

Freisetzung volatiler Chromverbindungen aus Edelstahl und anschließende Wechselwirkung mit Produkten aus Dämmwolle

Einleitung

Dieses ECFIA-Informationsblatt enthält den aktuellen Wissensstand zur Emission volatiler Chromverbindungen (Cr) aus Edelstahl bei erhöhten Temperaturen und der anschließenden Ablagerung auf Materialien mit großer Oberfläche. Die Verwendung von Dämmmaterialien in Kontakt mit Edelstahl ist eine gängige Anwendung, und es wurden Bedenken hinsichtlich der möglichen Ablagerung von sechswertigem Chrom (Cr(VI)) geäußert. ECFIA hat in Zusammenarbeit mit der Montana State University die verfügbare Literatur überprüft und eine Reihe von Experimenten zur Ablagerung von sechswertigem Chrom durchgeführt. Die Ergebnisse werden hier zusammenfassend beschrieben.

Edelstahl und Chromfreisetzung

Die Emission volatiler Chromverbindungen aus chromoxidbildenden Edelstahlsorten bei erhöhten Temperaturen ist aufgrund der krebserregenden Wirkung von sechswertigem Chrom (Cr(VI)) besorgniserregend. In Bezug auf Edelstahl wird ein kurzer Überblick über Folgendes gegeben:

- Die Quelle von Cr-Verbindungen, einschließlich Cr(VI);
- Die reaktive Verdampfung von Cr-Verbindungen aus Edelstahlsorten; und
- Die Wechselwirkung oder Ablagerung von Cr-Verbindungen auf Glas- und Keramikmaterialien.

Dies ist nur eine allgemeine Richtlinie. Die tatsächliche Chromfreisetzungsrates hängt nicht nur von der Qualität und Verarbeitung des Edelstahls ab, sondern auch von der Temperatur und den atmosphärischen Bedingungen. Bitte wenden Sie sich bei spezifischen Fragen an den Edelstahlhersteller.

Quelle von Chromverbindungen

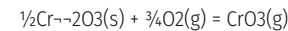
Die Quelle der Cr-Verbindungen aus korrosionsbeständigen legierten Stählen (z. B. Edelstahl) ist üblicherweise die dünne, auf Chromoxid basierende Schutzschicht auf der Oberfläche. Die Korrosionsbeständigkeit verschiedener Sorten ferritischen und austenitischen Edelstahls wird häufig durch die Zugabe hinreichender Mengen an Chrom, Nickel und anderen geringfügigen Legierungszusätzen erreicht. Die Zugabe von Chrom zu Stahl führt zur Bildung einer sehr dünnen, aber undurchlässigen Schicht aus Chromoxid auf der Oberfläche des Materials, die bei niedrigen Temperaturen als passiver Schutzfilm wirkt und eine weitere Oxidation des Materials verhindert und ihm so Korrosionsbeständigkeit verleiht [1].

Chemische Reaktionen, die zur Freisetzung von Chrom aus Edelstahl führen

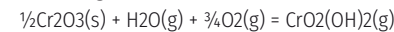
Chromflüchtigkeit oder die reaktive Verdampfung von Chrom aus chromhaltigen Oxiden, wie der passiven Schutzschicht aus Chromoxid auf der Oberfläche von Edelstahl, ist ein gut dokumentiertes Phänomen, bei dem sich sowohl unter trockenen als auch unter feuchten oxidierenden Bedingungen sechswertige Chromverbindungen bilden [2].

Die reaktive Verdampfung von Cr aus Chromoxid erfolgt in Sauerstoffatmosphären unter Bildung von $\text{CrO}_3(\text{g})$ (Gleichung 1) und nimmt in Gegenwart von Wasserdampf zu, wodurch $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$ (Gleichung 2) entsteht [3-5]. Beide Reaktionsprodukte sind sechswertige Chromverbindungen und bekannte Karzinogene.

Gleichung 1



Gleichung 2



Experimente (veröffentlicht von N. Jacobson, C. Gindorf & G. Tatar [4-6]) haben gezeigt, dass die Einwirkung erhöhter Temperaturen in einer oxidierenden Atmosphäre (mit oder ohne Feuchtigkeit) ausreicht, um die Bildung volatiler Chromverbindungen aus rostfreiem Stahl zu verursachen. Die Geschwindigkeit der Chromverflüchtigung von der Oberfläche von rostfreiem Stahl wird nachweislich von der Temperatur beeinflusst [5]. Die Temperatur, bei der die

Chromverflüchtigung einsetzt, variiert zwischen verschiedenen rostfreien Stahlsorten, liegt aber typischerweise im Bereich von 500-550°C.

Wechselwirkung oder Ablagerung von Chrom auf Glas und Keramik

Es wird davon ausgegangen, dass der Chromgehalt, der aus Edelstahl verdampft, nicht durch feuerfeste Dämmstoffe beeinflusst wird, die sich in der Nähe von oder in direktem Kontakt mit Komponenten aus Edelstahl befinden. In der veröffentlichten Literatur werden verschiedene Versuchsanordnungen beschrieben, bei denen das Kollektormaterial entweder in direktem Kontakt mit dem Edelstahl steht oder nachgeordnet und getrennt von Edelstahl, wie in Abbildung 1 dargestellt. Diese Anordnung wird auch bei der Bewertung der Ablagerung unter Verwendung einer reinen Chromoxidquelle verwendet, um die Produktion volatilen Chroms zu optimieren. Es hat sich gezeigt, dass die Menge an Chromverbindungen, die sich auf der Oberfläche eines solchen Kollektormaterials ablagert, von dessen Chemie und Oberfläche beeinflusst wird.

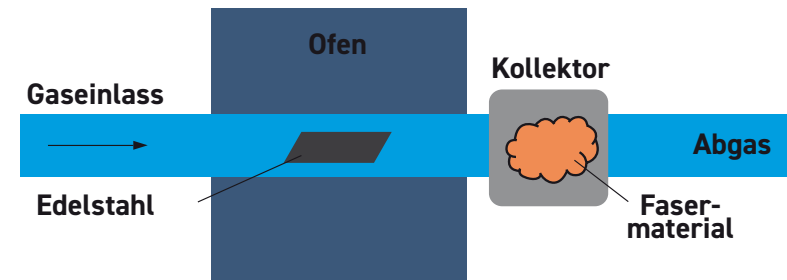


Abbildung 1 – Versuchsaufbau zur Untersuchung der Wechselwirkung von faserigen Dämmwollen mit flüchtigen Chromverbindungen, die bei hohen Temperaturen aus Edelstahl freigesetzt werden [2-5]

Abbildung 1 zeigt den Versuchsaufbau, der in den oben genannten Studien verwendet wurde. Wie in der Abbildung gezeigt, wird der Edelstahl oder das Chromoxidpulver in einem Rohröfen wärmebehandelt, ohne physischen Kontakt mit dem faserigen Kollektormaterial, das sich außerhalb des Ofens befindet, um die flüchtigen Chromverbindungen zu sammeln.

In diesen Studien wurden mehrere Fasermaterialien, darunter Quarzwolle, Aluminiumsilikatwolle (z. B. feuerfeste Keramikfaser (RCF)), Erdalkalisilikatwolle und polykristalline Wolle in einem ähnlichen Versuchsaufbau verwendet, um die Wechselwirkung von Fasermaterialien mit flüchtigen Chromverbindungen zu untersuchen, die von Edelstahl freigesetzt werden. Es stellte sich heraus, dass die Menge des gesammelten Chroms, einschließlich Cr(VI), von der Chemie und der Oberfläche des Fasermaterials beeinflusst wurde.

Weitere Arbeiten wurden mit Chromoxidpulver durchgeführt, um Behauptungen in der Industrie zu überprüfen, dass reine Silikatfasern kein Cr(VI) aus verflüchtigten Chromspezies sammeln. Die Montana State University bezog mehrere im Handel erhältliche Produkte, eines aus Europa (Dämmwolle 1), eines aus Australien (Dämmwolle 2) und eines aus ihrem allgemeinen Laborbestand für „Quarz“-Wolle.

Diese Proben wurden nachgeordnet von Chromoxidpulver bei drei Feuchtigkeitsstufen getestet: „knochentrocken“ 0 % Wasser, „normal“ 3 % Feuchtigkeit und „hoch“ 10 % Feuchtigkeit. Diese Tests zeigten eine zunehmende Cr(VI)-

Ablagerung bei steigender Feuchtigkeit; wobei Unterschiede zwischen den Isoliermaterialien darauf hindeuten, dass Chemie oder Oberfläche einen gewissen Einfluss auf die Ablagerungsraten haben. In Abbildung 2 und Tabelle 2 unten sind die Ergebnisse für normale Feuchtigkeit hervorgehoben, die bei der Analyse mittels ICP-MS und DPC visueller oder spektroskopischer Kolorimetrie die Cr(VI)-Bildung bei allen drei Proben zeigen. Es gibt auch eine sichtbare Verfärbung der Faserproben, was wiederum auf das Vorhandensein von Cr(VI)-Verbindungen hinweist.

Verfügbare Daten zu Fasern mit geringer Biopersistenz

Es liegen nur sehr begrenzte experimentelle Daten zur Wechselwirkung flüchtiger Chromverbindungen mit Fasern mit geringer Biopersistenz (LBP) vor. Wie bereits erwähnt, kann die Menge der erzeugten flüchtigen Chromverbindungen je nach Qualität und Verarbeitung des Edelstahls sowie den Wärmebehandlungsbedingungen, einschließlich Temperatur und Atmosphäre, variieren. Diese Bedingungen haben vermutlich mehr Einfluss auf die Menge des gebildeten und somit von verschiedenen Dämmmaterialien aufgenommenen volatilen Chroms als die Chemie der besagten (meist faserförmigen) Materialien.

Es gibt auch keine Hinweise in der veröffentlichten Literatur oder in durchgeführten Experimenten, dass irgendein Isoliermaterial die Bildung von sechswertigem Chrom aus Edelstahl fördert.

Tabelle 1. Informationen zu den Isolierfasern

	QUARTZ WOLLE	DÄMMWOLLE 1	DÄMMWOLLE 2
Faserdurchmesser, µm (Durchschnitt, Standardabweichung)	21.45, 14.30	9.36, 2.06	10.65, 1.29
EDX Chem. Analyse (Sauerstoffbilanz)	Si (46.3 wt%), S (0.5 wt%), und Na (0.3 wt%)	Si (46 wt%), Al (1.6 wt%), und Na (0.5 wt%)	Si (44.9 wt%), Al (1.3 wt%), und Na (0.7 wt%)

„Normale“ (~3 % H2O) gesättigte Luftbedingungen



Abbildung 2 – Fasern nach der Exposition unter „normalen“ Bedingungen: Quarzwolle (links), Dämmwolle 1 (Mitte) und Dämmwolle 2 (rechts).

Tabelle II. Vergleich von Aussehen und Cr(VI)-Gehalt unter „normalen“ Bedingungen

	QUARTZ WOLLE	DÄMMWOLLE 1	DÄMMWOLLE 2
Farbe	Hellgrün, Hellgelb, Hellbraun	Hellgrün bis Hellbraun	Hellbraun
DPC Ergebnisse	0.8 – 1.0 ppm	0.1 – 0.2 ppm	0 – 0.1 ppm
ICP-MS Ergebnisse	224 mg/kg	139 mg/kg	96 mg/kg

Diskussion und Schlussfolgerung

ECFIA hat im Namen der HTIW-Industrie eine unabhängige Bestätigung erhalten, dass die reaktive Verdampfung von Cr(VI) aus rostfreiem Stahl nicht durch das Vorhandensein von Dämmmaterialien katalysiert wird. Darüber hinaus wurde nachgewiesen, dass jedes Material mit großer Oberfläche als Sammler von Cr(VI)-Verbindungen wirken kann, wenn es sich nachgelagert von rostfreiem Stahl oder anderen Chromoxidquellen befindet, die hohen Temperaturen ausgesetzt werden. Die Menge an Cr(VI), die aus rostfreiem Stahl freigesetzt werden kann, wird von der Luftfeuchtigkeit, der Art des rostfreien Stahls und den Temperaturen beeinflusst, und seine Kondensation/Ablagerung nachgeordnet nach dem Edelstahl ist bei allen untersuchten Dämmprodukten allgegenwärtig. Die Chemie und Morphologie des Dämmmaterials kann Auswirkungen auf die Ansammlungseffizienz und die Bildung der verschiedenen Verbindungen des abgelagerten Cr(VI) haben, nicht jedoch auf die Menge an Cr(VI), die aus dem rostfreien Stahl verdampft.

Dieses Informationsblatt befasst sich mit den wissenschaftlichen Prinzipien hinter der Bildung und Ablagerung von Cr(VI) bei erhöhten Temperaturen. Es ist zu beachten, dass beim Umgang mit Edelstahl und kontaktierenden/nachgelagerten Dämmmaterialien, die korrosiven Umgebungen mit hohen Temperaturen ausgesetzt waren, entsprechende Maßnahmen und Risikobewertungen getroffen werden müssen.

Referenzen

- [1] Olsson, C.O. and Landolt, D., 2003. Passive films on stainless steels - chemistry, structure and growth. *Electrochimica acta*, 48(9), pp.1093-1104.
- [2] Tatar, G., Gannon, P., Swain, N., Mason, R., Remington, E. and Dansereau, S., 2019. Investigation of surface interactions between volatile chromium species and ceramics. *Surface and Interface Analysis*, 51(5), pp.506-515.
- [3] E. J. Opila, D. L. Myers, N. S. Jacobson, I. M. B. Nielsen, D. F. Johnson, J. K. Olminsky, and M. D. Allendorf, *Journal of Physical Chemistry*, 111, 1971-1980 (2007).
- [4] N. Jacobson, D. Myers, E. Opila, and E. Copland, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66 (2), 471-478 (2005).
- [5] C. Gindorf, L. Singheiser, and K. Hilpert, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66 (2), 384-387 (2005).
- [6] Tatar, G., Gannon, P., Swain, N., Mason, R., Remington, E. and Dansereau, S., 2018. XPS Characterization of Aluminosilicate Fibers Post Interaction with Chromium Oxyhydroxide at 100–230° C. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(10), pp.C624-C632.
- [7] Key, C., Eziashi, J., Froitzheim, J., Amendola, R., Smith, R. and Gannon, P., 2014. Methods to quantify reactive chromium vaporization from solid oxide fuel cell interconnects. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(9), pp.C373-C381.
- [8] Young, D.J. and Pint, B.A., 2006. Chromium volatilization rates from Cr2O3 scales into flowing gases containing water vapor. *Oxidation of Metals*, 66(3-4), pp.137-153.

*Note: This publication is for information only and does not
Anmerkung: Diese Veröffentlichung dient der Information und
erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. ECFIA kann für
den Gebrauch keine Haftung übernehmen. Für weitere Infor-
mationen zu diesen Themen wenden Sie sich an ECFIA (3, rue
du Colonel Moll, 75017 Paris) oder besuchen die Internetseite:
www.e cfia.eu*