

Perspektiven der Substitution für Chrom(VI) – Funktionieren die Alternativen und sind sie bezahlbar?

Informations- und Dialogveranstaltung der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Dortmund, 14.01.2019

M. Steinhausen

Für Chrom (Elementsymbol Cr) gab und gibt es zahlreiche wichtige industrielle Einsatzgebiete, sowohl als Metall als auch in Form seiner Verbindungen. Dazu gehören beispielsweise Verwendungen als Pigment, Korrosionsschutzmittel oder Legierungsbestandteil, in der Katalysatortechnik, beim Gerben von Leder, als Holzbeizmittel oder als Laborchemikalie. Eine der wichtigsten ist das funktionale und dekorative galvanische Verchromen (**Bild**). Bei dieser seit 1912 angewandten Technik erfolgt die elektrolytische Abscheidung von elementarem Chrom auf (ursprünglich nur metallischen) Werkstücken durch elektrochemische Reduktion aus Lösungen, die ionisches Chrom in der Oxidationsstufe +VI enthalten. Seit 1960 wird auch Kunststoff verchromt, muss aber in einem vorangehenden Arbeitsschritt durch Beizen (Konditionierung) erst beschichtbar gemacht werden. Dazu sind ebenfalls Cr(VI)-haltige Lösun-

gen nötig. Die entstehenden metallischen Chromoberflächen zeichnen sich durch chemische und physikalische Beständigkeit sowie eine charakteristische Farbgebung aus. Von ihnen gehen keine gesundheitlichen Gefahren aus. Leider gilt dies nicht für Cr(VI)-Verbindungen, sie sind sowohl für Mensch als auch Natur äußerst schädlich.

Cr(VI)-Verbindungen werden über den Magen-Darm-Trakt, über die Lunge und auch über die Haut gut aufgenommen. Sie sind ätzend und lösen schon in geringen Konzentrationen allergische Reaktionen aus, die schwere Hauterkrankungen zur Folge haben können (Maurerkrätze). Inhalation von Cr(VI)-haltigen Stäuben führt zu Reizungen der Atemwege bis hin zur Ausbildung von Geschwüren, besonders an der Nasenscheidewand. Chronische Belastungen verursachen Lungenkrebs. Zahlreiche epidemiologische und tierexperimentelle Studien beweisen die krebserzeugende Wirkung von Cr(VI).

Dr. rer. nat. Marco Steinhausen,

Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.

Rechtliche Situation

Aufgrund dieser Erkenntnisse erfolgte 2009 die Einstufung von Chromtrioxid gemäß CLP (Verordnung (EG)

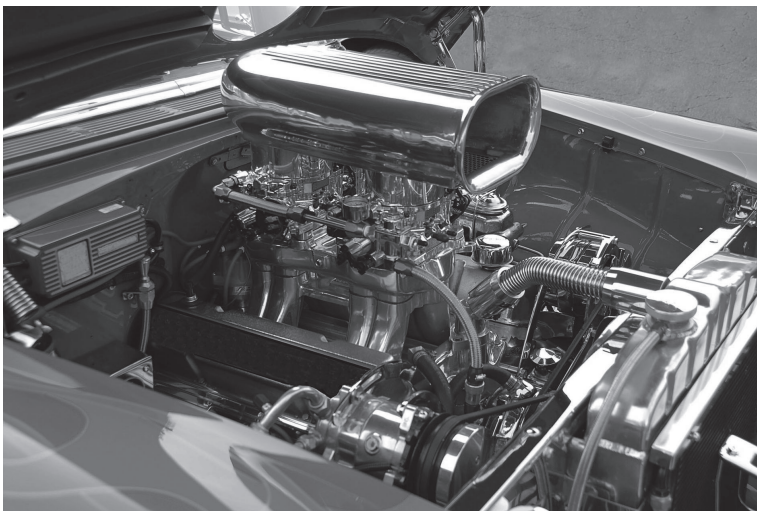


Bild. Beispiele verchromter Gegenstände.



Bilder: Pixabay

Nr. 1272/2008) als krebserzeugend (Karzinogenität, Kategorie 1A; H350) sowie mutagen (Keimzellmutagenität, Kategorie 1B; H340). Weitere Cr(VI)-Verbindungen sind ebenfalls durch Legaleinstufungen der Europäischen Union (EU) geregelt, wobei mindestens in die Kanzerogenitätskategorie 1B eingruppiert wurde. In Deutschland ist die Expositionsobergrenze an Arbeitsplätzen als Beurteilungsmaßstab von $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (TRGS 561¹⁾) festgelegt. Nach einer Risikoabschätzung des deutschen Ausschusses für Gefahrstoffe (AGS) liegt das zusätzliche Risiko, an arbeitsbedingtem Lungenkrebs zu erkranken, bei einer gleichbleibenden Exposition in dieser Höhe für jeweils acht Stunden pro Arbeitstag über 40 Jahre hinweg bei 4 : 1 000.

REACH (Verordnung (EG) Nr. 1907/2006) kennt zum Schutz von Mensch und Umwelt zwei Instrumente zur Kontrolle von unannehmbaren Risiken, die von bestimmten Stoffen ausgehen: Die *Beschränkung*, die lediglich bestimmte Verwendungen eines Stoffes regelt oder gar verbietet, sowie die *Zulassung*, bei der grundsätzlich für jegliche Verwendungen eine spezifische (zeitliche befristete) Erlaubnis durch den Anwender zu erwirken ist. Stellt ein Unternehmer einen Antrag auf Zulassung, so hat er darzulegen, dass er „die Verfügbarkeit von Alternativen und deren Risiken sowie die technische und wirtschaftliche Durchführbarkeit der Substitution“ geprüft hat (REACH Art. 55). Für all seine Verwendungen muss er einzeln nachweisen, dass die von dem betreffenden Stoff ausgehenden Gefahren beherrscht werden (mehrere Verwendungen können zu einem Zulassungsantrag zusammengefasst werden). Beide Kontrollinstrumente – Beschränkung und Zulassung – kommen für Cr(VI)-Verbindungen zur Geltung. So bestehen für Cr(VI)-Verbindungen Beschränkungen durch Anhang XVII in Form von Gehaltsobergrenzen für lösliches Chrom(VI) in der Trockenmasse von Zement (2 mg/kg) sowie in Leder (3 mg/kg). Darüber hinaus werden Cr(VI)-Verbindungen auf der Liste der zulassungspflichtigen Stoffe mit besonders besorgniserregenden Eigenschaften in Anhang XIV²⁾ (Verordnung (EU) Nr. 125/2012, Nr. 348/2013 und Nr. 895/2014) geführt. Nach Ablauf einer Übergangsfrist („Sunset Date“) ist nunmehr eine Verwendung ohne Zulassung durch die EU-Kommission verboten. Für Chromtrioxid, das vorrangig für Beschichtungen in der Galvanik eingesetzt wird, besteht seit dem 21.09.2017 die Zulassungspflicht. Aktuell (Stand 25.02.2019) liegen 211 – teilweise genehmigte – Anträge für Verwendungen (aus 131 Zulassungsanträgen) für verschiedene Stoffe aus Anhang XIV vor, 128 betreffen Cr(VI)-Verbindungen, 31 davon wurden für Verchromungen von Metallen oder Kunststoffen gestellt. Darüber hinaus läuft die Konsultationsphase für weitere acht Verwendungen von Chromtrioxid (aus vier Zulassungsanträgen).

In Deutschland existieren nach Daten des Umweltbundesamtes mehr als 2 000 galvanotechnische Betriebe, Zulieferer und Dienstleistungsunternehmen mit ca. 100 000 Beschäftigten und einem Jahresumsatz von ca. 5 bis 6 Mrd. €, die mittel- und unmittelbar von dem Verwendungsverbot für Cr(VI) betroffen sind. Daher ist es nicht verwunderlich, dass mehr als 200 Personen – überwiegend Vertreter von kleinen und mittleren Unternehmen (KMU) – das Angebot einer Informations- und Dialogveranstaltung der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA) annahmen, um sich über Alternativen und neue Entwicklungen in den Bereichen Hart-, Funktional- und

Dekorativverchromung zu informieren. Die Veranstaltung war in drei Themenblöcke gegliedert.

Rahmenbedingungen der Substitution

Substitution ist ein Prozess, der sich in erster Linie an der zu erbringenden Funktion orientiert. Im Mittelpunkt der Anstrengungen sollten dabei nicht verwandte chemische Stoffe stehen, die möglicherweise ähnliche toxikologische Eigenschaften aufweisen und zukünftig in den Fokus der Regulierung geraten könnten. Um Anwender bei der Wahl des Substituts vor bösen Überraschungen zu schützen, bietet die ECHA „vorwiegend in englischer Sprache, mit dem „Public Activities Coordination Tool“ ein Instrument, das alle geplanten und laufenden Aktivitäten unter REACH und CLP stoffspezifisch und auf dem neuesten Stand listet³⁾. Weiterhin unterstützt die ECHA Substitutionsvorhaben über ihren Internetauftritt mit verschiedenen Angeboten⁴⁾, um die Bildung von Kooperations-Netzwerken zu fördern, Kontaktinformationen zu Einrichtungen und Programmen für finanzielle und technische Unterstützung bereitzustellen oder vielfältige Informationen zu chemischen Stoffen⁵⁾ zu liefern (Markus Berges, ECHA). Als ersten Anlaufpunkt für Unternehmen, aber auch Behörden, Hochschulen und andere fachlich Interessierte, die sich mit Fragen der Substitution auseinandersetzen, versteht sich das Portal Subsport⁶⁾. Dabei handelt es sich um eine „mehrsprachige Plattform für den Informationsaustausch über alternative Stoffe und Technologien sowie Instrumente und Leitlinien für die Bewertung von Stoffen und das Substitutionsmanagement“. Das aus einem EU-Projekt hervorgegangene Portal wurde von der BAuA übernommen und soll in Kürze eine umfassende Aktualisierung erfahren. Informationsangebote rund um die Substitution im internationalen Kontext, also über den EU-Rahmen hinaus, werden von der Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (OECD) zur Verfügung gestellt⁷⁾. Dort finden sich neben anderen Inhalten auch Übersichten wichtiger Regulationen, sortiert nach geografischen Geltungsbereichen, oder auch Fallbeispiele zu umgesetzten Substitutionsprozessen. Zur Identifikation kritischer Stoffeigenschaften lohnt sich nicht nur eine Recherche auf den Seiten der ECHA (siehe oben), sondern auch in Datenbanken wie eChem Portal, und den deutschsprachigen Datenbanken GESTIS oder IGS-Public (Eva Lechtenberg-Auffahrt, BAuA).

Soll nun ein Substitutionsvorhaben konkret umgesetzt werden, kann es insbesondere für KMU schwierig sein, alternative Verfahren allein zu entwickeln und zu finanzieren. An diesem Problem setzen zahlreiche Fördermöglichkeiten des Bundes an, für die ein kostenloses Beratungsangebot besteht⁸⁾. Auch wenn derzeit keine Maßnahme speziell auf Substitutionsvorhaben ausgerichtet ist, so stehen doch viele unterschiedliche – auch für galvanische Prozesse anwend-

¹⁾ www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/TRGS.html

²⁾ <https://echa.europa.eu/de/authorisation-list>

³⁾ www.echa.europa.eu/pact

⁴⁾ <https://echa.europa.eu/de/substitution-to-safer-chemicals>

⁵⁾ <https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals>

⁶⁾ www.subsport.eu

⁷⁾ www.oecd-saatoobox.org

⁸⁾ www.foerderinfo.bund.de

bare – Angebote zur Auswahl (*Christian Stolper*, Förderberatung „Forschung und Innovation“ des Bundes).

Stoffliche Alternativen

Im zweiten Themenblock wurden zwei elektrochemische Verfahren vorgestellt, bei denen das gesundheitlich weniger bedenkliche Cr(III) als stoffliche Alternative zu Cr(VI) zum Einsatz kommt. Beim Hartverchromen von Werkstücken gelingt dies durch den Zusatz eines patentierten Additivs zum Elektrolyseprozess. Im Anschluss ist im Vergleich zu den herkömmlichen Verfahren ein Tempersschritt bei 700 °C notwendig, was zu Einschränkungen bei der Wahl der zu beschichtenden Materialien führt. Es resultieren nach Angaben des Entwicklers extrem harte und resistente Schichten (*Osmo Jauhkola*, Savroc Oy Finland). Ein weiterer Beitrag behandelte die Anwendbarkeit von Cr(III) bei der Dekorverchromung im Automobilbereich. Als Beispiel diente einer der wenigen Anbieter, der – schon seit 2012 – Kunststoffgalvaniken in Serie anbietet. Insgesamt wird der Prozess so beschrieben, dass die abgeschiedenen Oberflächen im Hinblick sowohl auf die Optik als auch auf die Korrosionsbeständigkeit die Anforderungen erfüllen. Allerdings kann in diesem Prozess nicht vollständig auf Cr(VI) verzichtet werden: für den Arbeitsschritt des Beizens existiert derzeit noch keine serienreife stoffliche Alternative. Außerdem sind die Investitionskosten hoch und es ist ein höherer technischer und personeller Aufwand nötig (*Andreas Schütte*, Fa. HSO Herbert Schmidt).

Alternative Technologien

Zwei nicht-galvanische (physikalische) Technologien zur Oberflächenbehandlung waren Schwerpunkt des dritten Themenblocks (andere alternative Methoden wie beispielsweise Physical Vapour Deposition – PVD und Chemical Vapour Deposition – CVD wurden nur am Rande erwähnt). Puls Plasma Diffusion (PPD) ist ein Verfahren, bei dem im Vakuum Plasmen aus Stickstoff und Wasserstoff erzeugt und durch eine elektrische Spannung in Richtung der zu härtenden Eisen-/Stahl-Werkstücke beschleunigt werden. Es bilden sich Eisennitride, die der Oberfläche eine hohe Verschleiß- und Kratzfestigkeit verleihen. Beispielsweise zeichnen sich derart behandelte Werkzeuge für Karosserieteile durch deutlich erhöhte Standzeiten aus – im Vergleich zu solchen, die herkömmlich hartverchromt wurden (*Uwe Horschig*, Fa. Oerlikon Balzers Coating Germany). Bei einem anderen Beschichtungsverfahren, dem Laserauftragschweißen (Laser Metal Deposition – LMD), wird mithilfe des Lasers das zu beschichtende Werkstück oberflächlich aufgeschmolzen und gleichzeitig das aufzutragende Material pulverförmig in einem inerten Gasstrom dem Wirkungsbereich des Lasers zugeführt. Dadurch verbindet sich das Metall des Werkstückes mit dem zugeführten Material zu einer Beschichtung. Als Oberflächenauftrag eignen sich nicht nur Metalle, sondern auch keramische Stoffe. Mit einer Variante des Verfahrens, dem extremen Hochgeschwindigkeits-Laserauftragschweißen (EHLA), können deutlich höhere Vorschubgeschwindigkeiten und Abscheideraten erreicht werden. Anwendungsfelder finden sich beispielsweise in der Druck- und Autoindustrie oder im Maschinenbau (*Antonio Candel-Ruiz*, Fa. Trumpf).

Impulsvorträge

Den Abschluss der Veranstaltung bildeten zwei Impulsvorträge zum gegenwärtigen Stand der Verwendung von alternativen Verfahren zur Substitution von Cr(VI) bei der Oberflächenbeschichtung. So ist die Erzeugung von verchromten Oberflächen mit Cr(III) vereinzelt in der Praxis umgesetzt. Für Kunststoffoberflächen bleibt Cr(VI) bei dem Arbeitsschritt der Konditionierung nach Auffassung der anwesenden Fachleute bisher jedoch alternativlos. Es ist außerdem zu beachten, dass die alternativ erzeugten Schichten nicht exakt identische Eigenschaften aufweisen. Zu Problemen kann es auch mit Farbabweichungen kommen, die insbesondere in der Automobilbranche nicht toleriert werden. Prozesse mit Cr(VI) sind in dieser Beziehung robust. Dass die Schichtdicke von Hartchromschichten, die aus Cr(III) oder mittels PVD hergestellt werden, limitiert sein kann, stellt ein weiteres Defizit der alternativen Methoden dar. Aber selbst wenn eine Umstellung der Produktion technisch und finanziell realisierbar erscheint, könnten bestehende Lieferverpflichtungen (in der Automobilbranche von bis zu 20 Jahren) für Produkte mit herkömmlicher Beschichtung diese Umstellung verzögern. Langfristig könnten durch die Entwicklung alternativer Werkstoffe verchromte Oberflächen ersetzt werden (*Carsten Brockmann*, Fachverband Galvanisierte Kunststoffe; *Uwe Dietrich*, Fa. Aloys F. Dornbracht, Verband Deutscher Maschinen- und Anlagenbauer).

Resümee

Festzuhalten bleibt, dass für einzelne Anwendungen die Substitution von Cr(VI) bereits gelungen ist und für weitere folgen wird. Über allem stehen zwangsläufig die Kosten eines Prozesses, die insbesondere für die physikalischen Methoden sehr hoch sind. So scheint der Einsatz von Cr(VI) bei der Oberflächenbeschichtung solange seine Berechtigung zu behalten, bis technisch (und auch wirtschaftlich) tragfähige Alternativen für alle Anforderungen verfügbar sind. Mehrere Unternehmen konnten schon erfolgreich einen Antrag auf Zulassung bei der ECHA stellen, die Erteilung weiterer Zulassungen ist wahrscheinlich. Eine Voraussetzung für die Erteilung einer Zulassung ist der Nachweis, dass die von der Verwendung ausgehenden Risiken beherrscht werden. Darüber hinaus ist in Deutschland die Einhaltung des Beurteilungsmaßstabs von 1 µg/m⁵ (TRGS 561) geboten. Unter den Vortragenden herrschte jedenfalls Einigkeit, dass Galvaniken mit aktuellem Stand der Technik diese Voraussetzungen erfüllen und dass eine Verlagerung der Produktionen in Nicht-EU-Staaten mit niedrigem Arbeitsschutzniveau die schlechteste Alternative darstellt.

Danksagung

Dr. Eva Lechtenberg-Auffarth und Dr. Michaela Clever (BAuA) danken wir für ihre Anregungen und Ergänzungen zum Manuskript.