsbezogen optimiert (zum Beispiel mittels höherer Gehalte an Chrom, Nickel und Molybdän). Darüber hinaus unterliegen Implantatstähle besonderen Anforderungen hinsichtlich der Beständigkeit gegen Lochkorrosion und eines sehr niedrigen Gehalts an nichtmetallischen Einschlüssen, die für handelsübliche nichtrostende Stähle nicht erhoben werden. Um solche besonders reinen Implantatstähle herzustellen, werden deshalb spezielle Stahlerzeugungsverfahren eingesetzt, wie zum Beispiel das Vakuuminduktionsschmelzen oder das Elektro Schlacke-Umschmelzen.

Implantate unterliegen besonderen Anforderungen an die Oberflächenbeschaffenheit (7). In vielen Fällen sind die Oberflächen hochglanz- und / oder elektropoliert. Polierte Oberflächen weisen eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit auf und im Falle des Elektropolierens eine chemisch reine Oberfläche mit verringerter Oberflächenrauigkeit. Darüber

hinaus werden Implantate rigorosen Reinigungsverfahren unterworfen, um mikrobiologische Kontamination zu entfernen, was wiederum der Korrosionsbeständigkeit zugute kommt, und sie werden in sterilem Zustand verwendet. Andere, nicht für Implantate verwendete Medizinprodukte haben ebenfalls eine glatte und oft hochglänzend polierte Oberfläche. Das Elektropolieren ist für zahnärztliche und chirurgische Instrumente weit verbreitet. Ein nicht glänzender Oberflächenzustand wird wie ein standardmäßig zu polierender Zustand hergestellt, doch erfolgt die Endbehandlung dann mit einer Scotchbrite-Scheibe anstelle einer Polierscheibe. Anschließend werden die Geräte vor dem Gebrauch erneut gereinigt und sterilisiert.

Der Einsatz nichtrostender Stähle in chirurgischen Instrumenten, anderen Medizinprodukten und Implantaten ist für die menschliche Gesundheit sicher. Er stützt sich auf jahrzehntelange praktische Erfahrung und ist Gegenstand internationaler Normen.



Nichtrostender Stahl ist beständig unter sauren Bedingungen, wie sie typischerweise in Braukesseln und in Weintanks herrschen.

5.3 Nichtrostende Stähle in Kontakt mit Lebensmitteln und Getränken

In der Lebensmittel- und Getränkeindustrie sind nichtrostende Stähle wichtige Werkstoffe für die Handhabung von Lebensmitteln, wo sie unter anderem für den Transport (zum Beispiel in Milchtankwagen), in der Verarbeitung (zum Beispiel in der Milch verarbeitenden Industrie, bei der Schokoladenherstellung oder bei der Verarbeitung von Obst wie zum Beispiel von Äpfeln, Trauben, Orangen und Tomaten), für Behälter (zum Beispiel für Weintanks, Braukessel und Bierfässer), für die Verarbeitung von trockenen Lebensmitteln (zum Beispiel für Getreideprodukte, Mehl und Zucker), für Geräte wie zum Beispiel Mixer oder Teigknetter, in Schlachthäusern, in der Fischverarbeitung, für die gesamte Einrichtung und zahlreiche Zubehörteile in Großküchen (in Restaurants, Krankenhäusern, Schulen usw.) eingesetzt werden (24). Nichtrostende Stähle sind auch weit verbreitet für häusliche Lebensmittelkontakt-Anwendungen, wie zum Beispiel für elektrische Wasserkessel, für Kochgeschirre und Küchenausstattungen wie zum Beispiel Spülen, Arbeitsflächen und Ausgüsse und darüber hinaus für Schüsseln, Messer sowie Bestecke².

Wie weiter unten erläutert, werden zahlreiche unterschiedliche nichtrostende Stähle als Lebensmittelkontakt-Werkstoffe eingesetzt. Allerdings enthalten die weitaus meisten hierfür zur Verwendung kommenden

² Einen Überblick über die Bandbreite nichtrostender Stähle in häuslichen Anwendungen vermittelt die CD-ROM „At Home with Stainless Steel“, Luxemburg: Euro Inox 2004. Die Animation kann auch im Internet unter www.euro-inox.org/fla_24_EN.html betrachtet werden.

nichtrostenden Stähle etwa 18 % Chrom, was sich im Hinblick auf die Korrosionsbeständigkeit gegenüber einer Vielzahl von Lebensmitteln und Getränken als optimale Legierungszusammensetzung erwiesen hat (25).

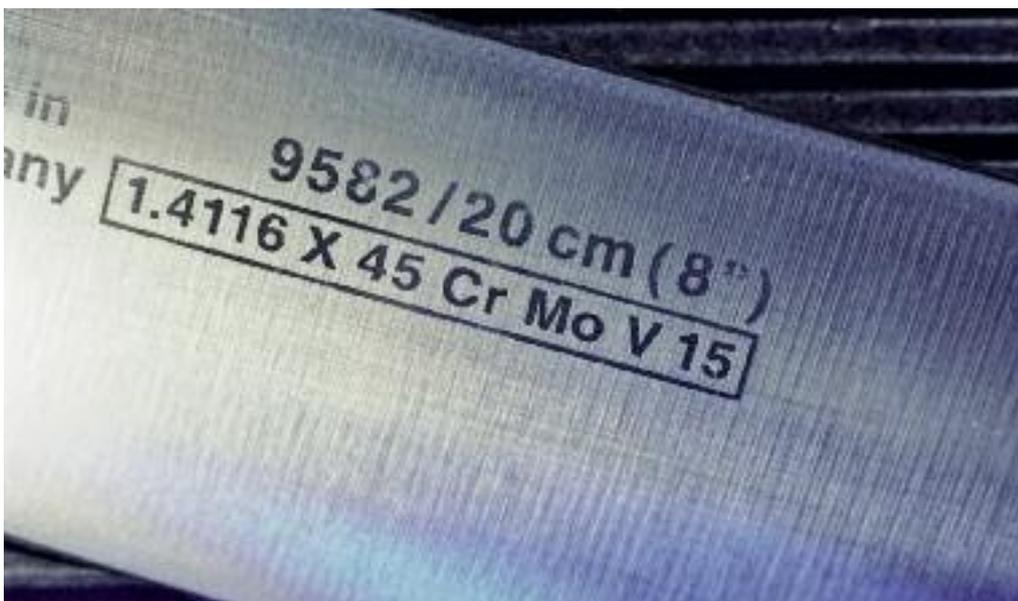
Für Lebensmittelkontakt-Anwendungen werden verschiedene Sorten (1) nichtrostender Stähle eingesetzt:

- martensitische korrosionsbeständige Stähle sowohl für Bestecke als auch für professionelle Messer,
- ferritische korrosionsbeständige Stähle für Bestecke, Hohlwaren, Tischoberflächen, Paneele und Arbeitsflächen,
- austenitische korrosionsbeständige Stähle in zahlreichen Lebensmittelkontaktanwendungen sowohl im häuslichen Bereich (Schneidwaren, Hohlwaren, Küchengeräte) als auch in industriellen Anwendungen (Lebensmittelverarbeitung, Lagerungs- und Transporteinrichtungen, Leitungen usw.),
- austenitisch-ferritische nichtrostende

Die äußerst weite Verbreitung nichtrostender Stähle als Lebensmittelkontakt-Werkstoffe ist auch Ausdruck der Tatsache, dass die nichtrostende Stähle der von Lebensmitteln und Getränken ausgehenden Korrosionsbelastung widerstehen. Darüber hinaus lassen sie sich leicht reinigen und schaffen damit die Voraussetzungen für Hygiene in der Zubereitung und Handhabung von Lebensmitteln. Im Kontakt mit nichtrostenden Stählen erleiden Lebensmittel und Getränke keinerlei Veränderungen des Geschmacks oder Verfärbungen (24).

Stähle im Kontakt mit aggressiven Lebensmitteln, da diese hochlegierten Sorten eine äußerst hohe Korrosionsbeständigkeit aufweisen und daher auch beständig sind gegen Beanspruchungen, wie sie zum Beispiel von Salzlösungen in der Fleisch verarbeitenden Industrie ausgehen.

Obwohl sich keine allgemeingültigen Grenzen für die Legierungsgehalte von nichtrostenden Stählen angeben lassen, die in der Lebensmittelindustrie zur Anwendung kommen können, bestehen in Frankreich



Die martensitische Gefügestruktur schafft die Voraussetzungen für scharfe Schneidkanten.



Salzhaltige Lösungen in der Fleisch verarbeitenden Industrie stellen eine korrosive Umgebung dar, in der geeignete nichtrostende Stähle beständig sind.

und Italien gesetzliche Festlegungen.

In Frankreich (26,27) müssen nichtrostende Stähle für den Lebensmittelkontakt mindestens 13% Chrom aufweisen und können darüber hinaus Nickel und Mangan enthalten. Für andere Legierungselemente sind Höchstwerte festgelegt (4% für Mo, Ti, Al und Cu; 1% für Ta, Nb und Zr). Diese Begrenzungen sind in den französischen Standard NF A36-711 eingegangen, der von AFNOR im April 2002 veröffentlicht wurde (28) und der eine Vielzahl von nichtrostenden Stählen aufführt, die für den Kontakt mit Lebensmitteln geeignet sind. Für jede Anwendung müssen die Stähle jedoch in Hinblick auf ihre Tauglichkeit je nach der Art des vorgesehenen Lebensmittelkontakts und der Art der hierbei in Frage kommenden Reinigungsverfahren ausgewählt werden.

In Italien (29) gibt es eine „Positivliste“ für nichtrostende Stähle für den Lebensmittelkontakt. Die dort genannten Sorten müssen in verschiedenen Medien unter festgelegten Bedingungen Korrosionstests durchlaufen haben. Neue Sorten können nach geeigneter Prüfung aufgenommen werden. In Großbritannien gibt es zahlreiche Normen

für eine Vielzahl von Lebensmittelkontakt-Anwendungen für nichtrostende Stähle (30).

Andere Länder, zum Beispiel Deutschland, haben ebenfalls eine große Anzahl unterschiedlicher Regelungen, die in (31) aufgeführt sind. Darüber hinaus gibt es Europäische Normen für bestimmte Arten von Lebensmittelkontakt-Anwendungen von nichtrostendem Stahl (24). Der NSF International Standard / American National Standard for Food Equipment - Food Equipment Materials vom 3. April 2007 (32) legt fest, dass nichtrostende Stähle für die Lebensmittelverarbeitung den Serien AISI 200, AISI 300 oder AISI 400 angehören müssen. Gemäß diesen Normen müssen nichtrostende Stähle im Bereich des Lebensmittelkontakts einen Mindestchromgehalt von 16% aufweisen. Allerdings lässt die Norm auch den Einsatz nichtrostender Stähle mit weniger als 16% in Schneidwaren, Klingen und ähnlichen Anwendungen zu, die eine scharfe Kante erforderlich machen.

Obwohl nichtrostende Stähle normalerweise so ausgewählt werden, dass sie die verschiedenen Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit in den jeweiligen Lebensmitteln erfüllen, können geringe Mengen der im nichtrostenden Stahl enthaltenen metallischen Elemente aus den für die Zubereitung und für das Kochen verwendeten Geräten in das Lebensmittel übergehen und vom Menschen aufgenommen werden. Es ist deshalb erforderlich, der Frage nachzugehen, ob ein derartiger Austrag nachteilige Wirkungen auf die Gesundheit ausüben kann.

Eine Vielzahl von nichtrostenden Stählen ist äußerst korrosionsbeständig in Essigsäure im Konzentrationsbereich von 1 bis 20% und bei Temperaturen bis zum Siedepunkt (33). Eine vergleichbare Korrosionsbeständigkeit ist ge-

genüber Bier, Zitronensäure (bis zu 5 %), Kaffee, Fruchtsäften, Wein, Milchsäure, Milch und verschiedenen Reinigungsmitteln gegeben. Molybdänhaltige nichtrostende Stähle werden im Fall fester und flüssiger Lebensmittel verwendet, die Chlorid-Ionen enthalten. In Italien müssen nichtrostende Stähle bestimmte Migrationskriterien in unterschiedlichsten Medien erfüllen, bevor sie für die Verwendung im Kontakt mit Lebensmitteln freigegeben werden. Die Liste der zugelassenen Sorten umfasst die Standard-Austenite 1.4301 und 1.4404. Darüber hinaus legen einige europäische Normen die Oberflächenbeschaffenheit der Produkte fest sowie die Testkriterien, die erfüllt werden müssen, um die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Loch- oder Spaltkorrosion während der normalen Nutzungsdauer der Produkte zu minimieren.

Die Migration von Legierungselementen aus nichtrostendem Stahl in Lebensmittel wird allgemein als zeitabhängiger Vorgang

angesehen. Allerdings hat sich gezeigt, dass sich die Migration von Nickel aus nichtrostendem Stahl mit der Zeit auf einen Minimalwert vermindert, der bei fabrikneuen Töpfen unter $0,1 \text{ mg/m}^2$ und zumeist unter $0,1 \text{ mg/kg}$ Lebensmittel liegt (34,35).

Die Zubereitung von Lebensmitteln wie zum Beispiel Rhabarber, Sauerkraut und Rotweinsauce in fabrikneuen Töpfen aus nichtrostendem Stahl kann zu chemischen Veränderungen in der Stahloberfläche führen, welche die schützende Passivschicht beeinflussen und damit die weitere Nickelmigration reduzieren (34,35). Die Abgabe von Nickel-Ionen aus nichtrostenden Stahltopfen liegt im Allgemeinen unter $0,1 \text{ mg/kg}$ (36). Die von den Küchengeräten an Standardportionen verschiedener „aggressiver“ Lebensmittel abgegebene Nickelmenge liegt zwischen 0 und $0,008 \text{ mg}$ pro Portion.

Die höchsten Werte für den Chrom- und Nickelaustrag aus Kochgeschirren wurden bei



Milchsäure ist recht aggressiv und erfordert korrosionsbeständige Werkstoffe wie zum Beispiel nichtrostenden Stahl.

Obst und Gemüse haben oft einen hohen Säuregehalt, der für andere metallische Werkstoffe als nichtrostenden Stahl bedenklich wäre.



der erstmaligen Benutzung fabrikneuer Töpfe festgestellt (37). Der Nickel- und Chromaustrag wurde bei Rhabarber, Aprikosen sowie Limonenmarmelade, Tomatenchutney und gekochten Kartoffeln gemessen. Der Nickelaustrag belief sich beim ersten Kochvorgang im Falle von Aprikosen und Rhabarber auf ungefähr 0,2 mg/kg. Nach den zwei ersten Kochvorgängen reduzierte sich die maximale Nickelabgabe bei Aprikosen und Rhabarber auf etwa 0,07 mg/kg und 0,01 mg/kg. Die entsprechenden Werte für Chrom lagen bei 0,05 mg/kg und 0,01 mg/kg.

Bisher gibt es keine formelle Beurteilung nichtrostender Stähle im Kontakt mit Lebensmitteln, die auf die Möglichkeit unerwünschter Wirkungen auf die Gesundheit hindeuten würde. Aber zahlreiche Untersuchungen zur Korrosion in verschiedenen Medien und zur Metallaufnahme durch solche Lebensmittel, die in Töpfen aus nichtrostendem Stahl gekocht wurden, geben keinen Anlass zu gesundheitlichen Bedenken hinsichtlich einer übermäßigen Aufnahme von Chrom und Nickel. Zwischen diesen Stählen einerseits und Glas an-

dererseits wurden darüber hinaus keine signifikanten Unterschiede in Bezug auf die Migration festgestellt (25, 38).

Die Auswahl geeigneter nichtrostender Stähle für den Umgang mit speziellen Lebensmitteln stützt sich zumeist auf langjährige praktische Erfahrung. Wo entsprechende Erfahrungswerte fehlen, müssen Tests durchgeführt werden. Laboruntersuchungen unter simulierten Einsatzbedingungen stellen lediglich einen ersten Schritt dar, dem Untersuchungen unter Praxisbedingungen folgen müssen.

Untersuchungen der Freisetzung von Chrom und Nickel aus Kochgeräten aus ferritischem und austenitischem nichtrostenden Stahl haben gezeigt, dass der Übergang von Chrom und Nickel aus dem Kochgerät in die Lebensmittel im Vergleich zur natürlichen Aufnahme dieser Elemente mit der durchschnittlichen Nahrung vernachlässigbar gering ist (25).

5.4 Nichtrostende Stähle in Kontakt mit Trinkwasser

Da die an Trinkwasser zu stellenden Anforderungen in der Europäischen Richtlinie 98/83/EG (39) festgeschrieben sind, sollen sie an dieser Stelle separat behandelt werden. Zu den 48 chemischen und mikrobiologischen Parametern, die mit dieser Richtlinie festgelegt werden, gehört auch ein maximaler Chloridgehalt von 250 mg/l. Allerdings besagt die europäische Norm EN 12502-4 (40), dass bei molybdänfreien ferritischen und austenitischen Stählen eine hohe Wahrscheinlichkeit von Lochkorrosion besteht, wenn der Chloridgehalt oberhalb von 6 mmol/l (212 mg/l) in kaltem Wasser und oberhalb von circa 1,5 mmol/l (53 mg/l) in warmem Wasser liegt.

Nichtrostende Stahlrohre für den Transport von Trinkwässern unterschiedlichster Zusammensetzung in der Hausinstallation, die hohen Chloridgehalten ausgesetzt sind, werden üblicherweise mit molybdänhaltigen nichtrostenden Stählen wie zum Beispiel der austenitischen Sorte 1.4401 oder der ferritischen Sorten 1.4521 ausgeführt. Dies steht in Übereinstimmung mit den derzeitigen deutschen und schweizerischen Zulassungen (41,42) für Trinkwasser-Hausinstallationsysteme, die auf langjährigen Erfahrungen beruhen.



Der Chloridgehalt von Trinkwässern ist der Grund, warum für die Hausinstallation molybdänhaltige nichtrostende Stähle eingesetzt werden.

Beim Einsatz geeigneter Sorten nichtrostender Stähle für die Hausinstallation ist keine bedenkliche Migration von Legierungsbestandteilen aus dem nichtrostenden Stahl in das Trinkwasser zu erwarten. Der Einsatz dieser nichtrostenden Stähle für die Trinkwasserinstallation ist für die menschliche Gesundheit unbedenklich.

5.5 Nichtrostende Stähle für die Herstellung pharmazeutischer Produkte (7)

Ebenso wie in der Lebensmittel- und Getränketechnik erfordern Anwendungen in der Pharmatechnik, dass die Konstruktionswerkstoffe korrosionsbeständig sind und keine nennenswerten Mengen von Fremdstoffen an das Produkt abgeben. Nichtrostende Stähle sind in der pharmazeutischen Industrie weit verbreitet, wo sie diesen Anforderungen entsprechen: sie sind korrosionsbeständig, inert und leicht zu reinigen.

Obwohl der austenitische nichtrostende Stahl 1.4401 und daraus weiterentwickelte Sorten zu den am weitesten verbreiteten nichtrostenden Stählen in der Pharmatechnik

zählen und als Standardwerkstoffe gelten, werden für jede Anwendung die geeigneten Werkstoffe auf Grundlage ihrer Korrosionsbeständigkeit unter den jeweiligen Betriebsbedingungen ausgewählt. Die Auswahl der geeigneten Sorte muss auch berücksichtigen, welche Reinigungsverfahren und welche Reinigungsmittel in der Anlage eingesetzt werden. Außerdem kann die Werkstoffauswahl durch die Betriebsart beeinflusst werden, zum Beispiel je nachdem, ob die Reinigung vor Ort erfolgt (engl. Cleaning in Place, CIP), oder ob die Anlagenteile einzeln mit entsprechenden längeren Betriebsunterbrechungen zum Zwecke der Reinigung zugänglich gemacht werden.

In Anbetracht der obigen Anmerkungen ist es schwierig, bestimmte nichtrostende Stähle bestimmten Anwendungen zuzuordnen. Al-

Das Elektropolieren optimiert die Oberflächeneigenschaften des nichtrostenden Stahls weiter, so dass höchste Korrosionsbeständigkeit und Reinigungsfreundlichkeit erzielt werden.



lerdings können die nachstehenden Beispiele als Richtschnur dafür gelten, welche Kriterien bei der Wahl eines geeigneten nichtrostenden Stahles für pharmazeutisch-technische Anwendungen anzusetzen sind. Der austenitische nichtrostende Stahl 1.4301 und verwandte Sorten werden in wenig aggressiven Umgebungen eingesetzt, wo der Chloridgehalt unter 200 mg/l liegt. Demgegenüber werden die Sorte 1.4401 und vergleichbare Werkstoffe bei Chloridgehalten von bis zu 500 mg/l verwendet. Bei noch höheren Chloridgehalten, insbesondere in Kombination mit hohen Betriebstemperaturen, werden die Duplex-Stähle 1.4462 und 1.4362 aufgrund ihrer hohen Beständigkeit gegen Spannungsrisskorrosion eingesetzt. Für noch aggressivere Umgebungsbedingungen kommt der superaustenitische Stahl 1.4529 oder die Superduplexgüte 1.4410 in Betracht.

Die Oberflächenbeschaffenheit hat einen erheblichen Einfluss auf die Leistung pharmazeutischer Anlagen. Aus diesem Grund legen die Ausschreibungen derartiger Anlagen zu meist die Oberflächenbeschaffenheit genau fest. In vielen Fällen werden die Oberflächen hochglanz- und / oder elektropoliert. Mechanisch polierte und elektropolierte Oberflächen führen zu verbesserter Korrosionsbeständigkeit und reduzierter Mikrorauigkeit. Die Konstruktion, die Ausführungsqualität, die Montage sowie die Inbetriebnahme üben wesentlichen Einfluss auf die Leistung der Anlage und der verwendeten Werkstoffe aus.

Langjährige Erfahrungen haben bewiesen, dass nichtrostender Stahl in der pharmazeutischen Industrie ein hervorragend geeigneter Werkstoff ist.

5.6 Hygienische Eigenschaften der Oberfläche nichtrostender Stähle – Reinigung und Desinfektion

Nichtrostender Stahl ist der gängigste Werkstoff für die Handhabung und für die Verarbeitung von Lebensmitteln. Im täglichen Gebrauch lassen sich Küchengeräte und Küchenspülen, Koch- und Tafelgeschirre ebenso wie Schneidwaren aus nichtrostendem Stahl mit Wasser und Spülmitteln sowie erforderlichenfalls Bürsten leicht reinigen. Das gilt auch für jedwede anderen Edelstahlteile unseres täglichen Lebens, wie zum Beispiel für Geländer und Türgriffe, und zwar sowohl zuhause als auch andernorts, wie zum Beispiel in Krankenhäusern, wo zusätzlich oft handelsübliche Desinfektionsmittel eingesetzt werden.



Nichtrostender Stahl wird in vielen häuslichen Anwendungen bevorzugt verwendet.

Allerdings kann in der gewerblichen Lebensmittelverarbeitung der Kontakt zwischen Stahl und Lebensmitteln deutlich länger sein als in der häuslichen Küche. Zudem können in der Lebensmittelverarbeitung die Anlagenteile aus nichtrostendem Stahl oft nur schwer zugänglich oder für eine Reinigung nicht aus der Anlage heraus zu nehmen sein, so dass eine Reinigung vor Ort (engl. Cleaning in Place, CIP) häufig unumgänglich ist. Über die Reinigbarkeit von Oberflächen aus nichtrostendem Stahl in der Lebensmittelindustrie gibt es deshalb zahlreiche Veröffentlichungen. Eine geeignete Oberflächentopographie spielt für die Reinigbarkeit von nichtrostendem Stahl in der Lebensmittelindustrie ebenso wie in anderen Anwendungen eine Schlüsselrolle. Grundsätzlich muss die Oberfläche glatt und frei von Schadstellen wie Grübchen, Falten und Spalten sein. Gemäß EN 1672-2 (43) und der EHEDG-Richtlinie Nr. 8 (44) ist eine Oberfläche dann als glatt definiert, wenn der R_a -Wert bei $0,8\ \mu\text{m}$ oder niedriger liegt. Allerdings hängt die Reinigbarkeit stark von dem angewendeten Oberflächenbehandlungsverfahren ab, da dieses die Oberflächentopographie beeinflusst (44). Kaltgewalzter nichtrostender Stahl hat eine Oberflächenrauigkeit von $0,2$ bis $0,5\ \mu\text{m}$ R_a . Sofern im verarbeiteten Endzustand keine lochförmigen Schadstellen, Falten oder Spalten vorliegen, ist eine Politur normalerweise nicht erforderlich, um eine für die Reinigbarkeit ausreichende Glätte zu erzielen. Jedoch kommt es nicht nur auf die Auswahl einer geeigneten Stahlsorte und auf deren Oberflächenqualität im verarbeiteten Endzustand an, sondern auch die Konstruktion der damit erstellten Anlage muss hygienischen Kriterien genügen, um gesundheitlich unbedenklich zu sein (24,44).

Da längerer Kontakt von Oberflächen mit Lebensmitteln leicht zu Anhaftung und Wachstum von Mikroorganismen führt, kann eine Desinfektion zur Entfernung dieser mikrobiologischen Verunreinigungen in Betracht gezogen werden. Mikroorganismen haften leicht auf Oberflächen, mit denen sie in Kontakt kommen, und bilden dabei einen so genannten Biofilm. Sie gewinnen aus dieser Anhaftung eine Reihe von Vorteilen, wie beispielsweise ein reichhaltigeres Angebot an Nahrungsmolekülen und eine schützende Barriere, die sie um sich herum aus extrazellulärer polymerer Substanz (EPS) aufbauen.

Untersuchungen über das Wachstum von Biofilmen auf nichtrostendem Stahl haben Forschungsergebnisse bestätigt, die an anderen Werkstoffen hinsichtlich des Prozesses der Entstehung der Biofilme und insbesondere hinsichtlich der Rolle der extrazellulären polymeren Substanz (EPS) und der Resistenz gegenüber Desinfektionsmitteln gewonnen wurden. Es ist wichtig zu erwähnen, dass die Anhaftung von Mikroorganismen auf festen Oberflächen und folglich auch deren Reinigbarkeit durch eine Vielzahl von Faktoren beeinflusst wird. Auf festen Oberflächen stellen die physikalische Chemie und, wie oben bereits angesprochen, die Rauigkeit und die Topographie der Oberfläche zwei wichtige Faktoren dar. Darüber hinaus können sich die Oberflächeneigenschaften der Mikroorganismen selbst nach Art und Stamm unterscheiden. Auch der physiologische Status und der Kulturtyp der Mikroorganismen sowie die Kontaktzeit spielen eine wichtige Rolle (45).

Seit langem ist bekannt, dass nichtrostender Stahl leichter zu reinigen ist als andere Werkstoffe wie zum Beispiel Aluminium



Nichtrostender Stahl weist eine Oberflächenbeschaffenheit auf, die ihn reinigungsfreundlich macht.

oder Kunststoffe (46). In Untersuchungen hierzu entfernte ein handelsüblicher gewerblicher Geschirrspüler 97 % der auf nichtrostendem Stahl vorgefundenen Mikroorganismen. Demgegenüber verblieben auf Kunststoffen unterschiedlichen Typs, die demselben Reinigungsverfahren unterworfen worden waren, zwischen 16 und 31 % der mikrobiologischen Verschmutzungen. In denselben Untersuchungen (46) zeigte sich, dass die Reinigbarkeit von nichtrostendem Stahl nicht nur größer ist als diejenige von Aluminium und von Kunststoffen, sondern auch vergleichbar ist mit derjenigen von Glas und von Porzellan.

In anderen Untersuchungen wurde die Reinigbarkeit von nichtrostendem Stahl mit derjenigen von Glas, Aluminium und Nickel- oder Kupferlegierungen verglichen. Während die Reinigbarkeit von nichtrostendem Stahl, Nickel- und Kupferlegierungen sich als vergleichbar erwies, war die Wirksamkeit von

Reinigungsmitteln bei nichtrostendem Stahl drei- bis viermal höher als bei Kunststoffen und Aluminium (47,48). Jüngere Studien haben diese Ergebnisse bestätigt (49). Demnach verbleiben auf nichtrostendem Stahl nur ungefähr 1/5 der Reste an mikrobiologischen Substanzen wie auf Aluminium und erheblich weniger als auf bestimmten Fluorpolymeren. Demgegenüber wurden auf nichtrostendem Stahl und auf emaillierten Stahloberflächen etwa gleich viele Mikroorganismen gefunden.

Darüber hinaus wurde nachgewiesen, dass auf verschleißbeanspruchtem nichtrostendem Stahl nach einer einfachen Standard-Sprühreinigung nur 1/10 der Mikroorganismen gefunden wurden wie auf mineralisch gefülltem Polymerharz (50). Die Ergebnisse anderer Untersuchungen (51) legen nahe, dass die Oberflächen von Küchenspülen aus Polykarbonat, aus mineralisch gefülltem Harz und aus emailliertem Stahl

verschleißanfälliger sind und deshalb höheren Reinigungsaufwand erfordern als solche aus nichtrostendem Stahl. Gleichwohl erreichen sie selbst bei verstärkter Reinigung keine Hygienestandards, die mit denen verschleißbeständiger Werkstoffe wie nichtrostendem Stahl vergleichbar wären.

Über die Reinigung hinaus wurde auch die Wirksamkeit von Desinfektionsmitteln auf Oberflächen mit anhaftenden Mikroorganismen untersucht. Ziel dieser Studien war es, die erforderliche Mindestkonzentration an Desinfektionsmitteln zu ermitteln, die ausreichend ist, die Anzahl der anhaftenden Mikroorganismen um mehrere Größenordnungen zu verringern. Die Wirksamkeit eines Desinfektionsmittels war dabei von der Werkstoffoberfläche anhängig. So wurde zum Beispiel nachgewiesen (52), dass zur Desinfektion von nichtrostendem Stahl im Vergleich zu Kunststoff oder Aluminium weniger als ein Zehntel der Konzentration von quaternärem Ammoniumchlorid, Natriumhypochlorit oder Jodophor erforderlich ist.

Die Wirksamkeit von vier handelsüblichen Desinfektionsmitteln wurde dahingehend untersucht (53,54), die mögliche Gefahr der Kontamination von Milcherzeugnissen bei ihrem Kontakt mit unterschiedlichen Werkstoffen zu prüfen. Die Ergebnisse zeigen, dass alle Desinfektionsmittel gegen *Listeria monocytogenes* auf nicht-porösen Oberflächen wirksamer waren als auf porösen. Nach 10-minütiger Einwirkungsdauer lag die erforderliche Konzentration an Desinfektionsmitteln für die Desinfektion von Gummi wenigstens fünf bis zehn Mal höher als bei Glas oder nichtrostendem Stahl.

In einer Bewertung der Wirkung von Reinigungs- und Desinfektionsmitteln auf *Liste-*

ria monocytogenes, die typischen in der Lebensmitteltechnik eingesetzten Werkstoffen anhafteten, zeigte sich, dass die Widerstandsfähigkeit von *Listeria monocytogenes* von der Oberfläche abhängt, an die sie sich anlagert. Nichtrostender Stahl war hier wesentlich leichter zu reinigen und zu desinfizieren als Förderband-Material wie Polyester oder Polyester/Polyurethan (55).

Aufgrund der vorstehend genannten Befunde erfordern Dichtungen, die beispielsweise aus Gummi bestehen, in Anlagen aus nichtrostendem Stahl erhöhte Aufmerksamkeit, wenn Keimfreiheit von besonderer Bedeutung ist (56).

In Trinkwasser-Versorgungssystemen wurde die Wirksamkeit von Chloramin auf Biofilme aus *Pseudomonas aeruginosa* auf den drei Werkstoffen nichtrostender Stahl, Kupfer und Kohlenstoffstahl untersucht (57). Die Desinfektion des Biofilms war auf nichtrostendem Stahl wirksamer als auf den anderen beiden Werkstoffen, wobei der Kohlenstoffstahl zusätzlich Korrosion zeigte.

Die Art der Oberfläche beeinflusst auch die Zusammensetzung des Biofilms, das Verhältnis der lebensfähigen Bakterien zu der Zahl der Bakterien insgesamt und die Menge der extrazellulären polymeren Substanz. In allen Untersuchungen zeigte sich, dass die Art der Oberfläche einen Einfluss auf die Konzentration an Desinfektionsmitteln hat, die erforderlich ist, um die Oberfläche zu desinfizieren. Im Vergleich zu anderen Werkstoffen erfordert nichtrostender Stahl geringere Konzentrationen an Desinfektionsmitteln, um die gesetzlichen Hygieneanforderungen zu erfüllen und schont damit zugleich die Umwelt durch Verminderung der Abwasserbelastung (58).



Desinfektionsbehandlungen sind auf nichtrostendem Stahl besonders wirksam.

Im Fall einer beabsichtigten Verwendung von Kupfer für hygienische Oberflächen in Krankenhäusern erfordert eine antibakterielle Wirkung des Kupfers, dass Kupfer-Ionen an die unmittelbare Umgebung in merklichem Umfang abgegeben werden (59), mit einer entsprechenden Reaktivität der Kupferoberfläche als Voraussetzung. Eine solche kann Probleme für die Reinigung zur Folge haben. Eine entsprechende Untersuchung mit *Staphylococcus aureus*, der in proteinhaltigen Verschmutzungen suspendiert war, zeigte bei einem über mehrere Wochen geführten Zyklus von Verschmutzung und Reinigung durch Wischbehandlung, dass sich alle untersuchten Werkstoffe nach der erstmaligen Behandlung gut reinigen ließen. Auf den Kupferoberflächen baute sich nach mehreren Zyklen jedoch eine Schicht aus Zellen und Schmutz auf, während der nichtrostende Stahl weiterhin leicht zu reinigen blieb (60).

Im Vergleich zu anderen Werkstoffen weisen nichtrostende Stähle eine bessere Reinigbarkeit auf und erlauben niedrigere Konzentrationen an Desinfektionsmitteln, um den gesetzlichen Hygieneanforderungen zu entsprechen. Dies trägt infolge der Verminderung der Abwasserbelastung auch zum Schutz der Umwelt bei. Die Reinigbarkeit von nichtrostendem Stahl ist vergleichbar mit derjenigen von Glas und bedeutend größer als die von Kunststoffen und anderen metallischen Werkstoffen.

6 Zusammenfassung

- Nichtrostende Stähle sind Eisenlegierungen. Ihr wesentliches Kennzeichen ist eine hohe Korrosionsbeständigkeit, die vor allem durch das Hauptlegierungselement Chrom erzielt wird. Die Korrosionsbeständigkeit kann durch andere Legierungselemente, vor allem durch Nickel und Molybdän, weiter erhöht werden.
- Die hohe Korrosionsbeständigkeit sowie der im passiven Zustand nur sehr geringe Austrag von Metallionen zeigen, dass die Legierungsbestandteile sicher in den nichtrostenden Stahl eingebunden bleiben.
- Nichtrostender Stahl enthält kein sechswertiges Chrom; und solches entsteht auch nicht beim normalen Gebrauch durch die Endanwender.
- Mit Ausnahme der schwefellegierten Sorten mit erhöhter Zerspanbarkeit ist nichtrostender Stahl für die menschliche Gesundheit unbedenklich, wenn er in unmittelbare und längere Berührung mit der menschlichen Haut kommt, wie zum Beispiel bei Ohrringen, Schmuckketten, Armbändern, Ringen, Uhregehäusen und Uhrenarmbändern, Druckknöpfen und Reißverschlüssen.
- Der Einsatz von nichtrostendem Stahl in chirurgischen Instrumenten, medizinischen Geräten und chirurgischen Implantaten ist für die menschliche Gesundheit sicher. Er stützt sich auf jahrzehntelange praktische Erfahrung und unterliegt internationalen Normen.
- Der äußerst weit verbreitete Einsatz der nichtrostenden Stähle als Werkstoffe in Kontakt mit Lebensmitteln widerspiegelt die Tatsache, dass nichtrostende Stähle gegenüber den korrosiven Einwirkungen von Speisen und Getränken beständig sind und sich leicht reinigen lassen, als Voraussetzung für Hygiene bei der Zubereitung und bei dem Transport von Lebensmitteln. Im Kontakt mit nichtrostendem Stahl unterliegen Lebensmittel und Getränke keiner Veränderung des Geschmacks oder der Farbe.
- Untersuchungen der Freisetzung von Chrom und Nickel aus Kochgeräten aus ferritischem und austenitischem nichtrostenden Stahl haben gezeigt, dass der Übergang von Chrom und Nickel aus dem Kochgerät in die Lebensmittel im Vergleich zur natürlichen Aufnahme dieser Elemente mit der durchschnittlichen Nahrung vernachlässigbar gering ist.
- Nichtrostender Stahl im Kontakt mit Trinkwasser erfüllt die Anforderungen an die Wasserqualität, die in der Europäischen Richtlinie 98/83/EG (Trinkwasserrichtlinie) festgelegt sind. Dies bedeutet, dass nichtrostender Stahl im Kontakt mit Trinkwasser für die menschliche Gesundheit sicher ist und kein inakzeptabler Austrag von Legierungselementen stattfindet.
- Bei geeigneter Werkstoffauswahl in Verbindung mit sachgerechter Konstruktion und Verarbeitung ist nichtrostender Stahl in pharmazeutischen Anwendungen unbedenklich für die menschliche Gesundheit.
- Im Vergleich zu anderen Werkstoffen verfügen nichtrostende Stähle über eine bessere Reinigbarkeit und erfordern geringere Konzentrationen an Desinfektionsmitteln, um den Hygieneanforderungen zu genügen. Die Reinigbarkeit von nichtrostendem Stahl ist vergleichbar mit derjenigen von Glas und bedeutend besser als diejenige von Kunststoffen und anderen gebräuchlichen metallischen Werkstoffen.

7 Literaturhinweise

- 1) EN 10088-1: Nichtrostende Stähle – Teil 1: Verzeichnis der nichtrostenden Stähle
- 2) Wallén, B.; Olsson, J.: Corrosion Resistance in Aqueous Media, in Peckner, D.; Bernstein, I.M.: Handbook of Stainless Steels, McGraw-Hill Book Company, 1977, Chapter 16
- 3) Cunat, P.-J.: Safe Stainless Steel, in Proc. Stainless Steel '99, Science and Market, 3rd European Congress, Chia Laguna, Sardinia, Italy, 6/9 June 1999, Vol. 1, pp. 191-200
- 4) Pechova, A.; Pavlata, L.: Chromium as an essential nutrient: a review, Veterinarni Medicina 52 (2007) (1) 1-18
- 5) The Essentiality of Nickel, 2007, Copyright Nickel Institute, <http://www.nickelinstitute.org>
- 6) National Academy of Sciences, Committee on Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants - Nickel. National Academy of Sciences, Washington, DC 1975
- 7) Newson, T.: Stainless Steels – Applications, Grades and Human Exposure, Paper prepared on behalf of the Eurofer Stainless Steel Producers Group (SSPG) at the request of the Danish EPA, SSPG Doc. 38
- 8) Flint, N.: A metallurgical approach to metal contact dermatitis, Contact Dermatitis 39 (1998) 213-221
- 9) Menné, T.; Brandrup, K.; Thestrup - Pedersen, K.; Veijen, N.K.; Andersen, J.R.; Yding, F.; Valeur, G.: Patch test reactivity to nickel alloys, Contact Dermatitis 16 (1987) 255-259
- 10) Liden, C.: communication referred to in Liden, C.; Menné, T.; Burrows, D.: Nickel containing alloys and platings and their ability to cause dermatitis, Brit. J. Dermatol. 134 (1996) 193-198
- 11) Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 472 af 27. juni 1989
- 12) Richtlinie 94/27/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 30. Juni 1994
- 13) Richtlinie 2004/96/EG der Europäischen Kommission vom 27. September 2004
- 14) Haudrechy, P.; Fousereau, J.; Mantout, B.; Baroux, B.: Nickel release from 304 and 316 stainless steels in synthetic sweat. Comparison with nickel and nickel plated metals. Consequences on allergic contact dermatitis, Corrosion Science 35 (1993) Nos 1-4, 329-336
- 15) Haudrechy, P.; Fousereau, J.; Mantout, B.; Baroux, B.: Nickel release from nickel-plated metals and stainless steels, Contact Dermatitis 31 (1994) 249-255
- 16) Haudrechy, P.; Mantout, B.; Frappaz, A.; Rousseau, D.; Chabeau, G.; Faure, M.; Claudy, A.: Nickel release from stainless steels, Contact Dermatitis 37 (1997) 113-117

- 17) EN 1811: 1998: Referenzprüfverfahren zur Bestimmung der Nickellässigkeit von Produkten, die in direkten und länger andauernden Kontakt mit der Haut kommen
- 18) ISO 16253: Uhrengehäuse und Zubehör – In der Gasphase aufgedampfte Beschichtungen
- 19) EN 12472: Simulierte Abrieb- und Korrosionsprüfung zum Nachweis der Nickelabgabe von mit Auflagen versehenen Gegenständen
- 20) Richtlinie 93/42/EWG des Rates vom 14. Juni 1993 über Medizinprodukte
- 21) ISO 7153-1: Chirurgische Instrumente; Metallische Werkstoffe; Teil 1: Nichtrostender Stahl
- 22) ISO 5832-1: Chirurgische Implantate – Metallische Werkstoffe – Teil 1: Nichtrostender Stahl
- 23) ISO 5832-9: Chirurgische Implantate – Metallische Werkstoffe – Teil 9: Geschmiedeter hochaufgestickter nichtrostender Stahl
- 24) Partington, E.: Stainless Steel in the Food and Beverage Industry, 1st Edition, 2006, Materials and Applications Series, Volume 7, Euro Inox 2006
- 25) Council of Europe's Policy Statements Concerning Materials and Articles Intended to Come into Contact with Foodstuffs - Policy Statement Concerning Metals and Alloys – Technical Document – Guidelines on Metals and Alloys Used as Food Contact Materials – 13.02.2002: www.coe.int/soc-sp
- 26) Arrêté du 13 janvier 1976 relatif aux matériaux et objets en acier inoxydable au contact des denrées alimentaires (journal officiel du 31 janvier 1976)
- 27) Décret No. 92-631 du 8 juillet 1992 relatif aux matériaux et objets destinés à entrer en contact avec les denrées, produits et boissons pour l'alimentation de l'homme et des animaux
- 28) NFA 36-711: Aciers hors emballage – Aciers inoxydables destinés à entrer au contact des denrées, produits et boissons pour l'alimentation de l'homme et des animaux
- 29) Decreto ministeriale 21 marzo 1973: Disciplina igienica degli imballaggi, recipienti, utensili, destinati a venire in contatto con le sostanze alimentari o con sostanze d'uso personale. Gazzetta ufficiale della Repubblica Italiana, n. 104 del 20 aprile 1973.
- 30) U.K.-standards: Specification for domestic pressure cookers BS 1746:1987 (1987-02-27); Specification stainless steel catering containers and lids BS 5312:1996 (1976-02-27); Specification stainless steel pipes and fittings for the food industry bends and tees BS 4825: part 1:1972 (1972-05-26), part 2:1973 (1973-10-05);

- Clamp type coupling BS 4825: part 3:1976 (1976-04-30); Pipes BS 4825; Specification for table cutlery BS 5577:1984 (1984-02-29)
- 31) DIN 10528: Lebensmittelhygiene – Anleitung für die Auswahl von Werkstoffen für den Kontakt mit Lebensmitteln – Allgemeine Grundsätze
- 32) NSF International Standard / American National Standard for Food Equipment- Food equipment materials, adopted April 3, 2007
- 33) Avesta Sheffield Corrosion Handbook for Stainless Steels, Avesta Sheffield AB and AB Sandvik Steel, 8th Edition, 1999, Avesta Sheffield AB, P.O. Box 16377, SE - 10327 Stockholm
- 34) Büning-Pfaue, H.; Strompen, C: Comments on the safety-in-use of stainless steel cooking pots. Investigations on the possible nickel-migration from stainless steel to food, Institute for Food Science and Food Chemistry of the University of Bonn, in Forschung für die Praxis P 246, Verlag und Vertriebsgesellschaft Düsseldorf, 1999
- 35) Vrochte, H. et al.: Untersuchungen zur Frage der Nickelfreisetzung aus Edelstahlkochtöpfen, Z. Ernährungswissenschaft 30 (1991) 181-191
- 36) Nickel pickup by food cooked in stainless steel utensils, A Nickel Development Institute Status Report, 1994, available upon request from the Nickel Institute: www.nickelinstitute.org
- 37) Flint, G.N.; Packirisamy, S.: Purity of food cooked in stainless steel utensils, Food Additives and Contaminants 14 (1997) N° 2, 115-126
- 38) Tamba, A.; Cigada, A.; Gatti, A.; Baroux, B.; Boulangé, L.; Haudrechy, P.; Orlandi, M.C.: Assessment of stainless steels' compatibility in food and health applications regarding their passivation ability, Contract N° 7210-KB/422, 340, Final Report, European Commission, Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities, 2001, Report EUR 19986 EN, Chapt. V: Cr and Ni enrichment when cooking foods in stainless steel utensils, pp. 127-140
- 39) Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch
- 40) EN 12502-4: Korrosionsschutz metallischer Werkstoffe – Hinweise zur Abschätzung der Korrosionswahrscheinlichkeit in Wasserverteilungs- und Speichersystemen – Teil 4: Einflussfaktoren für nichtrostende Stähle
- 41) DIN 50930-6: Korrosion der Metalle: Korrosion metallischer Werkstoffe im Inneren von Rohrleitungen, Behältern und Apparaten durch Wässer – Teil 6: Beeinflussung der Trinkwasserbeschaffenheit

- 42) Zertifikat Nr. 8901-2240 des Schweizerischen Vereins des Gas- und Wasserfachs (SVGW), akkreditiert nach SN EN 45011 am 11.09. 2007
- 43) EN 1672-2: Nahrungsmittelmaschinen – Allgemeine Gestaltungsleitsätze – Teil 2: Hygieneanforderungen
- 44) Hygienic Equipment Design Criteria, EHEDG Guideline Document 8, Brussels, 2004: www.ehedg.org
- 45) Pedersen, K.; Holmström, C.; Olsson, A.K.; Pedersen, A.: Statistic evaluation of the influence of species variation, culture conditions, surface wettability and fluid shear on attachment and biofilm development of marine bacteria, *Arch. Microbiol.* 145 (1986) 1-8
- 46) Ridenour, G.M.; Armbruster, E.H.: Bacterial cleanability of various types of eating surfaces, *Amer. J. Public Health* 43 (1953) 138-149
- 47) Masurovsky, E.B.; Jordan, W.K.: Studies on the relative bacterial cleanability of milk-contact surfaces, *J. Dairy Sci.* 41 (1958) 1342-1358
- 48) Masurovsky, E.B.; Jordan, W.K.: Studies on the removal of *Staphylococcus aureus* from milk-contact surfaces by ultrasonic cleaning methods, *J. Dairy Sci.* 43 (1960) 1545-1559
- 49) Harf, C.; Meyer, S.; Thomas, C.: Nettoyabilité des surfaces de matériaux à l'usage alimentaire, *Galvano-Organotraitements de Surface* 614 (1991) 259-263
- 50) Holah, J.T.; Thorpe, R.H.: Cleanability in relation to bacterial retention on unused and abraded domestic sink materials, *J. Appl. Bacteriol.* 69 (1990) 599-608
- 51) Stevens, R.A.; Holah, J.T.: The effect of wiping and spray-wash temperature on bacterial retention on abraded domestic sink surfaces, *J. Appl. Bacteriol.* 75 (1993) 91-94
- 52) Gélinas, P.; Goulet, J.: Efficacité de huit désinfectants sur trois types de surfaces contaminée par *Pseudomonas aeruginosa*, *Can. J. Microbiol.* 29 (1983) 1716-1730
- 53) Mafu, A.A.; Roy, D.; Goulet, J.; Savoie, L.; Roy, R.: Efficiency of sanitizing agents for destroying *Listeria monocytogenes* on contaminated surfaces, *J. Dairy Sci.* 73 (1990) 3428-3432
- 54) Mafu, A.A.; Roy, D.; Goulet, J.; Savoie, L.: Characterization of physicochemical forces involved in adhesion of *Listeria monocytogenes* to surfaces, *Appl. Environ. Microbiol.* 57 (1990) 1969-1973
- 55) Krysinski, E.P.; Brown, L.J.; Marchisello, T.J.: Effect of cleaners and sanitizers on *Listeria monocytogenes* attached to product contact surfaces, *J. Food Prot.* 55 (1992) 246-251

- 56) Ronner, A.B.; Wong, A.C.L.:
Biofilm Development and Sanitizer
Inactivation of *Listeria monocytogenes*
and *Salmonella typhimurium* on Stain-
less Steel and Buna-n Rubber, *Journal*
of Food Protection 56 (1993) N° 9,
750-758
- 57) Chen, C.I.; Griebe, T.; Srinivasan, R.;
Stewart, P.: Effects of various metal
substrata on accumulation of *Pseudo-*
monas aeruginosa biofilms and the ef-
ficacy of monochloramine as a biocide,
Biofouling 7 (1993) 241-251
- 58) Boulangé-Petermann, L.: Processes
of bioadhesion on stainless steel sur-
faces and cleanability: a review with
special reference to the food industry,
Biofouling 10 (1996) Nr. 4, 275-300
- 59) Tamba, A.; Cigada, A.; Gatti, A.;
Baroux, B.; Boulangé, L.; Haudrechy,
P.; Orlandi, M.C.: Assessment of stain-
less steels' compatibility in food and
health applications regarding their
passivation ability, Contract N° 7210-
KB/422, 340, Final Report, European
Commission, Luxembourg, Office for
Official Publications of the European
Communities, 2001, Report EUR
19986 EN, Chapt. VIII: Assessment of
bactericidal properties of copper on
stainless steels, pp. 171-212
- 60) Airey, P.; Verran, J.: Potential use of
copper as a hygienic surface; prob-
lems associated with cumulative soil-
ing and cleaning, *Journal of Hospital*
Infection 67 (2007) 272-278

ISBN 978-2-87997-309-8