

# Farbveränderungen bei Instrumenten und Implantaten aus dem Werkstoff Titan

## Aktueller Überblick der nationalen und internationalen Empfehlungen

J. Gauer, K. Roth

**In dem Projekt »Artificial Aging«, in dem verschiedene Metalle und Kunststoffe in 300 Aufbereitungszyklen alkalischen Reinigern (pH 11,2 und pH 12,2) und Sterilisationstemperaturen von 134 °C ausgesetzt wurden, konnten die farblichen Oberflächenveränderungen von Reintitan (Ti cp)- und Titan-Molybdän (TiMo)-Proben dokumentiert werden. Abhängig von der Art der Materialreaktion auf äußere chemische oder physikalische Einflüsse kann die Oberfläche verschiedene Farben zeigen, die auf unterschiedliche Oxidschichtdicken zurückführbar sind.**

### Ergebnisse der Studie

Die Materialproben wurden vor und nach den Aufbereitungszyklen fotografisch dokumentiert. Im Vergleich zu unbehandelten Ti cp- und TiMo-Materialproben sind bei den aufbereiteten Titanplättchen mit zunehmender Anzahl von Aufbereitungszyklen sehr starke Verfärbungen sowohl für Ti cp als auch für TiMo zu beobachten. Diese Verfärbungen treten teilweise schon nach wenigen Zyklen auf und sind nach 300 Aufbereitungen sehr extrem. Bei der Aufbereitung mit stark alkalischen Reinigern (pH 12,2) treten sogar Grenzlinien zwischen den unterschiedlichen Farbbereichen auf.

## Autoren

Jürgen Gauer, Klaus Roth  
SMP GmbH Prüfen Validieren Forschen  
Service für Medizinprodukte  
Paul-Ehrlich-Straße 40  
72076 Tübingen  
E-Mail: info@smpgmbh.com

Eine vorhandene Farbmarkierung wird dadurch vollständig verfälscht. Grenzflächenanalytische Untersuchungen des NMI haben gezeigt, dass lediglich eine Schichtdickenveränderung der bei Titan immer vorhandenen Oxidschicht diesen Effekt verursacht.

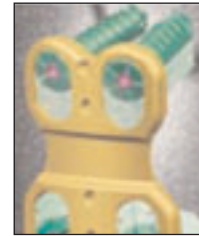
Damit kann die Frage nach der medizinischen Unbedenklichkeit beantwortet werden. Es bleibt lediglich das Problem, eine bestehende Farbkodierung durch die Verfärbung zu verlieren.

### Verwendung von Titan in der Medizin

Titan und Titanlegierungen finden einen ständig wachsenden Einsatz im medizinischen Bereich. Es sind die speziellen, sehr vorteilhaften und vielseitigen Eigenschaften der bearbeiteten Titanoberflächen, die es für den Einsatz als Implantat oder auch für chirurgische Instrumente prädestinieren. Speziell sind es die Eigenschaften der Biokompatibilität, die immunologische Abwehrreaktionen verhindert, und der Bioadhäsion, die eine sehr enge Verbindung zwischen Implantat und beispielsweise Knochensubstanz ermöglicht.

Der universelle Einsatzbereich macht Titan gegenüber Edelstählen und Aluminium attraktiv, denn Titan ist sowohl für den Fall einer erwünschten festen Anlagerung von Körperzellen an das Implantat (Gelenkimplantate) geeignet wie andererseits für Gefäßprothesen (Stents), welche die Eigenschaft besitzen müssen, die Körperzellen am Anwachsen zu hindern.<sup>1</sup>

Für spezielle Oberflächenkonstellationen bestehende, ausgesprochen hohe Bioadhäsion ist allerdings auch für Kontaminationen wie Proteine und Bakterien relevant. Daher wird ein sehr hoher Anspruch an den Aufbereitungsprozess gestellt, um diese gut anhaftenden Verschmutzungen entfernen zu können. Dieser Aufbereitungsprozess, der das



**Abb. 1 zeigt ein Implantat mit Implantatschrauben, die durch eine Farbgebung Aufschluß über die Schraubenlänge geben.**

Titan einer hohen Temperatur (134 °C) und wirksamen Reinigern (alkalisch, sauer, tensidisch) aussetzt, kann nach einigen Zyklen zu Veränderungen der Titanoberfläche führen, die sich in der Regel als Verfärbungen zeigen. Farblich markierte Instrumente, Implantate oder Implantatschrauben verlieren dadurch ihre eindeutige Identifikation (vgl. Abb.1).

Untersuchungen, die sich mit der Frage beschäftigen, wann und unter welchen Bedingungen diese Oberflächenveränderungen während der Aufbereitung (Reinigung, Desinfektion und Sterilisation) auftreten, sind von der SMP GmbH in Zusammenarbeit mit dem NMI in dem Verbundprojekt »Artificial Aging« 2004 durchgeführt worden.

Neben diesen Farbveränderungen sind aber auch Veränderungen der Oberflächenstruktur möglich, die die Biokompatibilität und Bioadhäsion beeinflussen können.

### Eigenschaften von Titan

Reines Titan ist ein silberweiß glänzendes, gut dehn- und schmiedbares Leichtmetall, das sich durch hervorragende mechanische Festigkeit auszeichnet. Technisches Titan, in Abhängigkeit von der Legierung, ist jedoch oft sehr spröde und hart, so dass es sich kaum schmieden lässt. Oberhalb von 426 °C nimmt die Festigkeit des Metalls ab und daher ist es als Werkstoff in reiner Form für höhere Temperaturen nicht geeignet. Es nimmt dann auch leicht Sauerstoff, Stick-

stoff und größere Mengen an Wasserstoff auf, so dass Sprödigkeit und Härte auch mit dem Ansteigen der Temperatur zunehmen. Titan tritt in zwei Modifikationen auf: Beim Erhitzen auf 882 °C geht die kristalline Gitterstruktur eines hexagonalen  $\alpha$ -Titan-Gitters in ein kubisches  $\beta$ -Titan-Gitter über. Diese neuen Beta-Legierungen sind besonders bioadhäsiv und ermöglichen das Anwachsen von Zellen am Implantat.

## Eigenschaften der Titanoberflächen

Oberflächen von Reintitan haben unter normalen Bedingungen eine Oxidschicht, die sich selbstbildend innerhalb einiger Millisekunden mit einer Stärke von ca. 2 bis 10 nm bei Sauerstoff- oder Luftkontakt etabliert. Diese Struktur ist eine außerordentlich resistente Schicht, die eine weitere selbständige Oxidation effektiv verhindert und daher das Material gegen Korrosion schützt. Diese Oxidschicht kann durch gezielte oder aber zufällig initiierte physikalische oder chemische Prozesse in ihrer Schichtdicke verändert werden. Finden diese Prozesse unkontrolliert statt, kann nicht von einer gleichmäßigen Veränderung der Oxidschicht ausgegangen werden. Vielmehr bilden sich unterschiedlich dicke Bereiche aus, die dann zu einer veränderten Lichtreflexion führen. Der physikalische Effekt, der diese unterschiedliche Farbgebung verursacht, ist die Interferenz durch Reflexion an dünnen Schichten; d.h. bei einem Reflektionsvorgang an diesen Schichten ist die Schichtdicke ein Maß dafür, bei welcher Wellenlänge konstruktive Interferenz bei dem reflektierten Licht auftritt (vgl. Abb. 2) – ergo: Die Schichtdicke ist für die Farbe des reflektierten Lichts direkt verantwortlich.

Ändert sich nun die Schichtdicke von einem Oberflächenbereich zum anderen, so kommt es für jeden Bereich zu einer unterschiedlichen Interferenzsituation und es entsteht die zu beobachtende Oberfläche mit unterschiedlichen Farbkombinationen.

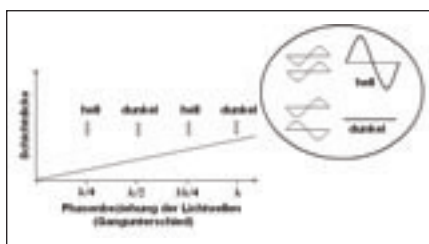


Abb. 3 zeigt den schematischen Aufbau eines XPS (X-ray photoemission spectroscopy) - Spektrometers, mit dem eine atomselektive Analyse einer Oberfläche möglich ist.

Grundsätzlich ist eine geringe Schichtdicke für eine Verfärbung in den blauen Farbbereich, eine große Schichtdicke für eine Farbgebung im violetten Farbbereich verantwortlich.

In der fotografischen Dokumentation der Titanproben aus dem »Artificial Aging«-Projekt ist an den farblich verschiedenen Bezirken auf der Oberfläche sehr deutlich erkennbar, wie sehr die Stärke der TiO<sub>2</sub>-Schicht variiert.

Eine weitere Möglichkeit der Analyse der Beschaffenheit der Oxidschicht ist die XPS-Methode (X-ray photoemission spectroscopy). Das Naturwissenschaftlich Medizinische Institut, NMI, hat die Möglichkeit, diese atomselektive Methode anzuwenden. Die Abb. 3 zeigt schematisch, wie diese Methode Daten über die Bestandteile der Schichten der Oberfläche liefert und welche Information ein Messergebnis, d.h. ein Spektrum dieser Messung, enthält.

Mit der XPS-Methode werden durch sehr kurzwellige Strahlung Elektronen aus dem kernnahen Bereich der Atome herausgelöst und energieabhängig (Bindungsenergie) detektiert. Ein solches Spektrum beinhaltet für unterschiedliche Atome je ein typisches Spektrum, vergleichbar mit einem »Fingerabdruck«, mit dem eine qualitative und quantitative Aussage über die atomare Zusammensetzung der Oberfläche getroffen werden kann. Eine typische Auswertung einer XPS – Aufnahme einer Titanoberfläche zeigt Abb. 4.

Abb. 2 zeigt die Auswirkung unterschiedlicher Schichtdicken auf die Interferenz der an der Ober- und Unterseite des Substrats reflektierten Lichtwellen. In dieser Grafik ist der Zusammenhang für monochromatisches Licht d. h. für eine Farbe, gezeigt.

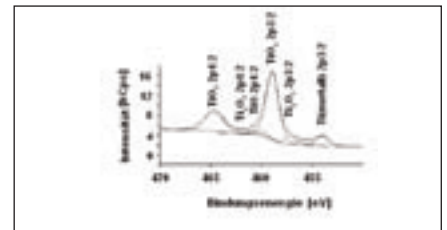


Abb. 4 zeigt schematisch eine Summe von überlagerten XPS-Spektren, die jeweils für ein Element typisch sind.

## Biokompatibilität und Bioadhäsion

Für hoch belastete Implantate (Knie- oder Hüftgelenke) sind Titanwerkstoffe die bevorzugten metallischen Biomaterialien. Die Eigenschaften der genutzten Titanlegierungen sind insbesondere Festigkeit, Korrosionsbeständigkeit, Biokompatibilität und sie sind bioadhäsiv, d.h., sie werden besonders gut vom menschlichen Körper angenommen bzw. toleriert und ermöglichen das gute Anwachsen von Gewebezellen am Implantat. Die hohe Gewebeakzeptanz des Implantats wird ausschließlich durch die nur wenige Nanometer dicke Oxidschicht verursacht.

Einer Gruppe von Wissenschaftlern der Universität des Saarlandes<sup>2</sup> ist der Nachweis gelungen, dass das Verhalten der Zellen wiederum stark von diesem Oberflächenoxid abhängt. Die physikalischen Spezifikationen sind die Rauigkeit, das Mikrogefüge, also die Topologie der Oberfläche, die Legierung und die thermomechanische Vorgeschichte<sup>3</sup>.

Da die Oxidschicht in einem weiteren pH-Bereich von ca. 2,9 bis 12,5 die Eigenschaft besitzt zu hydrolysieren, befinden sich an der Oberfläche freie OH-Gruppen. Diese dienen den menschlichen Proteinen als Anker, an die sie andocken können. So kann das Implantat mit dem menschlichen Körper verwachsen.<sup>4</sup>

Proteine wechselwirken mit einer hydrophilen Oberfläche indirekt über eine Brücke aus Wassermolekülen. Ist die Oberfläche hydrophob, können Proteine direkt an die Oberflächenatome binden.

## Reaktionen der Titanoberfläche auf Reinigungsmittel

Reinigungsmittel haben für eine effektive Wirksamkeit aggressiv wirkende chemische

Komponenten. Diese Anteile können u.a. Wasserstoffperoxid, Chlor, Phosphorsäure (als Neutralisator), Natronlauge, Kalilauge etc. sein. Beispielhaft können folgende Wechselwirkungen dieser Komponenten mit Titanoberflächen genannt werden:

- Wird  $H_2O_2$  in einem Reinigungsmittel verwendet, kommt es zu einer orange-gelblichen Verfärbung. Es bildet sich  $[Ti(O_2)]^{2+} + H_2O$ .
- Befinden sich Chloranteile im Reiniger, wird die Oberflächentopologie, speziell die Korngrenzen, verändert – mit Auswirkungen auf die Bioadhäsion.
- Phosphorsäure modifiziert ebenfalls die Oberfläche mit dem Resultat der Reduktion von Fremdelementen mit einer möglichen Auswirkung auf die Biokompatibilität und Bioadhäsion.<sup>5</sup>
- Natronlauge kann einen Apatit-Layer (Hydroxylapatit) auf der Oberfläche erzeugen, also eine Mikrostruktur, die eine Abscheidung von kalzifizierter Knochenmatrix fördert.<sup>6</sup>
- etc.

Ein weiterer Aspekt kann die Kontaminierung des  $TiO_2$ -Gitters mit Fremdatomen sein. Die Titan-Gitteratome dienen als Wirtsgitter für die Einlagerung anderer Atome. Nun ist zu überlegen, in welchem Umfang die Aufbereitung diese Einlagerung in das Wirtsgitter verursachen kann. So können Rückschlüsse auf ein geändertes Materialverhalten im Hinblick auf Biokompatibilität, Bioadhäsion, Oberflächenrauigkeit, Oberflächentopologie und auch die Farbe gezogen werden.

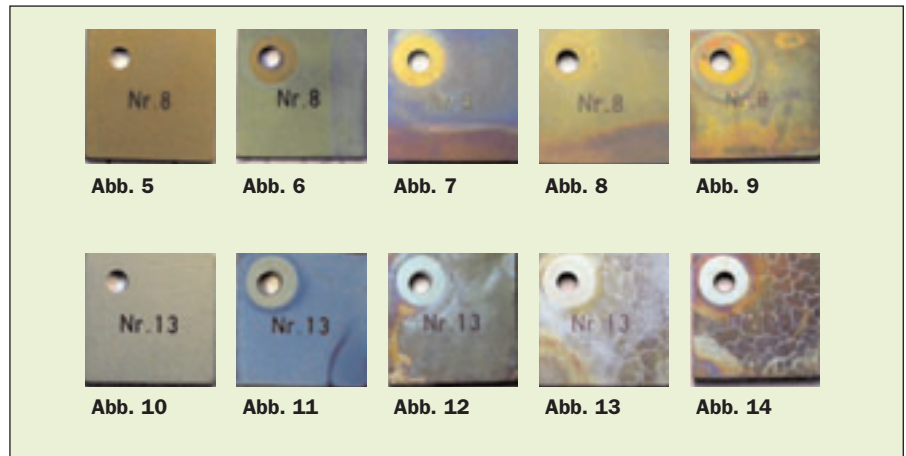
## Ergebnisse des Projektes

### »Artificial Aging«

Die Materialprobe Nr. 8 aus Reintitan und Nr. 13 aus Titanmolybdän sind vor der Aufbereitung dokumentiert worden (Abb. 5 und Abb. 10).

Zu sehen ist jeweils eine homogene Farbverteilung auf der Probe, die auf eine natürliche und gleichmäßige Oxidschicht hindeutet. Das in diesem Versuch verwendete Reinigungsmittel »A« hat einen pH-Wert von 11,2.

Nach 100 Aufbereitungszyklen ist bereits deutlich erkennbar, dass sich die Oberflächen durch die Aufbereitung verändert haben. Sowohl bei Reintitan als auch



bei Titanmolybdän ist eine Farbänderung mit einer deutlich blauen Komponente erkennbar (Abb. 6 und Abb. 11). Dieser Entwicklungstrend wird mit zunehmender Anzahl durchlaufener Aufbereitungszyklen immer deutlicher. Die Oberfläche von Reintitan ist nach 300 Zyklen bläulich mit einem schon violetten Bereich (Abb. 7), während Titanmolybdän zwar diesen Trend ebenfalls aufweist, aber zusätzlich Farbinselfen zu sehen sind. (Abb. 12)

In einer anderen Versuchsreihe wurde Reiniger »B« verwendet (pH 12,2). Abb. 8 und Abb. 13 zeigen die farblichen Oberflächenveränderungen nach 100 Aufbereitungszyklen. Der Entwicklungstrend der ersten Versuchsreihe wird mit diesem stärker alkalischen Reiniger deutlicher.

Die Abb. 13 zeigt eine Oberflächenstruktur mit deutlich sichtbaren Bezirken, die durch Linien getrennt sind. Nach insgesamt 300 Zyklen ist die beschriebene Separation weiter fortgeschritten. (Abb. 9 und Abb. 14) Besonders das Titanmolybdän zeigt wieder eine sehr deutliche Reaktion, wobei bisher noch nicht erklärt werden kann, wie es zur Bildung dieser Bezirksgrenzen kommt und welche Materialmodulation an diesen Stellen stattgefunden hat.

### Zusammenfassung:

Das Ergebnis des »Artificial Aging«-Projektes zeigt, dass eine Verfärbung von Titanoberflächen auch bei rein alkalischer Aufbereitung stattfindet. Ursache dieser Veränderungen, die bis zu 300 Zyklen dokumentiert wurden, ist eine Variation der Oxidschichtstärke. Möglicherweise aber können auch andere Ursachen für eine

Farbveränderung verantwortlich sein. Das Oxidgitter ist, wie in der Literatur beschrieben, ein gutes Wirtsgitter für Einlagerung von Metallionen. Finden diese Dotierungen statt, kann neben den Einflüssen auf das Reflexionsverhalten sowohl von Einflüssen auf die Biokompatibilität als auch aufgrund der geänderten Gitterstruktur und Oberflächentopologie von einer Modifikation der Bioadhäsion ausgegangen werden. Der wesentliche Aspekt ist, dass die Eigenschaften der Biokompatibilität und der Bioadhäsion reine Oberflächenphänomene sind und daher Änderungen an Titanoberflächen physikalischer (Rauigkeit, Furchenbildung etc.) oder chemischer (Ätzprozesse, Dotierungen etc.) Art grundsätzlich zu überprüfen sind.

### Diskussion

Vor allem Aufbereitungsprozesse mit oxidativen Zusätzen, z. B. das Oxivario Programm, sind in letzter Zeit in die Diskussion gekommen, weil sie zu farblichen Veränderungen bei Titanimplantaten führen und dadurch das Farberkennungssystem beeinträchtigen. Wie vorab gezeigt wurde, können aber auch alkalische Reinigungsprozesse ebenso zu Farbveränderungen führen und die Biokompatibilität verändern. Dazu kommen noch Erfahrungen, die wir bei Sterilisationsuntersuchungen an Titanimplantaten gemacht haben. Ließen sich Keime von Stahloberflächen ohne Probleme zurückgewinnen, so musste bei Titanimplantaten für die Rückgewinnung der Keime auf viel drastischere Methoden zurückgegriffen werden, d. h., die gute Bioadhäsion von Titan erschwerte dieses Vorgehen deutlich.

Deswegen stellt sich die Frage, ob Implantate überhaupt aufbereitet werden sollen. Die heute üblichen Trays, in denen Implantate dargereicht werden, sind nicht für eine optimale Reinigung ausgelegt. Einmal entnommene Implantate, vor allen Dingen wenn sie mit dem Patienten oder mit Blut in Kontakt kamen, sollten nicht wieder in die Trays zurückgesetzt werden, denn eine Aufbereitung darin ist schwierig.

Wie zuvor ausgeführt wurde, verbessert Natronlauge, auf der viele alkalische Reiniger basieren, das Adhäsionsverhalten von Titan, weshalb man vermuten kann, dass sich verschleppte Kontamination in der Spülflotte auf den Implantaten ablagert und nur schwer wieder zu entfernen ist.

Deshalb sollten Titanimplantate, vor allen Dingen auch zum Schutz des Patienten, nicht aufbereitet werden. Und somit wäre auch das Problem der Verfärbung der Implantate kein Problem mehr.

Um tiefere Einblicke in diese Problematik zu erhalten, ist ein Verbundprojekt geplant, an dem Hersteller von Titanim-

plantaten, Reinigungschemie und Reinigungsmaschinen teilnehmen können. Das Verbundprojekt wird wissenschaftlich betreut von Dr. Schnieder vom MITT; (Kompetenzzentrum Minimal Invasive Medizin und Technik, Tübingen/Tuttlingen). Die Untersuchungen werden durchgeführt am NMI und SMP. ■

### Literatur:

- 1 V. Biehl, Optimierung von Werkstoffen für Langzeitimplantate, Universität des Saarlandes, 2003
- 2 J. Breme, Interdisziplinäres Projekt: Optimierung von Werkstoffen für Langzeitimplantate, Universität des Saarlandes, 2003
- 3 M. Wieland, C. Sittig, M. Textor Oberflächen von Implantaten aus Titan und Titanlegierungen: Methoden zur Beschreibung chemischer und topographischer Eigenschaften, ETH Zürich 2002
- 4 B. Kasemo, J. Lausmaa J. Biomaterial and Implant Surface: A Surface Science Approach Int J Oral Maxillofac Implant 1988; 3, 247ff
- 5 J. Chen, J. Geis-Gerstoffer, Diss. 2005 Eberhard-Karls-Universität Tübingen
- 6 W. Möller, M. Maitz, FZR Forschungszentrum Roßendorf



Discher Technik GmbH · Fuhr 6 · D-42781 Haan-Gruiten  
Tel.: +49 (0) 21 04 / 2336 - 0 Fax.: +49 (0) 21 04 / 2336-99  
e-mail: info@discher-gmbh.de www.discher-gmbh.de

**DISCHER**  
TECHNIK

Hygiene - so einfach zu erreichen!