Invloed van alkalisch en/of aardalkalihoudend metaal bevattende isolatiematerialen op de passieve laag van chroomhoudende ruwmetaaldelen bij oppervlaktetemperaturen tot 600°C

door Markus Sommer

3 september 2024

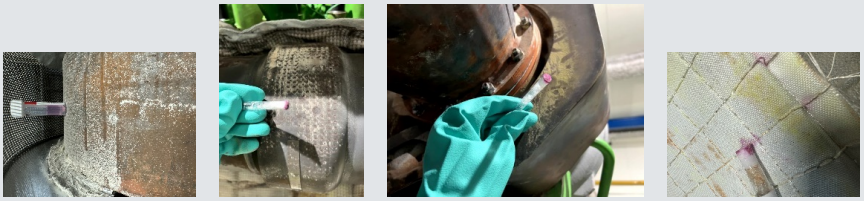
Versie 1.1 · november 2026

1. Inleiding:

Deze studie onderzoekt de chemische processen die plaatsvinden op het oppervlak van een thermisch geïsoleerd heet onderdeel van roestvrij staal gemaakt van materiaal 1.4301 wanneer het onderdeel is blootgesteld aan temperaturen tot 600°C. Het vrijkomen van gasvormige chroomverbindingen, die kunnen leiden tot de vorming van chroom(VI)oxide (CrO3), wordt bij deze temperaturen niet verwacht, maar bij de ontmanteling van de centrales werden gelige afzettingen gedetecteerd.

Deze afzettingen zijn geïdentificeerd als kankerverwekkende en milieuschadelijke chromaten en geven door hun verkleuring aan dat ze zijn gevormd door reacties met alkali- en/of aardalkalimetalen:

Fig. 1-4: Chromaatafzettingen tussen het hete metaaldeel en de thermische isolatie<11>



Als literatuurstudie, gekoppeld aan praktijkervaring, wordt onderzocht welke reacties en interacties optreden wanneer isolatiematerialen die voornamelijk bestaan uit een SiO2-Al2O3-complex en alkali en/of aardalkalioxiden zoals calciumoxide (CaO) en/of natriumoxide (Na2O) bevatten en deze resultaten vergelijkt met analyses of de isolatiematerialen alkali- en/of aardalkalimetaaloxidevrije producten zijn.

Het doel is om de mogelijke effecten van deze interacties op de passieve laag van chroomhoudende metalen hete onderdelen te evalueren en de omstandigheden te identificeren waaronder dergelijke reacties significant worden, wat leidt tot wettelijk voorgeschreven maatregelen op het gebied van gezondheid en veiligheid op het werk en milieubescherming.

Ten slotte worden meetresultaten en praktijkervaring geanalyseerd en vergeleken met de bepalingen van EU-verordening 2004/37, wat leidt tot de conclusie dat aan de minimaliseringseis alleen kan worden voldaan als eerdere isolatiesystemen (met alkali en/of aardalkalimetaaloxiden) worden vervangen door alkali- en aardmetaalvrije systemen.

2. Materialen en voorwaarden

1. Hete onderdelen van roestvrij staal:

De onderzochte hete delen van roestvrij staal bestaan uit het materiaal 1.4301, waarvan de chemische samenstelling doorgaans ongeveer 17-19% chroom (Cr), 8-10% nikkel (Ni), tot 2% mangaan (Mn) en het resterende ijzergehalte (Fe) omvat. Dit roestvrij staal wordt vaak gebruikt vanwege de goede corrosiebestendigheid en mechanische eigenschappen bij verhoogde temperaturen. De studie kan ook worden toegepast op andere roestvaste staalsoorten met een hoger chroomgehalte.

Voorbeelden van dergelijke materialen met een chroomgehalte van ten minste >5% en geschikt zijn voor continue temperaturen tot 500/600°C zijn:

Materiaal 1.4404 (AISI 316L): Bevat ongeveer 16,5-18,5% chroom en 10-13% nikkel en 2-2,5% molybdeen (Mo), waardoor het een verbeterde corrosiebestendigheid heeft.

Materiaal 1.4571 (AISI 316Ti): Bevat ongeveer 16,5-18,5% chroom, 10,5-13,5% nikkel en tot 2,5% molybdeen en

titanium (Ti) voor stabilisatie.

Materiaal 1.4541 (AISI 321): Bevat ongeveer 17-19% chroom, 9-12% nikkel en wordt ook gestabiliseerd door titanium (Ti).

Materiaal 1.4845 (AISI 310S): Bevat ongeveer 24-26% chroom en 19-22% nikkel en wordt specifiek gebruikt voor toepassingen bij hoge temperaturen.

Bovenstaande materialen zijn met name geschikt voor toepassingen waar hoge temperaturen en corrosiebestendigheid van cruciaal belang zijn.

De lage niveaus van mangaan en molybdeen voorkomen echter niet de basisaantasting die kan worden veroorzaakt door stoffen zoals calciumhydroxide ($Ca(OH)_2$) of natriumhydroxide (NaOH).

Hoewel mangaan en molybdeen de algehele corrosiebestendigheid verbeteren, bieden ze geen specifieke bescherming tegen de hierboven beschreven chemische reacties, die de passieve laag kunnen destabiliseren.

2.2 Isolatiematerialen:

2.2.1 E-glas producten:

Met name E-glasproducten zoals isolerende glasweefsels en isolerende glasvezelnaaldmatten, die naast het beschreven SiO_2-$Al_2O_2O_3$-complex ongeveer 15% calciumoxide (CaO) bevatten, worden onderzocht.

Deze materialen worden vaak gebruikt om thermische isolatie te bieden in omgevingen met hoge temperaturen.

In sommige gevallen is het glasweefsel aan de contactzijde extra voorzien van een silicacoating die de draagbaarheid verbetert, zelfs als deze coatings niet volledig blijven bestaan bij de hoge bedrijfstemperaturen als gevolg van slijtage en veroudering.

Het is in lijn met de huidige praktijk dat de weefsels in de schering en inslag extra worden gedraaid met een roestvrijstalen draadkern, die meestal bestaat uit het materiaal 1.4301 of 1.4571, en/of dat de E-glasweefsels warmzijdig zijn versterkt met een extra, zogenaamd gebreid gaas, ook hier zijn de materialen 1.4301 of 1.4571 gebruikelijk op de markt. Het gebreide gaas wordt vaak op of verbonden met de E-glass stof.

Zowel in het geval van roestvrijstalen draadversterking als het gebruik van gebreide draad wordt dus een combinatie van roestvrij staal en isolerende stof geleverd, zelfs als hete delen die geen chroom bevatten, worden geïsoleerd met E-glasproducten.

2.2.2 Producten van minerale wol:

Producten van minerale wol die bestaan uit een vergelijkbaar SiO2-Al2O3-complex als E-glasisolatie, maar niet alleen calciumoxide bevatten, maar ook ongeveer 18% van de massa CaO, Na2O en andere alkali- of aardalkalimetaaloxiden. Dit hogere aandeel oxiden is het gevolg van het gebruik van "natronkalkglas", dat afkomstig is van de recycling van afvalglas en wordt gebruikt bij de productie van vezels.

2.2.3 Calciumsilicaat Producten:

"Calciumsilicaatproducten" bestaan uit een SiO2-Al2O3-complex, zoals E-glas of thermische isolatie van minerale wol, maar bevatten een bijzonder hoog massagehalte van meer dan 40% calciumoxide

(CaO).

Deze producten staan in de industrie bekend als "**superwool**" of "**biologische wol**". In de maritieme sector is de term "**Firemaster**" ingeburgerd, omdat deze materialen vanwege hun hoge brandwerendheid vaak worden gebruikt in de brandbeveiliging.

2.2.4 Isolatiematerialen zonder alkali en/of aardalkalimetaaloxiden:

Daarnaast wordt het effect van isolatiematerialen op hete delen van RVS bestaande uit een SiO2-Al2O3 complex onderzocht, maar **Bevat geen alkalische en/of aardalkalimetaaloxiden**. Deze materialen zijn bijzonder stabiel en worden bestudeerd om te begrijpen hoe hun inertie het gedrag van de passieve laag bij hoge temperaturen positief beïnvloedt en de vorming van chroom(VI)-verbindingen voorkomt.

2.3 Werkende temperaturen:

500 tot 600°C onder normale atmosferische omstandigheden in termen van zuurstofgehalte en vochtigheid.

3. Mechanismen van afgifte en reactie van chroom

1. Gebruik van vloeimiddelen in isolatievezelproducten

3.1.1 CaO (calciumoxide) als flux

Verlaging van de smelttemperatuur:

CaO wordt veel gebruikt bij de productie van glasvezels, vooral in E-glasproducten, als vloeimiddel om de smelttemperatuur van het glas te verlagen.

Dit vergemakkelijkt de verwerking en vormgeving van de glasvezels.

Chemische reactiviteit:

Hoewel CaO als vloeimiddel de productie van de vezels efficiënter maakt, verhoogt het ook de chemische reactiviteit, vooral bij hoge temperaturen of in vochtige omgevingen waar het wordt omgezet in calciumhydroxide ($Ca(OH)_2$).

De basiseigenschappen van CaO, en $Ca(OH)_2$ in het bijzonder, zijn sterk en dragen bij aan de destabilisatie van de passieve laag, wat kan leiden tot de vorming van calciumchromaat (CaCrO4) wanneer het interageert met vrijgekomen chroom(III).

3.1.2 Na2O (natriumoxide) als flux

Gebruik in minerale wol:

Na2O wordt ook gebruikt als vloeimiddel bij de productie van glasvezels, vooral voor minerale wol.

Het verlaagt de smelttemperatuur en vergemakkelijkt de vezelvorming, maar heeft een hoge chemische reactiviteit, vooral in vochtige omgevingen.

Alkalische omgevingen:

Na2O draagt bij aan de vorming van een zeer sterk alkalisch milieu dat de reactiviteit van chroom(III) kan verhogen en kan leiden tot de vorming van natriumchromaat (Na2CrO4) wanneer het interageert met

vrijgekomen chroom(III).

2. **Afgifte van chroomverbindingen - Chroom(VI) en chroom(III): -**

Zeldzame afgifte van gasvormig chroom(VI

): Het vrijkomen van gasvormig chroom(VI)oxide (CrO3) is onder normale omstandigheden relatief zeldzaam. CrO3 wordt alleen geproduceerd onder sterk oxiderende omstandigheden en hoge temperaturen.

Zelfs bij temperaturen van 500 tot 600 °C is de omzetting van chroom(III) in chroom(VI) in de gasfase een zeldzaam proces.

Frequentere afgifte van chroom(III):

Het vrijkomen van chroom(III) is waarschijnlijker, vooral als de passieve laag (chroom(III)oxide) is beschadigd door mechanische slijtage of chemische aantasting.

Chroom(III) blijft meestal in vaste of opgeloste vorm en komt niet in de gasfase, maar kan het startpunt zijn voor chemische reacties die leiden tot de vorming van chromaten.

3. **Reactie van CrO3 en chroom(III) met isolatiematerialen - Met mat die calcium en/of natriumoxide bevat -**

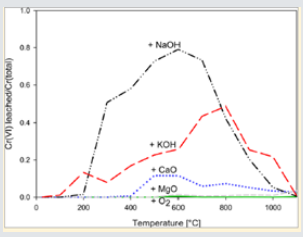
Reactie met CaO/$Ca(OH)_2$:

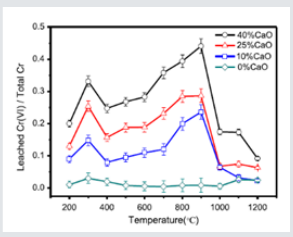
Als CrO3 toch vrijkomt, kan het vrijkomen in een alkalische omgeving veroorzaakt door CaO of $Ca(OH)_2$ reageert op calciumchromaat (CaCrO4) in plaats van te vervluchtigen.
Deze reactie wordt versneld door de hoge reactiviteit van $Ca(OH)_2$ Begunstigd. Hetzelfde geldt voor Na2O of $Na2(OH)_2$ en de resulterende vorming van natriumchromaat (Na2CrO4)

Chroom(III) en CaO of $Ca(OH)_2$/Na2O of $Na2(OH)_2$:

Het is veel waarschijnlijker dat vrijgekomen chroom(III) in aanwezigheid van $Ca(OH)_2$ en/of $Na2(OH)_2$ wordt geoxideerd tot zeswaardig chroom, d.w.z. omgezet in calciumchromaat en/of natriumchromaat.

Fig. 5: Percentage uitloging Cr(III) als Cr(VI)<2> Fig.6: Cr(VI) uitlogingscurve<3>





4. **Met calciumoxidevrije mat: Inertie van SiO_2 en Al_2O_3:**



In een calciumoxidevrije mat zouden zowel gasvormige chroomverbindingen zoals CrO_3 als chroom(III) geen significante chemische reacties ondergaan.
SiO_2 en Al_2O_3 zijn zeer stabiel en reageren niet.Fig. 7: Geen chromaatvorming na 10.000 bedrijfsuren <11>

Barrière-effect en filtereffect:

De isolatiemat kan dienen als een fysieke barrière of filter die de verspreiding van gasvormig CrO_3 vertraagt of vermindert. CrO_3 reageert niet met SiO_2 of Al_2O_3, maar deze materialen kunnen door hun fysische structuur de diffusie van CrO_3 belemmeren en zo de concentratie ervan op het buisoppervlak verminderen.

5. **Opmerking over de veronderstelde inertie van de glaskern:**

Er wordt vaak beweerd dat de calciumoxiden in E-glas en minerale wol niet kunnen oplossen uit de matrix vanwege de inertie van de glaskern, omdat ze theoretisch niet kunnen worden losgemaakt van de massieve glasstructuur. Deze veronderstelling leidt tot de overtuiging dat het vrijkomen van calcium- of natriumionen onder normale omstandigheden niet mogelijk is.

Dergelijke aannames hebben echter vooral betrekking op massieve glazen.

Bij de productie van glas- of minerale wolvezels ontstaan echter vezels en filamenten met een gemiddelde diameter van 6-10 micrometer.

Deze continue vezels zijn gedraaid en geweven, maar worden blootgesteld aan mechanische spanningen zoals trillingen en temperatuurschommelingen, vooral in het geval van industriële isolatie.

Daarnaast kunnen invloeden van buitenaf of het opstarten en stilleggen van de systemen leiden tot condensatie, wat ook het vrijkomen van ionen kan bevorderen.

3.6 Mogelijke diffusie van calciumionen door silicacoating:

Ondanks de beschermende eigenschappen van de silicacoatings van stoffen die in de inleiding worden genoemd, kunnen calciumionen er onder bepaalde omstandigheden in slagen om door de coating te diffunderen. De poreusheid, dikte en ook eventuele defecten in de silicacoating kunnen dienen als routes voor ionenmigratie, maar vooral in vochtige of ionische omgevingen.

De aantrekkingskracht van calciumionen op negatief geladen gebieden, zoals de passieve roestvrijstalen laag, kan dit diffusieproces verder bevorderen.

1. **Vermelding van een gesloten systeemstudie en differentiatie van open systemen:**

In een studie die vaak wordt aangehaald door isolatiefabrikanten en isolatiebedrijven (Tatar, B., et al. (2018) <1>) is onderzocht of gasvormige chroomverbindingen zoals chroomhydroxide onder bepaalde omstandigheden kunnen vrijkomen bij het verhitten van RVS en vervolgens een zeswaardige chroomstatus kunnen bereiken. In dit experiment werd roestvrij staal gedurende vele uren verdampt met water van 700°C in een

gesloten systeem om de noodzakelijke voorwaarden te creëren voor het vrijkomen van gasvormige chroomverbindingen.

Deze studie toont aan dat het technisch mogelijk is om kleine hoeveelheden niet-gespecificeerde chroom(VI)-verbindingen te produceren die zich kunnen nestelen op isolatiematerialen, maar dat het vrijkomen van deze gasvormige chroomverbindingen in dit specifieke scenario alleen mogelijk was omdat het gesloten reactiesysteem verschillende cruciale factoren combineerde:

de verhoogde druk als gevolg van externe waterverdamping,
de hoge temperatuur
en de ingesloten atmosfeer, die het oxidatiepotentieel van de omgeving maximaliseerde.

Deze extreme omstandigheden zorgden ervoor dat de normaal stabiele passieve chroom(III)oxide-laag chroom(VI)oxide (CrO_3) vormde, die vervolgens overging in de gasfase en neersloeg op de isolatiematerialen.

Dit scenario komt echter niet overeen met de normale externe omstandigheden die heersen in open systemen.

In een open systeem zijn de drukken en temperaturen doorgaans lager en is de atmosferische zuurstofconcentratie aanzienlijk lager, waardoor de kans op oxidatie wordt verkleind.

Bovendien zou de resulterende waterdamp in een open systeem in de omgeving ontsnappen in plaats van zich op te hopen in een gesloten ruimte om tot intensere reacties te leiden.

In de industrie worden hete onderdelen die chroom bevatten meestal gecoat met een isolatiemateriaal. Hoewel de verdamping van condensatie, die zich tussen roestvrijstalen oppervlakken en het isolatiesysteem kan bevinden, niet kan worden uitgesloten, zijn de kleine hoeveelheden water niet voldoende om de continue waterverdamping weer te geven die wordt veroorzaakt in de Tataarse studie, die ook een roestvrijstalen oppervlak onderzoekt dat niet bedekt is met een isolatielaag.

Vooral in het geval van isolatiematerialen die calciumoxide en/of natriumoxide in hogere massaverhoudingen bevatten, wordt het vocht eerder door het isolatiemateriaal opgenomen, aangezien zowel calciumoxide als natriumoxide hygroscopische stoffen zijn die chemisch reageren met water (reactiviteit met water).

Calciumoxide, ook wel gebrande kalk genoemd, is zeer reactief met water en vormt calciumhydroxide, ook wel gebluste kalk genoemd, ongeacht de temperatuur.

Dit proces wordt hydratatie genoemd en is exotherm, wat betekent dat er warmte vrijkomt.

Natriumoxide reageert ook heel gemakkelijk met water, waardoor natriumhydroxide ontstaat, een zeer sterke base die sterk water aantrekt, bekend als bijtende soda.

Het hygroscopische natriumhydroxide kan water uit de lucht opnemen.

Daarom is het vrijkomen van latere gasvormige chroom(VI)-verbindingen, die slechts in geringe mate werden waargenomen in het onderzoek naar het gesloten systeem, uiterst onwaarschijnlijk onder de normale omstandigheden van een thermisch geïsoleerd open systeem en dus in de praktijk in het geval van thermische isolatie van chroomhoudende hete delen.

1. **Effecten op corrosie onder isolatie (CUI):**

1. Invloed van CaO en Na_2O op CUI -

alkalische condities en passieve laagdestabilisatie:

In een isolatiemat die CaO en/of Na_2O bevat, kunnen sterk alkalische omgevingen ontstaan in aanwezigheid van vocht, omdat CaO wordt omgezet in $Ca(OH)_2$ en Na_2O in NaOH. Deze basisstoffen kunnen de beschermende chroomoxidelaag van roestvrij staal destabiliseren.

Bevordering van corrosie:

Zodra de passieve laag is beschadigd, wordt het roestvrij staal eronder vatbaarder voor corrosie. In aanwezigheid van vocht, dat als elektrolyt werkt, kan dit leiden tot verhoogde lokale corrosie, waaronder putcorrosie en interkristallijne corrosie. Deze mechanismen dragen in belangrijke mate bij aan corrosie onder isolatie (CUI).

Chromaatvorming en CUI:

De sterk alkalische omstandigheden bevorderen ook de oxidatie van vrijgekomen chroom(III) tot chroom(VI), wat resulteert in de vorming van chromaten zoals calciumchromaat ($CaCrO_4$) en natriumchromaat (Na_2CrO_4). Deze chromaten zijn niet alleen bijtend, maar ook schadelijk voor het milieu en giftig.

Waterdampaanval op CaO- en Na2O-bevattende materialen:

Wanneer er condens is gevormd tussen het roestvrijstalen hete deel en de isolatie en het roestvrijstalen hete deel wordt verwarmd, wordt er waterdamp geproduceerd. Deze waterdamp kan, in contact met isolatiematerialen die calcium en/of natriumoxide bevatten, zoals E-glas, minerale wol en calciumsilicaatproducten, leiden tot een chemische reactie waarbij calciumhydroxide ($Ca(OH)_2$) en natriumhydroxide (NaOH) ontstaan. Deze basisverbindingen kunnen de structuur van het isolatiemateriaal gedurende lange tijd aantasten en de beschermende passieve laag van het roestvrij staal aantasten, wat resulteert in versnelde corrosie.

Invloed van polyurethaan coatings:

Sommige glasweefsels, die worden gebruikt als eerste isolatielaag op de roestvrijstalen hete delen, zijn gecoat met polyurethaan om het prêt-à-portervermogen te verbeteren. Bij hoge temperaturen, zoals die in het onderzoek zijn onderzocht, ontleedt polyurethaan echter, wat resulteert in het vrijkomen van giftige dampen en residuen. Deze residuen kunnen worden afgezet op de oppervlakken van het hete roestvrijstalen onderdeel en de chemische omgeving veranderen, wat indirect de stabiliteit van de passieve laag kan beïnvloeden.

4.2 Vermindering van CUI door calciumoxidevrije isolatie:

Gebrek aan basisfundamenten:

In een calciumoxidevrije isolatiemat die voornamelijk bestaat uit SiO_2 en Al_2O_3 , zijn er geen reagentia die kunnen leiden tot de vorming van alkalische omgevingen. Zonder deze basisvoorwaarden blijft de gevoeligheid voor corrosie van roestvast staal laag.

Langdurige integriteit van de isolatiemat:

De chemische stabiliteit van SiO_2 en Al_2O_3 helpt ervoor te zorgen dat de isolatiemat gedurende langere tijd stabiel blijft zonder corrosieve omstandigheden te creëren die CUI zouden kunnen bevorderen.

Preventie van elektrolytvorming:

Doordat de mat minder hygroscopisch is en geen alkalische stoffen bevat, wordt de vorming van elektrolyten die nodig zijn voor corrosie verminderd. Dit vermindert het risico op CUI aanzienlijk en verlengt de levensduur van de buis.

Bestand tegen waterdamp:

In tegenstelling tot calcium- en natriumoxidehoudende materialen zijn SiO_2-Al_2O_3-complexen chemisch stabiel en reageren ze niet met waterdamp. Deze materialen behouden hun structurele integriteit, zelfs bij herhaalde blootstelling aan waterdamp, en behouden de passieve laag van het roestvrij staal omdat er geen agressieve (basische) hydroxiden vrijkomen die de beschermende chroomoxidelaag zouden kunnen aantasten.

4.3 Invloeden van de passieve

roestvaststaallaag:

Passieve laag als negatief geladen gebied:

De passieve laag op roestvast staal, die voornamelijk uit chroom(III)oxide (Cr_2O_3) bestaat, kan onder bepaalde omstandigheden een negatieve oppervlaktelading ontwikkelen. Deze lading kan calciumionen aantrekken die door de silicacoating worden verspreid, wat kan leiden tot de afzetting van calcium op de passieve laag en de mogelijke vorming van calciumchromaat. Deze aantrekkingskracht zou de kans kunnen vergroten dat calciumionen ondanks de coating naar de passieve laag migreren en daar bijdragen aan chemische reacties.

5. Flux-dilemma: voor- en nadelen

5.1 Voordelen van fluxen in de productie

Productie van e-glass:

Bij de productie van E-glas is bewezen dat een complex van SiO_2, Al_2O_3 en ongeveer 15% CaO de smelttemperatuur verlaagt en de mechanische eigenschappen van de glasvezels verbetert.

Productie van minerale wol:

Bij de productie van minerale wol zorgt het hoge aandeel afvalglas, dat bestaat uit natronkalkglas, al voor de nodige fluxen zoals CaO en Na2O om de smelttemperatuur te verlagen en de verwerking te vergemakkelijken.

5.2 Nadelen van fluxen

:

Bevordering van corrosie en chromaatvorming:

CaO en Na_2O, die tijdens het productieproces in de vezels worden ingebracht, kunnen onder bepaalde omstandigheden leiden tot de vorming van chromaten wanneer ze in contact komen met chroom(III) uit de passieve laag roestvrij

staal.

Chroom(VI)-verbindingen zoals calciumchromaat ($CaCrO_4$) en natriumchromaat (Na_2CrO_4) worden gevormd in sterk alkalische omgevingen die ontstaan door de reactie van CaO en Na_2O met vocht.

Bevordering van corrosie van roestvrij staal:

Deze basisverbindingen (NaOH, $Ca(OH)_2$) kunnen de beschermende chroomoxidelaag (Cr_2O_3) van het roestvrij staal aantasten, wat leidt tot destabilisatie van de passieve laag en dus tot corrosie.

Dit is vooral problematisch in het geval van corrosie onder isolatie (CUI), waarbij corrosie vaak onopgemerkt vordert totdat er aanzienlijke schade optreedt.

1. **Kennis van chromaatvorming door alkali/aardalkalimetaal bevattende isolatiematerialen op chroomhoudende hete delen sinds 2011(!):**

6.1 Japanse octrooispecificatie JP2012220174A "STRUCTUUR VAN VERWARMINGSTOESTELLEN<10>"

In 2011, d.w.z. dertien jaar voor de voorbereiding van de studie van vandaag, beschrijft het bedrijf Toshiba de stand van zaken dat isolatiematerialen die alkali en/of aardalkalimetaaloxide bevatten en direct warmtecontact met Chroomhoudende hete delen bevorderen de vorming van alkali- en/of aardalkalichromaten, in het bijzonder calciumchromaat en/of natriumchromaat.

Afzonderlijke proeven worden beschreven, waarbij telkens monsters worden genomen van minerale wol (handelsnaam: Rockwool), een calciumsilicaatproduct (handelsnaam: Keical Ace Supersilica; calciumoxidegehalte: ca. 45%) en een niet-gespecificeerd perlietproduct (calciumoxidevrij, maar natriumoxide bevattend) en gedurende langere tijd tot 600°C verhit (zonder verhoogde invloed van waterdamp).

Na scheiding van de roestvaste/isolatiestructuur werden op alle drie de monsters zichtbare chromaatafzettingen gedetecteerd, die vervolgens door laboratoriumtechnologie werden bevestigd!

2. **Literatuur en praktijkwetenschap**

5.3 Literatuur

Tatar et al. onderzoeken in "Onderzoek naar de interactie van vluchtige chroomoxidestoffen met aluminosilicaatvezelmaterialen bij hoge temperaturen."<1> vluchtige chroomverbindingen en detecteer ze, maar de testopstelling en -procedure komen niet overeen met de praktijkomstandigheden voor de thermische isolatie van motoren, turbines en verbrandingsinstallaties in het temperatuurbereik tot 600°C.

Aan de ene kant worden de vluchtige chroomverbindingen alleen opgelost bij aanzienlijk hogere temperaturen en alleen door sterke waterverdamping, en aan de andere kant zijn de verwarmde roestvrijstalen monsters niet direct gebonden aan de isolatiematerialen. De kleine chroom(VI)-verbindingen die op de isolatiematerialen worden afgezet, hebben geen technisch verband met de in de praktijk heersende omstandigheden, ook omdat ze geen enkele kans hebben gehad om te verdampen in een min of meer gesloten systeem (glazen buizen).

In industriële toepassingen zouden gewone isolatiematerialen een groot deel van het vocht van waterverdamping absorberen, wat resulteert in minder impact op de passieve roestvrijstalen laag. Bovendien bevatten de in de studie onderzochte isolatiematerialen geen calcium, maar hebben ze een laag natriumoxidegehalte en komen ze daarom niet overeen met de typische toepassing en worden ze eerder gebruikt bij temperaturen boven 750°C/800°C of in de ovenbouw.

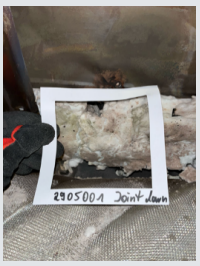
De experimentele opzet in JP2012220174A (2011) "STRUCTUUR VAN VERWARMINGSTOESTELLEN" <10> is veel meer praktijkgericht, omdat het gaat over het gebruik van isolatiematerialen, die ook in het merendeel van de gangbare praktijk worden gebruikt; Bovendien werden deze tests uitgevoerd bij een normale luchtvochtigheid en dus zonder kunstmatige en hogere waterverdamping.

De resultaten bevestigen alle bevindingen van chromaten die de afgelopen maanden en jaren zijn gedaan op motoren, turbines en leidingsystemen, evenals op componenten van de uitlaatgasnabehandelingssystemen.

De octrooiaanvraag, gekoppeld aan de latere studie Sayano, Kano, Innagaki, et al. (2015). "De vorming van Cr(VI) in metaal en warmte-isolerende materialen onder hoge temperatuur."<4> beschrijft de vondsten uit de

5.4 Praktijk





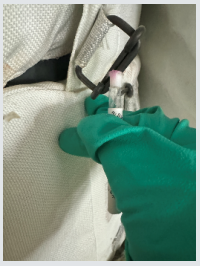








Fig.8: Minerale wol Fig. 9&10: Superwool/Firemaster

Afb.11&12: E-glas stof Fig.13: Expansie gezamenlijke turbine







Fig.14&15: Dilatatievoeg van de turbine Fig.16: Laboratoriummonsters positief

In de afgelopen jaren zijn chroom(VI)-tests uitgevoerd in verschillende Europese energiecentrales op een grote verscheidenheid aan fabrieksgebieden, waarvan meer dan 70% Cr6-positief is getest (sneltest) gevolgd door

een positief kruismonster (laboratorium).

Inmiddels zijn ook de interfaces van de thermische isolatie op het uitlaatsysteem in de motorruimte van een auto positief getest op chroom(VI) (Fig.17).



8. Regels en voorschriften

8.1 Rechtsgrond

EU-Verordening 2004/37/EG heeft betrekking op de bescherming van werknemers tegen blootstelling aan kankerverwekkende of mutagene stoffen en roept op tot een algemeen **beginsel van minimalisatie**.

Dit omvat de toepassing van het **S-T-O-P-principe** , dat voornamelijk wordt gebruikt om risico's te minimaliseren, waarbij

"**S**" staat voor substitutie.

Gezien het feit dat calcium- en natriumchromaat als chroom(VI)-verbindingen zijn geclassificeerd als **SVHC (zeer zorgwekkende stoffen),** die kankerverwekkend zijn (H350) en chronisch schadelijk voor het milieu (H410), en natriumchromaat ook als giftig voor de voortplanting wordt beschouwd (H360FD), zijn wettelijke maatregelen voor vervanging bijzonder dringend.

8.2 Chroom(VI) verbindingen vs. asbestvezels

De te nemen maatregelen en de in acht te nemen maatregelen op het gebied van arbeidsveiligheid en milieubescherming in het geval van chroom(VI)-verbindingen moeten worden vergeleken met die welke ook in het geval van asbestvezels moeten worden toegepast.

H-zinnen (gevarenaanduidingen) zijn in heel Europa bekend en zijn uniform gereguleerd. Ze maken deel uit van de **CLP-verordening (**indeling, etikettering en verpakking van stoffen en mengsels), die in de hele Europese Unie (EU) van toepassing is. De CLP-verordening is gebaseerd op het wereldwijd **geharmoniseerd systeem voor de indeling en etikettering van chemische stoffen (GHS),** dat is ontwikkeld door de Verenigde Naties.

De H-zinnen worden gebruikt voor de **uniforme classificatie van chemische gevaren** en maken een duidelijke en begrijpelijke etikettering van gevaarlijke stoffen en mengsels mogelijk. Deze etiketteringsplicht geldt voor fabrikanten, importeurs en gebruikers in de hele EU, zodat in alle lidstaten dezelfde H-zinnen worden gebruikt.

Als men de classificaties van asbest en chroom(VI)-verbindingen met elkaar vergelijkt, verwacht men waarschijnlijk een veel gevaarlijkere algemene classificatie van asbest in vergelijking met chroom(VI)-verbindingen, maar precies het tegenovergestelde is het geval:

Vergelijking van H-zinnen asbestvezels | Chroom(VI) verbindingen

Chrom(VI)-Verbindungen	Asbestfasern	Gemeinsame H-Sätze	Erklärung
H350	H350	H350: Kann Krebs erzeugen	Beide Stoffe sind krebserregend.
H372	H372	H372: Schädigt die Organe bei längerer oder wiederholter Exposition	Bei chronischer Exposition können beide Stoffe Organ- und Gewebeschäden verursachen.
H335	H335	H335: Kann die Atemwege reizen	Beide Stoffe reizen die Atemwege, besonders beim Einatmen.

Unterschiedliche H-Sätze	Chrom(VI)-Verbindungen	Asbestfasern	Erklärung und Vergleich
Hautreaktionen	**H317**: Kann allergische Hautreaktionen verursachen	**H315**: Verursacht Hautreizungen	**H317** ist gefährlicher, da allergische Reaktionen langanhaltend sein können, während H315 auf vorübergehende Reizungen hinweist.
Augenschäden	**H318**: Verursacht schwere Augenschäden	**H319**: Verursacht schwere Augenreizung	**H318** hat ein höheres Gefahrenpotenzial, da es irreversible Augenschäden verursachen kann, während **H319** reversible Reizungen beschreibt.

Nicht gemeinsame H-Sätze	Chrom(VI)-Verbindungen	Asbestfasern	Erklärung
Umweltgefahr	**H410**: Sehr giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung	-	Chrom(VI)-Verbindungen sind stark umweltgefährdend, insbesondere für Wasserorganismen. Asbest hat keine vergleichbare Umweltgefahr.
Genetische Schäden	**H340**: Kann genetische Defekte verursachen	-	Chrom(VI)-Verbindungen sind mutagen, was Asbestfasern nicht nachgewiesen wurde.
Atembeschwerden	**H334**: Kann bei Einatmen Allergien, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden verursachen	-	Chrom(VI)-Verbindungen können starke allergische Reaktionen und Atemprobleme auslösen.

8.3 Vervanging

door alkalische en/of aardalkalische metaaloxidevrije isolatiematerialen:

Gezien de potentiële gevaren en de wettelijke verplichtingen op grond van EU-verordening 2004/37/EG en het S-T-O-P-principe, is het absoluut gerechtvaardigd om te concluderen **dat in de toekomst alkali- en/of aardalkalioxidevrije isolatiematerialen bestaande uit een zuiver SiO2-Al2O3-complex moeten worden gebruikt**.

Deze materialen bieden een veiliger alternatief en voldoen aan de eisen om risico's van gevaarlijke stoffen te minimaliseren. Deze vervanging zou het risico van chromaatvorming aanzienlijk verminderen of effectief elimineren, waardoor wordt voldaan aan de wettelijke voorschriften en de bescherming van het milieu en de gezondheid van de werknemers wordt bevorderd.

8.4 Sensibilisering

bij het gebruik van zogenaamde "neutralisatieoplossingen"

Sinds enige tijd worden zogenaamde "neutraliserende vloeistoffen" op de markt aangeboden en worden deze ook door motorfabrikanten voorgesteld als een effectief middel en min of meer voldoende veiligheidsmaatregel.

Sommige van de spuitoplossingen zijn pure ascorbinezuurverdunningen, in sommige gevallen zijn ze nog steeds gemengd met citroenzuur.

Het is waar dat ascorbinezuur in staat is chroom(VI)-verbindingen om te zetten in chroom(III)-verbindingen (reductie; neerwaartse oxidatie).

Simpel gezegd raden de fabrikanten aan om de isolatiedelen los te maken en vervolgens de spuitoplossing in het open gedeelte van de thermische isolatie te spuiten dat tot dan toe gedeeltelijk is losgemaakt.

Hier wordt de term neutralisatie op een door de gebruiker misleidende manier gebruikt en een snelle oplossing voorgesteld. In bijzonder brutale "gidsen" wordt het resulterende chroom(III) zelfs geprezen als een essentiële bouwsteen in het menselijk organisme en is het waarschijnlijk bedoeld om de onschadelijkheid te veronderstellen, d.w.z. de "neutralisatie" van het chromaatprobleem.

Er wordt niet op gewezen dat door simpelweg het gemonteerde isolatie-element los te maken, onbepaalde hoeveelheden chromaat vrijkomen, die vervolgens gedurende lange tijd over de werkplek worden gewerveld. Evenmin worden de gebruikers van de spuitoplossingen geïnformeerd dat chroom(III)-verbindingen ook op de werkplek een grenswaarde hebben en dat het werken met chroom(III)-verbindingen "drainvrij" moet worden uitgevoerd; met name hier moeten de autoriteiten ingrijpen en er steeds meer op wijzen dat werkzaamheden met de mogelijke afgifte van CMR-stoffen, die ook chronisch schadelijk zijn voor het milieu, alleen mogen worden uitgevoerd door opgeleid personeel.

Zelfs bij stationaire motoren, bijvoorbeeld bij de opwekking van energie door warmtekrachtkoppelingscentrales, werden chroom(VI)-luchtmetingen uitgevoerd op verschillende arbeidsplaatsen, waaruit na evaluatie bleek dat de waarden 210% of 290% van de grenswaarde bedroegen, d.w.z. 2,1 keer en 2,9 keer zo hoog.

Er werden ook directe metingen uitgevoerd in de ademruimte van het servicepersoneel, hier werden werknemers uitgerust met een mobiel meetapparaat, dat tijdens de uitvoering van reparatiewerkzaamheden werd gedragen en vervolgens werd geëvalueerd; In deze metingen lagen de waarden 2900%(!) en 5100%(!) boven de grenswaarde!

Ten slotte moet erop worden gewezen dat chroom(VI)-verbindingen, met name in Duitsland, geen toelaatbare grenswaarde voor beroepsmatige blootstelling zijn, maar een "blootstelling-risicorelatie" van 1 µg/m³ (4:1000) (TRGS 910).

Ook in Nederland en Frankrijk gelden grenswaarden voor beroepsmatige blootstelling van 1µg/m³.

Ongeacht de ERB of de AGW geldt de reeds genoemde minimaliseringseis volgens 2004/37/EG, er is geen tolerantiewaarde voor chroom(VI)-verbindingen, waarvoor geen actie zou hoeven te worden ondernomen!

Het dragen van persoonlijke beschermingsmiddelen (PBM), die door velen als de beste en enige beschermende maatregel wordt beschouwd, is natuurlijk verplicht als contact met CMR-stoffen helemaal niet kan worden voorkomen, maar het is zeker niet de eerste of enige beschermende maatregel, omdat het de "P" is in het "S-T-O-P"-principe, d.w.z. de laatste maatregel als S, T en O zijn nog niet definitief en met succes toegepast.

In principe moet de werkplek zo zijn ontworpen dat het dragen van volledige persoonlijke beschermingsmiddelen ten minste tijdelijk passend is.

Een fundamenteel onderdeel van de risicobeoordeling, die altijd moet worden uitgevoerd als contact met CMR-stoffen niet kan worden uitgesloten, is de substitutietest.

Deze studie toont aan dat vervanging technisch zonder problemen mogelijk is en niet alleen mens maar ook milieu beschermt.

In dit opzicht moet de vervanging worden uitgevoerd in overeenstemming met de voorschriften voor onderhoudswerkzaamheden aan hogetemperatuursystemen die worden gebruikt met procestemperaturen tussen 250°C en 750°C.

Nieuwe systemen die tot nu toe zijn uitgerust met alkalische en/of aardalkali-metaaloxidehoudende

thermische isolatie, moeten in de toekomst in de fabriek worden uitgerust met alkalische en aardalkalioxide-vrije isolatie om het minimalisatieprincipe van EU-verordening 2004/37 ook in nieuwe gebouwen te volgen!



Figs.18-21: Volledig chromaatvrije isolatiematerialen omdat ze vrij zijn van alkali en aardalkalimetaaloxide <11,12>

Bibliografie:

1. Tataars, B., et al. (2018). "Onderzoek naar de interactie van vluchtige chroomoxidestoffen met aluminosilicaatvezelmaterialen bij hoge temperaturen." **Tijdschrift van de Elektrochemische Vereniging**, 165, C624-C630.
- Deze studie beschrijft de omstandigheden onder een gesloten systeem waarin vluchtige chroomverbindingen werden gegenereerd bij waterverdamping bij hoge temperatuur en hun reacties met aluminosilicaatvezels werden onderzocht bij temperaturen tussen 100°C en 230°C.

2. Verbinnen, B., Billen, P., et al. (2013). "Afhankelijkheid van verwarmingstemperatuur van Cr(III)-oxidatie in aanwezigheid van aardalkalimetalen." **American Chemical Society**, Environ. Sci. Technol. 2013, 47, 5858-5863.
- Deze studie onderzoekt de temperatuurafhankelijkheid van de oxidatie van chroom(III) in aanwezigheid van alkalimetalen en aardalkalimetalen, met bijzondere nadruk op de vorming van chroom(VI) bij temperaturen tussen 600°C en 800°C.

3. Mao, Gao, Deng et al. (2015). "De rol van temperatuur op Cr(VI)-vorming in aanwezigheid van CaO en andere alkali- en aardalkalimetalen." Chemosfeer 138 (2015) 197-204
- Deze studie toont de significante vorming van calciumchromaat ($CaCrO_4$) en natriumchromaat (Na_2CrO_4) bij temperaturen ruim onder 500°C en analyseert de effecten van deze reacties op de afgifte van chroom(VI).

4. Sayano, Kano, Innagaki, et al. (2015). "De vorming van Cr(VI) in metaal en warmte-isolerende materialen onder hoge temperatuur." **Journal of the Ceramic Society of Japan** 123 [8] 677-684, 2015
- Deze studie richt zich in het bijzonder op chromaatvorming op verhit roestvrij staal wanneer geschikte materialen zoals CaO en Na_2O aanwezig zijn.

5. Jones, blz. (2015). **Materiaalkunde voor ingenieurs**. McGraw-Hill Onderwijs.
- Een uitgebreid leerboek met basisconcepten van materiaalkunde, waaronder de chemische reactiviteit van metalen en hun reacties bij hoge temperaturen.

Smith , J., & Brown, A. (2017). "Corrosie onder isolatie (CUI): mechanismen en preventie." **Tijdschrift voor materiaalkunde**, 39(3), 45-59.

- Dit proefschrift geeft een overzicht van de mechanismen van corrosie onder isolatie, inclusief de rol van vochtigheid en temperatuur bij het bevorderen van CUI.

7. Molenaar, R. (2019). "Industriële isolatiematerialen: selectie en toepassing." **Internationaal tijdschrift voor industriële techniek**, 28(2), 89-102.

- Deze studie onderzoekt de selectie en toepassing van industriële isolatiematerialen, met speciale aandacht voor chemische bestendigheid en gedrag onder verschillende bedrijfsomstandigheden.

8. Williams, D. (2016). "De chemie van chroom en zijn verbindingen." **Scheikunde recensie**, 26(4), 215-229.

- Een gedetailleerde analyse van de chemische eigenschappen van chroom en zijn verbindingen, met speciale aandacht voor de omstandigheden die leiden tot de vorming van chroom(VI)-verbindingen.

9. Anderson, K. (2020). "Corrosie bij hoge temperatuur en bescherming van materialen". **Aanzetsteen**.

- Een leerboek dat zich bezighoudt met de mechanismen van corrosie bij hoge temperatuur, inclusief de rol van chroom en andere legeringselementen bij de vorming van beschermende lagen.

10. **JP2012220174A** (2011) "STRUCTUUR VAN VERWARMINGSTOESTELLEN". Internationale octrooiaanvraag van het Japanse bedrijf Toshiba

- De octrooiaanvraag is gebaseerd op de studie <4> Sayano, Kano, Innagaki, et al. (2015). "De vorming van Cr(VI) in metaal en warmte-isolerende materialen onder hoge temperatuur." En beschrijft duidelijk de alkali/aardalkalichromaatvorming in direct thermochemisch contact van chroomhoudend roestvast staal met alkalisch en/of aardalkalimetaaloxide isolatieproducten.

Afbeeldingen (praktijk): Testmethoden (praktijk):

11. Kavarflex Polska Sp. z o.o. Sp.k., PL MATInspired B.V., NL
12. Hopes Generation Ltd., Verenigd Koninkrijk HexChecks

SEEF B.V., NL

Versiegeschiedenis

Versie	Datum	Wijziging
1.0	september 2024	Eerste uitgave
1.1	november 2026	Nieuwe opmaak in het ontwerpsysteem van de Chromaatexperts; schrijfwijze chroom(VI) geüniformeerd.