Einfluss alkali- und/oder erdalkalimetallhaltiger Isolationsmaterialien auf die Passivschicht chromhaltiger Metallheißteile bei Oberflächentemperaturen bis 600°C

von Markus Sommer

3. September 2024

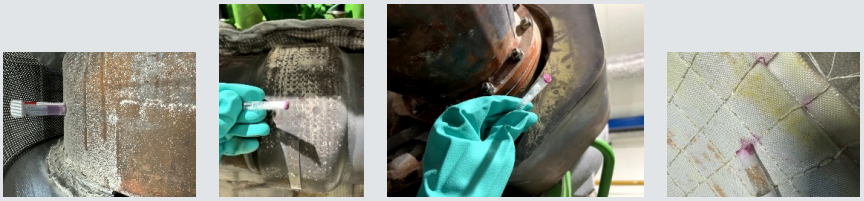
Version 1.1 · November 2026

1. Einleitung:

Diese Studie untersucht die chemischen Prozesse, die auf der Oberfläche eines wärmegedämmten Edelstahlheißteils aus dem Werkstoff 1.4301 ablaufen, wenn das Bauteil Temperaturen von bis zu 600°C ausgesetzt wurde. Die Freisetzung gasförmiger Chromverbindungen, die zur Bildung Chrom(VI)-oxid (CrO_3) führen können, ist bei diesen Temperaturen nicht zu erwarten, dennoch wurden bei der Demontage der Anlagen gelbliche Ablagerungen festgestellt.

Diese Ablagerungen wurden als krebserregende und umweltschädliche Chromate identifiziert und weisen aufgrund ihrer Verfärbung darauf hin, dass sie durch Reaktionen mit Alkali- und/oder Erdalkalimetallen entstanden sind:

Abb. 1-4: Chromatablagerungen zwischen Metallheißteil und Wärmedämmung<11>



Die Studie untersucht als Literaturrecherche, gekoppelt mit Erfahrungen aus der Praxis, welche Reaktionen und Wechselwirkungen auftreten, wenn Isolationsmaterialien, die hauptsächlich aus einem SiO_2-Al_2O_3-Komplex bestehen und Alkali- und/oder Erdalkalimetalloxide wie Calciumoxid (CaO) und/oder Natriumoxid (Na_2O) enthalten und stellt diese Ergebnisse Analysen gegenüber, wenn es sich bei den Isolationsmaterialien um alkali- und/oder erdalkalimetalloxidfreie Erzeugnisse handelt.

Ziel ist es, die potenziellen Auswirkungen dieser Interaktionen auf die Passivschicht chromhaltiger Metallheißteile zu bewerten und die Bedingungen zu identifizieren, unter denen solche Reaktionen signifikant werden, die zu gesetzlich vorgeschriebene Maßnahmen im Arbeits- und Umweltschutz führen.

Abschließend werden Messergebnisse und Praxiserfahrungen analysiert und mit den Vorschriften der EU-Verordnung 2004/37 abgeglichen, was zu der Schlussfolgerung führt, dass das Minimierungsgebot nur dann eingehalten werden kann, wenn bisherige Isolationssysteme (mit Alkali- und/oder Erdalkalimetalloxiden) durch alkali- und erdalkalimetallfreie Systeme substituiert werden.

2. Materialien und Bedingungen

1. Edelstahlheißteile:

Die untersuchten Edelstahlheißteile bestehen aus dem Werkstoff 1.4301, dessen chemische Zusammensetzung typischerweise etwa 17-19% Chrom (Cr), 8-10% Nickel (Ni), bis zu 2% Mangan (Mn) und den Restanteil Eisen (Fe) umfasst. Dieser Edelstahl wird häufig aufgrund seiner guten Korrosionsbeständigkeit und mechanischen Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen verwendet. Die Studie ist zudem auch auf andere Edelstähle anwendbar, die höhere Chromanteile aufweisen.

Beispiele für solche Werkstoffe, die mindestens einen Chromgehalt von >5% haben und für Dauertemperaturen bis 500/600°C geeignet sind, umfassen:

Werkstoff 1.4404 (AISI 316L): Enthält etwa 16,5-18,5% Chrom und 10-13% Nickel sowie 2-2,5% Molybdän (Mo), was ihm eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit verleiht.

Werkstoff 1.4571 (AISI 316Ti): Enthält etwa 16,5-18,5% Chrom, 10,5-13,5% Nickel und bis zu 2,5% Molybdän sowie Titan (Ti) zur Stabilisierung. –

Werkstoff 1.4541 (AISI 321): Enthält etwa 17-19% Chrom, 9-12% Nickel und ist ebenfalls stabilisiert durch Titan (Ti). –

Werkstoff 1.4845 (AISI 310S): Enthält etwa 24-26% Chrom und 19-22% Nickel und wird speziell für Hochtemperaturanwendungen verwendet.

Oben genannte Werkstoffe sind besonders geeignet für Anwendungen, bei denen hohe Temperaturen und Korrosionsbeständigkeit entscheidend sind.

Allerdings verhindern die geringen Anteile von Mangan und Molybdän nicht den basischen Angriff, der durch Substanzen wie Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$) oder Natriumhydroxid (NaOH) verursacht werden kann.

Mangan und Molybdän verbessern zwar die allgemeine Korrosionsbeständigkeit, bieten jedoch keinen spezifischen Schutz gegen die beschriebenen chemischen Reaktionen, die die Passivschicht destabilisieren können.

2.2 Isolationsmaterialien:

2.2.1 E-Glasprodukte:

Untersucht werden insbesondere E-Glasprodukte wie Isolierglasgewebe und Isolierglasfasernadelmatten, die außer dem beschriebenen SiO_2-Al_2O_3-Komplex, zusätzlich etwa 15% Calciumoxid (CaO) enthalten.

Diese Materialien werden häufig verwendet, um thermische Isolierung in Hochtemperaturumgebungen bereitzustellen.

In einigen Fällen ist das Glasgewebe auf der Kontaktseite zusätzlich mit einer Kieselsäurebeschichtung versehen, die die Konfektionsfähigkeit verbessert, auch wenn diese Beschichtungen bei den hohen Betriebstemperaturen durch Abrieb und Alterung nicht vollständig bestehen bleiben.

Es entspricht der heutigen Praxis, dass die Gewebe in Kette und Schuss zusätzlich mit einer Edelstahldrahtseele verzwirnt sind, die in der Regel aus dem Werkstoff 1.4301 oder 1.4571 bestehen, und/oder dass die E-Glasgewebe heißseitig mit einem zusätzlichen, so genannten Drahtgestrick („knitted mesh") verstärkt sind, auch hier sind die Werkstoffe 1.4301 oder 1.4571 marktüblich. Das Drahtgestrick wird häufig auf das E-Glasgewebe genäht bzw. mit diesem verbunden.

Somit ist sowohl bei der Edelstahldrahtverstärkung, als auch bei der Verwendung von Drahtgestrick eine Edelstahl-Isoliergewebe-Kombination auch dann gegeben, wenn nicht chromhaltige Heißteile mit E-Glasprodukten gedämmt werden.

2.2.2 Mineralwollprodukte:

Mineralwollprodukte, die aus einem ähnlichen SiO_2-Al_2O_3-Komplex wie E-Glas-Isolierungen bestehen, allerdings nicht nur Calciumoxid, sondern einen etwa 18%igen Masseanteil von CaO, Na_2O und anderen Alkali- bzw. Erdalkalimetalloxiden enthalten. Dieser höhere Anteil an Oxiden resultiert aus der Verwendung von "Kalk-Natron-Glas", das aus Altglas-Recycling stammt und bei der Fasergewinnung verwendet wird.

2.2.3 Calcium-Silikat-Produkte:

"Calcium-Silikat-Produkte" bestehen wie E-Glas- oder Mineralwoll-Wärmedämmungen aus einem SiO_2-Al_2O_3-Komplex, enthalten jedoch einen besonders hohen Masse-Anteil von über 40% Calciumoxid (CaO).

Diese Produkte sind in der Industrie unter den Bezeichnungen „**Superwool"** oder „**Biowolle"** bekannt. Im maritimen Bereich hat sich die Bezeichnung „**Firemaster**" durchgesetzt, da diese Materialien aufgrund ihrer hohen Feuerbeständigkeit häufig auch im Brandschutz eingesetzt werden.

2.2.4 Isolationsmaterialien ohne Alkali- und/oder Erdalkalimetalloxide:

Außerdem wird die Wirkung von Isoliermaterialien auf Heißteilen aus Edelstahl untersucht, die aus einem SiO_2-Al_2O_3-Komplex bestehen, aber **keine Alkali- und/oder Erdalkalimetalloxide enthalten**. Diese Materialien sind besonders stabil und werden untersucht, um zu verstehen, wie ihre Inertheit das Verhalten der Passivschicht bei hohen Temperaturen positiv beeinflusst und eine Entstehung von Chrom(VI)-Verbindungen verhindert.

2.3 Betriebstemperaturen:

500 bis 600°C unter normalen atmosphärischen Bedingungen bzgl. Sauerstoffgehalt und Luftfeuchtigkeit.

3. Mechanismen der Chromfreisetzung und -reaktion

1. Verwendung von Flussmitteln in Isolationsfaserprodukten

3.1.1 CaO (Calciumoxid) als Flussmittel

Reduktion der Schmelztemperatur:

CaO wird häufig in der Glasfaserherstellung, insbesondere bei E-Glasprodukten, als Flussmittel verwendet, um die Schmelztemperatur des Glases zu senken.

Dies erleichtert die Verarbeitung und Formgebung der Glasfasern.

Chemische Reaktivität:

Während CaO als Flussmittel die Herstellung der Fasern effizienter macht, erhöht es auch die chemische Reaktivität, insbesondere bei hohen Temperaturen oder in feuchten Umgebungen, in denen es sich zu Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$) umwandelt.

Die basischen Eigenschaften von CaO und insbesondere von $Ca(OH)_2$ sind stark und tragen zur Destabilisierung der Passivschicht bei, was zur Bildung von Calciumchromat ($CaCrO_4$) führen kann, wenn es mit freigesetztem Chrom(III) interagiert.

3.1.2 Na2O (Natriumoxid) als Flussmittel

Verwendung in Mineralwollen:

Na_2O wird ebenfalls in der Glasfaserproduktion, insbesondere bei Mineralwollen, als Flussmittel eingesetzt.

Es senkt die Schmelztemperatur und erleichtert die Faserbildung, weist jedoch eine hohe chemische Reaktivität auf, insbesondere in feuchten Umgebungen.

Alkalische Umgebungen:

Na_2O trägt zur Entstehung eines sehr starken alkalischen Milieus bei, das die Reaktivität von Chrom(III) erhöhen und zur Bildung von Natriumchromat (Na_2CrO_4) führen kann, wenn es mit freigesetztem Chrom(III) interagiert.

2. **Freisetzung von Chromverbindungen - Chrom(VI) und Chrom(III): -**

Seltene Freisetzung von gasförmigem Chrom(VI):

Die Freisetzung von gasförmigem Chrom(VI)-oxid (CrO_3) ist unter normalen Bedingungen relativ selten. CrO_3 entsteht nur unter stark oxidierenden Bedingungen und hohen Temperaturen.

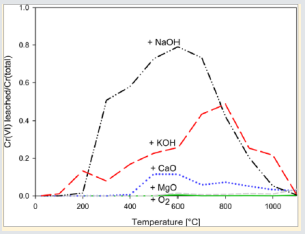
Selbst bei Temperaturen von 500 bis 600°C ist die Umwandlung von Chrom(III) zu Chrom(VI) in der Gasphase ein seltener Prozess.

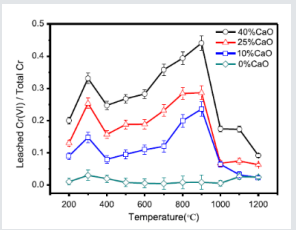
Häufigere Freisetzung von Chrom (III):

Die Freisetzung von Chrom(III) ist wahrscheinlicher, insbesondere wenn die Passivschicht (Chrom(III)-oxid) durch mechanischen Abrieb oder chemische Angriffe beschädigt wird.

Chrom(III) bleibt in der Regel in fester oder gelöster Form vorliegen und tritt nicht in die Gasphase über, kann jedoch Ausgangspunkt für chemische Reaktionen sein, die zur Bildung von Chromaten führen.

3. **Reaktion von CrO_3 und Chrom (III) mit Isolationsmaterialien - Mit calcium- und/oder natriumoxidhaltiger Matte -**





Reaktion mit $CaO/Ca(OH)_2$:

Sollte dennoch CrO_3 freigesetzt werden, kann es in einem alkalischen Milieu, das durch CaO oder $Ca(OH)_2$ geschaffen wird, zu Calciumchromat ($CaCrO_4$) reagieren anstatt sich zu verflüchtigen.
Diese Reaktion wird durch die hohe Reaktivität von $Ca(OH)_2$ begünstigt. Gleiches gilt für Na_2O oder $Na_2(OH)_2$ und der draus resultierenden Bildung von Natriumchromat (Na_2CrO_4)

Chrom (III) und CaO bzw. $Ca(OH)_2/Na_2O$ bzw. $Na_2(OH)_2$:

Viel wahrscheinlicher ist, dass freigesetztes Chrom(III) in Gegenwart von $Ca(OH)_2$ und/oder $Na_2(OH)_2$ zu sechswertigem Chrom oxidiert, also in Calciumchromat und/oder Natriumchromat umgewandelt wird.

Abb. 5: prozentaule Auslaugung Cr(III) als Cr(VI)<2> Abb.6: Cr(VI)-Auswaschungskurve<3>

4. **Mit calciumoxidfreier Matte: Inertheit von SiO_2 und Al_2O_3:**



In einer calciumoxidfreien Matte würden sowohl gasförmige Chromverbindungen wie CrO_3 als auch Chrom(III) keine nennenswerten chemischen Reaktionen eingehen. SiO_2 und Al_2O_3 sind sehr stabil und reaktionsarm.Abb. 7: keine Chromatbildung nach 10.000 Betriebsstunden <11>

Barrierewirkung und Filtereffekt:

Die Isolationsmatte könnte als physikalische Barriere oder Filter dienen, die die Ausbreitung von gasförmigem CrO_3 verlangsamt oder reduziert. CrO_3 reagiert nicht mit SiO_2 oder Al_2O_3, aber diese Materialien könnten durch ihre physische Struktur die Diffusion von CrO_3 behindern und damit seine Konzentration auf der Rohroberfläche verringern.

5. **Hinweis zur vermeintlichen Inertheit des Glaskerns:**

Es wird oft argumentiert, dass sich die Calciumoxide in E-Glas und Mineralwolle aufgrund der Inertheit des Glaskerns nicht aus der Matrix lösen können, da sie theoretisch nicht aus der festen Glasstruktur freigesetzt werden können. Diese Annahme führt zu der Überzeugung, dass die Freisetzung von Calcium- oder Natriumionen unter normalen Bedingungen nicht möglich ist.

Allerdings beziehen sich solche Annahmen hauptsächlich auf feste Gläser.

Bei der Herstellung von Glas- oder Mineralwollfasern entstehen jedoch Fasern und Filamente mit einem Durchmesser von durchschnittlich 6-10 Mikrometern.

Diese Endlosfasern werden gezwirnt und gewebt, sind jedoch insbesondere bei Industrieisolierungen mechanischen Belastungen wie Vibrationen und Temperaturschwankungen ausgesetzt.

Zudem kann es durch äußere Einflüsse oder das Hoch- und Herunterfahren der Anlagen zur Kondenswasserbildung kommen, was die Freisetzung von Ionen ebenfalls begünstigen kann.

3.6 Potenzielle Diffusion von Calciumionen durch Kieselsäurebeschichtung:

Trotz der schützenden Eigenschaften der in der Einleitung erwähnten Kieselsäurebeschichtungen von Geweben, kann es Calciumionen unter bestimmten Bedingungen gelingen, durch die Beschichtung zu diffundieren. Die Porosität, Dicke und auch eventuelle Defekte in der Kieselsäurebeschichtung können als Pfade für die Ionenmigration dienen, insbesondere aber in feuchten oder ionischen Umgebungen.

Die Anziehung von Calciumionen zu negativ geladenen Bereichen, wie der Edelstahlpassivschicht, können diesen Diffusionsprozess weiter begünstigen.

3.7 Erwähnung einer geschlossenen Systemstudie und Abgrenzung zu offenen Systemen:

In einer von Dämmstoffherstellern und Isolierbetrieben häufig zitierten Studie (Tatar, B., et al. (2018)<1>) wurde untersucht, ob gasförmige Chrom-Verbindungen wie Chromoxyhydroxid bei der Erhitzung von Edelstahl unter bestimmten Bedingungen freigesetzt werden können und anschließend einen sechswertigen Chromstatus

erlangen. Bei diesem Experiment wurde Edelstahl über viele Stunden hinweg in einem geschlossenen System mit 700°C wasserbedampft, um die nötigen Bedingungen für die Freisetzung von gasförmigen Chromverbindungen zu erzeugen.

Diese Studie zeigt, dass es zwar technisch möglich ist, geringe Mengen nicht näher spezifizierter Chrom(VI)-Verbindungen zu erzeugen, die sich auf Isolationsstoffen absetzen können, aber die Freisetzung dieser gasförmigen Chromverbindungen war in diesem speziellen Szenario nur möglich, weil das geschlossene Reaktionssystem mehrere entscheidende Faktoren kombinierte:

den erhöhten Druck durch äußere Wasserbedampfung,
die hohe Temperatur
und die eingeschlossene Atmosphäre, die das Oxidationspotenzial der Umgebung maximierte.

Diese extremen Bedingungen führten dazu, dass die normalerweise stabile Chrom(III)-oxid-Passivschicht über Bildung von Chromoxyhydroxid auf dem Edelstahl zu Chrom(VI)-oxid (CrO_3) oxidiert wurde, das anschließend in die Gasphase überging und sich auf den Isolationsmaterialien niederschlug.

Jedoch entspricht dieses Szenario **nicht** den normalen äußeren Bedingungen, die in offenen Systemen vorherrschen.

In einem offenen System sind die Drücke und Temperaturen typischerweise geringer, und die atmosphärische Sauerstoffkonzentration ist deutlich niedriger, was das Oxidationspotenzial verringert.

Zudem würde in einem offenen System der entstehende Wasserdampf in die Umgebung entweichen, anstatt sich in einem geschlossenen Raum anzusammeln, um zu intensiveren Reaktionen zu führen.

In der Industrie sind chromhaltige Heißteile in der Regel mit einem Dämmstoff ummantelt. Zwar ist die Verdampfung von Kondenswasser, welches sich möglicherweise zwischen Edelstahloberflächen und dem Isoliersystem nicht ausgeschlossen, aber die geringen Wassermengen reichen nicht aus, die in der Tatar-Studie, die außerdem eine nicht mit einer Isolationsschicht ummantelte Edelstahloberfläche untersucht, herbeigeführte kontinuierliche Wasserbedampfung abzubilden.

Insbesondere bei Isolationsmaterialien, welche Calciumoxid und/oder Natriumoxid in höheren Masseanteilen enthalten, wird die Feuchtigkeit eher vom Dämmmaterial aufgenommen, da sowohl Calciumoxid, als auch Natriumoxid hygroskopische Substanzen sind, die mit Wasser chemisch reagieren (Reaktivität mit Wasser).

Calciumoxid, auch bekannt als gebrannter Kalk, ist stark reaktiv mit Wasser und bildet – temperaturunabhängig – Calciumhydroxid, auch bekannt als gelöschter Kalk.

Dieser Prozess wird als Hydratation bezeichnet und ist exotherm, d.h. es wird Wärme freigesetzt.

Natriumoxid reagiert ebenfalls sehr leicht mit Wasser, wobei Natriumhydroxid, eine sehr starke Base entsteht, die Wasser stark anzieht, bekannt als Ätznatron.

Das hygroskopische Natriumhydroxid kann Wasser aus der Luft aufnehmen.

Daher ist die Freisetzung von später gasförmigen Chrom(VI)-Verbindungen, wie sie in der geschlossenen Systemstudie auch nur in geringem Umfang beobachtet wurden, unter den normalen Bedingungen eines wärmegedämmten offenen Systems und somit in der Praxis bei Wärmedämmungen von chromhaltigen Heißteilen **äußerst unwahrscheinlich**.

4. **Auswirkungen auf die Korrosion unter Isolierung (CUI):**
    1. **Einfluss von CaO und Na_2O auf CUI -**

Alkalische Bedingungen und Passivschicht-Destabilisierung:

In einer Isolationsmatte, die CaO und/oder Na_2O enthält, können in Anwesenheit von Feuchtigkeit stark basische Umgebungen entstehen, da CaO zu $Ca(OH)_2$ und Na_2O zu NaOH umgewandelt wird. Diese basischen Substanzen können die schützende Chromoxidschicht des Edelstahls destabilisieren.

Förderung von Korrosion:

Sobald die Passivschicht beschädigt ist, wird der darunterliegende Edelstahl anfälliger für Korrosion. In Anwesenheit von Feuchtigkeit, die als Elektrolyt wirkt, kann dies zu verstärkter lokaler Korrosion führen, einschließlich Lochkorrosion und interkristalliner Korrosion. Diese Mechanismen tragen erheblich zur Korrosion unter Isolierung (CUI) bei.

Chromatbildung und CUI:

Die stark alkalischen Bedingungen fördern auch die Oxidation von freigesetztem Chrom(III) zu Chrom(VI), was zur Bildung von Chromaten wie Calciumchromat ($CaCrO_4$) und Natriumchromat (Na_2CrO_4) führt. Diese Chromate sind nicht nur korrosiv, sondern auch umweltschädlich und toxisch.

Wasserdampfangriff auf CaO- und Na_2O-haltige Materialien:

Wenn sich Kondenswasser zwischen dem Edelstahlheißteil und der Isolierung gebildet hat und das Edelstahlheißteil erhitzt wird, entsteht Wasserdampf. Dieser Wasserdampf kann in Kontakt mit calcium- und/oder natriumoxidhaltigen Isolationsmaterialien wie E-Glas, Mineralwolle und Calcium-Silikat-Produkten zu einer chemischen Reaktion führen, bei der Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$) und Natriumhydroxid (NaOH) entstehen. Diese basischen Verbindungen können die Struktur des Isolationsmaterials über längere Zeiträume hinweg abbauen und die schützende Passivschicht des Edelstahls angreifen, was zu einer beschleunigten Korrosion führt.

Einfluss von Polyurethan-Beschichtungen:

Einige Glasgewebe, die als erste Isolationsschicht auf den Edelstahlheißteilen verwendet werden, sind mit Polyurethan beschichtet, um die Konfektionsfähigkeit zu verbessern. Bei hohen Temperaturen, wie sie in der Studie untersucht werden, zersetzt sich Polyurethan jedoch, was zur Freisetzung von toxischen Dämpfen und Rückständen führt. Diese Rückstände könnten sich auf den Oberflächen des Edelstahlheißteils ablagern und die chemische Umgebung verändern, was indirekt die Stabilität der Passivschicht beeinträchtigen könnte.

4.2 Verringerung von CUI durch calciumoxidfreie Isolierung

Fehlen basischer Grundlagen:

In einer calciumoxidfreien Isolationsmatte, die hauptsächlich aus SiO_2 und Al_2O_3 besteht, gibt es keine Reagenzien, die zur Bildung von alkalischen Umgebungen führen könnten. Ohne diese basischen Bedingungen bleibt die Korrosionsanfälligkeit des Edelstahls gering.

Langfristige Integrität der Isolationsmatte:

Die chemische Stabilität von SiO_2 und Al_2O_3 trägt dazu bei, dass die Isolationsmatte über einen längeren Zeitraum stabil bleibt, ohne korrosive Bedingungen zu schaffen, die CUI fördern könnten.

Verhinderung der Elektrolytbildung:

Da die Matte weniger hygroskopisch ist und keine alkalischen Substanzen enthält, wird die Bildung von Elektrolyten, die für die Korrosion erforderlich sind, verringert. Dies reduziert das Risiko von CUI erheblich und verlängert die Lebensdauer des Rohres.

Beständigkeit gegenüber Wasserdampf:

Im Gegensatz zu calcium- und natriumoxidhaltigen Materialien sind SiO_2-Al_2O_3-Komplexe chemisch stabil und reagieren nicht mit Wasserdampf. Diese Materialien behalten ihre strukturelle Integrität auch bei wiederholter Exposition gegenüber Wasserdampf bei und schonen die Passivschicht des Edelstahls, da keine aggressiven (basischen) Hydroxide freigesetzt werden, die die schützende Chromoxidschicht angreifen könnten.

4.3 Einflüsse der Edelstahlpassivschicht:

Passivschicht als negativ geladener Bereich:

Die Passivschicht auf Edelstahl, die hauptsächlich aus Chrom(III)-oxid (Cr_2O_3) besteht, kann unter bestimmten Bedingungen eine negative Oberflächenladung entwickeln. Diese Ladung könnte Calciumionen anziehen, die durch die Kieselsäurebeschichtung diffundiert sind, was zur Ablagerung von Calcium auf der Passivschicht und zur möglichen Bildung von Calciumchromat führen könnte. Diese Anziehung könnte die Wahrscheinlichkeit erhöhen, dass Calciumionen trotz der Beschichtung zur Passivschicht migrieren und dort zu chemischen Reaktionen beitragen.

5. Dilemma der Flussmittel: Vor- und Nachteile

5.1 Vorteile der Flussmittel bei der Produktion

E-Glas-Herstellung:

In der Herstellung von E-Glas hat sich ein Komplex aus SiO_2, Al_2O_3 und etwa 15% CaO bewährt, um die Schmelztemperatur zu reduzieren und die mechanischen Eigenschaften der Glasfasern zu verbessern.

Mineralwolle-Herstellung:

Bei der Produktion von Mineralwolle liefert der hohe Anteil an Altglas, welches aus Kalk-Natron-Glas besteht, bereits die notwendigen Flussmittel wie CaO und Na_2O, um die Schmelztemperatur zu senken und die Verarbeitung zu erleichtern.

5.2 Nachteile der Flussmittel

:

Förderung von Korrosion und Chromatbildung:

CaO und Na_2O, die während des Herstellungsprozesses in die Fasern eingebracht werden, können unter bestimmten Bedingungen zur Bildung von Chromaten führen, wenn sie in Kontakt mit Chrom(III) aus der Passivschicht von Edelstahl kommen.

Chrom(VI)-Verbindungen wie Calciumchromat ($CaCrO_4$) und Natriumchromat (Na_2CrO_4) entstehen in stark alkalischen Umgebungen, die durch die Reaktion von CaO und Na_2O mit Feuchtigkeit geschaffen werden.

Förderung von Edelstahlkorrosion:

Diese basischen Verbindungen (NaOH, $Ca(OH)_2$) können die schützende Chromoxidschicht (Cr_2O_3) des Edelstahls angreifen, was zur Destabilisierung der Passivschicht und damit zur Korrosion führt.

Dies ist besonders problematisch bei Korrosion unter Isolierung (CUI), wo die Korrosion oft unbemerkt voranschreitet, bis erhebliche Schäden entstehen.

1. **Kenntnis über Chromatentstehung durch alkali-/erdalkalimetallhaltige Isolationsmaterialien auf chromhaltigen Heißteilen bereits seit 2011(!):**

6.1 Japanische Patentschrift JP2012220174A „STRUKTUR DER HEIZGERÄTE<10>"

Im Jahre 2011, also dreizehn Jahre vor Erstellung dieser heutigen Studie beschreibt die Firma Toshiba den Missstand, dass Isolationsmaterialien, die alkali- und/oder erdalkalimetalloxidhaltig sind und direkten Hitzekontakt mit chromhaltigen Heißteilen haben, die Bildung von Alkali- und/oder Erdalkalichromaten, insbesondere Calciumchromat und/oder Natriumchromat fördern.

Es sind Einzelversuche beschrieben, in welchen jeweils Proben von Minerallwolle (Handelsname: Rockwool), einem Calcium-Silikatprodukt (Handelsname: Keical Ace Supersilica; Calciumoxidanteil: ca. 45%) und einem nicht näher benanntem (calciumoxidfreien, dafür aber natriumoxidhaltigen) Perlitprodukt direkt miteinander verbunden und über einen längeren Zeitraum (ohne erhöhten Wasserdampfeinfluss) auf 600°C erhitzt werden.

Nach Trennung der Edelstahl-/Dämmstoffstruktur wurden an allen drei Proben sichtbare und im Anschluss labortechnisch bestätigte Chromatablagerungen nachgewiesen!

2. **Literatur- und Praxisstudien**

5.3 Literatur

Tatar et al. untersuchen in "Study on the Interaction of Chromium Oxide Volatiles with Aluminosilicate Fiber Materials at High Temperatures."<1> flüchtige Chromverbindungen und weisen diese nach, allerdings entspricht der Versuchsaufbau und -verlauf nicht den Bedingungen in der Praxis der Wärmedämmung von Motoren, Turbinen und Verbrennungsanlagen im Temperaturbereich bis 600°C.

Zum einen werden die volatilen Chromverbindungen erst bei deutlich höheren Temperaturen und nur durch starke Wasserbedampfung gelöst und zum anderen sind die erhitzten Edelstahlproben nicht direkt mit den Dämmstoffen verbunden. Die geringen Chrom(VI)-Verbindungen, die sich an den Isolationsmaterialien abgelagert haben, stehen in keinem technischen Zusammenhang mit den in der Praxis vorherrschenden Bedingungen, auch weil sie in einem mehr oder wenig geschlossenen System (Glasröhrchen) keinerlei Gelegenheit

hatten, zu verdampfen.

Bei industriellen Anwendungen würden gängige Isolationsmaterialien einen Großteil der Feuchtigkeit aus der Wasserbedampfung aufnehmen, was zu einem geringeren Einfluss auf die Edelstahlpassivschicht führen würde. Ferner sind die in der Studie untersuchten Isolationsstoffe nicht calciumhaltig, haben aber einen geringen Natriumoxidanteil und entsprechen somit nicht dem typischen Anwendungsfall und werden eher bei Temperaturen oberhalb 750°C/800°C oder im Ofenbau eingesetzt.

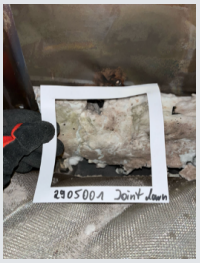
Viel praxisgerechter ist der Versuchsaufbau in JP2012220174A (2011) „STRUKTUR DER HEIZGERÄTE" <10>, denn er behandelt die Verwendung von Isolationsmaterialien, die auch mehrheitlich in der gängigen Praxis eingesetzt werden; außerdem wurden diese Versuche bei normaler Luftfeuchtigkeit und somit ohne künstliche und höhere Wasserbedampfung durchgeführt.

Die Ergebnisse bestätigen alle Funde von Chromaten, die innerhalb der letzten Monate und Jahre an Motoren, Turbinen und Rohrleitungssystemen, sowie bei Komponenten der Abgasnachbehandlungssysteme gemacht wurden.

Die Patentanmeldung, gekoppelt mit der später erschienenen Studie Sayano, Kano, Innagaki, et al. (2015). "The Formation of Cr(VI) in Metal and Heat-Insulating Materials under High Temperature Conditions." <4> beschreibt die als besten Beweis klar gemachten Funde aus der

5.4 Praxis





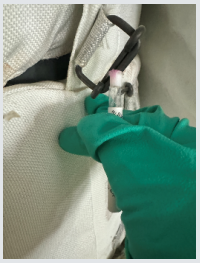








Abb.8: Mineralwolle Abb. 9&10: Superwool/Firemaster

Abb.11&12: E-Glasgewebe Abb.13: Dehnungsfuge Turbine



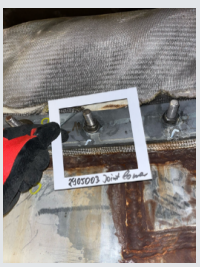




Abb.14&15: Dehnungsfuge Turbine (Expansion Joint) Abb.16: Laborproben positiv

In verschiedenen europäischen Kraftwerken wurden in den letzten Jahren an unterschiedlichsten Anlagenbereichen Chrom(VI)-Tests vorgenommen, von denen mehr als 70% Cr6-positiv (Schnelltest) mit anschließender ebenfalls positiver Gegenprobe (Labor) getestet wurden.

Mittlerweile wurden auch im Motorraum eines PKW's die Schnittstellen der Wärmedämmung am Abgassystem positiv auf Chrom(VI) getestet (Abb.17).



8. Vorschriften und Verordnungen

8.1 Gesetzliche Grundlagen

Die EU-Verordnung 2004/37/EG befasst sich mit dem Schutz der Arbeitnehmer vor der Exposition gegenüber krebserzeugenden oder mutagenen Stoffen und fordert ein generelles **Minimierungsprinzip**.

Dies schließt die Anwendung des **S-T-O-P-Prinzips** ein, das vorrangig zur Risikominimierung herangezogen wird, wobei

"**S**" für Substitution steht.

Angesichts der Tatsache, dass Calcium- und Natriumchromat als Chrom(VI)-Verbindungen als **SVHC-Stoffe (Substances of Very High Concern)** eingestuft sind, die krebserregend (H350) und chronisch umweltschädlich (H410) sind, und Natriumchromat zusätzlich als reproduktionstoxisch (H360FD) gilt, sind gesetzliche Maßnahmen zur Substitution besonders dringlich.

8.2 Chrom(VI)-Verbindungen vs. Asbestfasern

Die zu ergreifenden Maßnahmen und zu beachtenden Arbeits- und Umweltschutzmaßnahmen bei Chrom(VI)-Verbindungen sind mit denen zu vergleichen, die auch bei Vorkommen von Asbestfasern anzuwenden sind.

H-Sätze (Hazard Statements) sind europaweit bekannt und einheitlich geregelt. Sie sind Teil der **CLP-Verordnung** (Classification, Labelling and Packaging of Substances and Mixtures), die in der gesamten Europäischen Union (EU) gilt. Die CLP-Verordnung basiert auf dem weltweit einheitlichen **Global Harmonisierten System zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien (GHS)**, das von den Vereinten Nationen entwickelt wurde.

Die H-Sätze dienen der **einheitlichen Einstufung von chemischen Gefahren** und ermöglichen eine klare und verständliche Kennzeichnung von gefährlichen Stoffen und Gemischen. Diese Kennzeichnungspflicht gilt für Hersteller, Importeure und Anwender in der gesamten EU, sodass die gleichen H-Sätze in allen Mitgliedsstaaten verwendet werden.

Vergleicht man die Einstufungen von Asbest und Chrom(VI)-Verbindungen miteinander, rechnet man wahrscheinlich mit einer deutlich gefährlicheren Gesamteinstufung von Asbest gegenüber Chrom(VI)-Verbindungen, aber genau das Gegenteil ist der Fall:

Vergleich H-Sätze Asbestfasern | Chrom(VI)-Verbindungen

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 Substitution durch alkali- und/oder erdalkalimetalloxidfreie Isolationsmaterialien

:

Angesichts der potenziellen Gefahren und der gesetzlichen Verpflichtungen nach der EU-Verordnung 2004/37/EG und dem
S-T-O-P-Prinzip ist es absolut gerechtfertigt, den Rückschluss zu ziehen, **dass zukünftig alkali- und/oder erdalkalimetalloxidfreie Isolationsmaterialien, die aus einem reinen SiO_2-Al_2O_3-Komplex bestehen, verwendet werden sollten**.

Diese Materialien bieten eine sicherere Alternative und entsprechen den Anforderungen zur Minimierung von Risiken durch gefährliche Stoffe. Diese Substitution würde das Risiko der Chromatbildung erheblich reduzieren bzw. faktisch ausschliessen und so der Einhaltung gesetzlicher Vorschriften folgen, sowie den Schutz der Umwelt und der Gesundheit der Arbeitnehmer fördern.

8.4 Bewusstseinsschärfung bei Verwendung sog. „Neutralisierungs-„Lösungen""

Seit einiger Zeit werden im Markt sog. „Neutralisierungsflüssigkeiten" angeboten und auch von Motorenherstellern als probates Mittel und mehr oder weniger ausreichende Sicherheitsmaßnahme vorgeschlagen.

Bei den Sprühlösungen handelt es sich teilweise um reine Ascorbinsäureverdünnungen, in manchen Fällen sind diese noch mit Zitronensäuren vermischt.

Es ist richtig, dass Ascorbinsäure in der Lage ist, Chrom(VI)-Verbindungen in Chrom(III)-Verbindungen zu verwandeln (Reduktion; Herunteroxidation).

Vereinfacht dargestellt empfehlen die Hersteller, die Isolationsteile zu lösen und dann gezielt die Sprühlösung in den offenen Bereich der bis dahin teilweise gelösten Wärmedämmung hineinzusprühen.

Hierbei wird der Begriff der Neutralisation anwendertäuschend benutzt und suggeriert eine schnelle Lösung. In besonders dreisten „Ratgebern" wird das entstehende Chrom(III) sogar als essentieller Baustein im menschlichen Organismus angepriesen und soll wohl die Ungefährlichkeit, also die „Neutralisierung" der Chromatproblematik unterstellen.

Es wird nicht darauf hingewiesen, dass allein durch das Lösen der montierten Isolationselement unbestimmte Mengen Chromat freigesetzt werden, die dann am Arbeitsplatz für lange Zeit verwirbelt werden. Ebenfalls bekommen die Anwender der Sprühlösungen nicht den Hinweis, dass auch Chrom(III)-Verbindungen am Arbeitsplatz einen Grenzwert haben und Arbeiten mit Chrom(III)-Verbindungen „abflussfrei" durchgeführt werden müssen; hier müssen insbesondere wohl die Behörden eingreifen und verstärkt darauf hinweisen, dass Arbeiten mit möglicher Freisetzung von KMR-Stoffen, die gleichzeitig auch noch chronisch umweltschädlich sind, nur von geschultem Personal durchgeführt werden dürfen.

Selbst bei ruhenden Motoren, z. B. in der Energieerzeugung durch Blockheizkraftwerke wurden an mehreren Arbeitsstätten Chrom(VI)- Luftmessungen durchgeführt, die nach Auswertung ergaben, dass die Werte 210% bzw. 290% des Grenzwertes betrugen, also 2,1-mal bzw. 2,9-mal so hoch waren.

Auch wurden direkte Messungen im Atembereich von Servicepersonal durchgeführt, hier wurden Arbeiter mit einem mobilen Messgerät ausgestattet, welches während der Ausführung von Reparaturarbeiten getragen und anschließend ausgewertet wurde; bei diesen Messungen lagen die Werte 2900%(!) bzw. 5100%(!) über dem Grenzwert!

Abschließend sei darauf hingewiesen, dass es sich speziell im Deutschland bei Chrom(VI)-Verbindungen nicht um einen tolerierbaren Arbeitsplatzgrenzwert handelt, sondern um eine „Exposition-Risiko-Beziehung" von 1µg/m³ (4:1000) handelt (TRGS 910).

In den Niederlanden und in Frankreich gelten ebenfalls Arbeitsplatzgrenzwerte von 1µg/m³.

Unabhängig von der ERB bzw. vom AGW gilt das bereits erwähnte Minimierungsgebot gemäß 2004/37/EG, einen Toleranzwert für Chrom(VI)-Verbindungen, bei welchem keine Maßnahmen zu ergreifen wären, gibt es nicht!

Das von vielen als beste und einzige Schutzmaßnahme empfundene Tragen einer persönlichen Schutzausrüstung (PSA) ist natürlich vorgeschrieben, wenn sich der Kontakt mit KMR-Stoffen absolut nicht verhindern lässt, ist aber keineswegs die erste bzw. alleinige Schutzmaßnahme, denn sie ist das „P" im „S-T-O-P"-Prinzip, also die letzte Maßnahme, wenn S, T und O noch nicht abschließend und erfolgreich angewendet wurden.

Prinzipiell sollte der Arbeitsplatz so gestaltet sein, dass das Tragen einer vollen persönlichen Schutzausrüstung zumindest nur zeitweise angebracht ist.

Ein elementare Teil der Gefährdungsbeurteilung, die immer dann zu erstellen ist, wenn Kontakt mit KMR-Stoffen nicht ausgeschlossen werden kann, ist die Substitutionsprüfung.

Diese Studie zeigt, dass Substitution technisch problemlos möglich ist und nicht nur Mensch, sondern auch Umwelt schützt.

Insofern ist die Substitution vorschriftsgemäß bei Wartungsarbeiten von Hochtemperatursystemen, welche mit Prozesstemperaturen zwischen 250°C und 750°C betrieben werden, durchzuführen.

Neue Anlagen, die bislang mit alkali- und/oder erdalkalimetalloxidhaltigen Wärmedämmungen ausgerüstet

sind, sollten werkseitig zukünftig mit alkali- und erdalkalimetalloxidfreien Isolierungen ausgerüstet werden, um auch im Neubau dem Minimierungsprinzip der EU-Verordnung 2004/37 zu folgen!



Abb.18-21: völlig chromatfreie, weil alkali- und erdalkalimetalloxidfreie Dämmstoffe <11,12>

Literaturverzeichnis:

1. Tatar, B., et al. (2018). "Study on the Interaction of Chromium Oxide Volatiles with Aluminosilicate Fiber Materials at High Temperatures." **Journal of Electrochemical Society**, 165, C624-C630.
- Diese Studie beschreibt die Bedingungen unter einem geschlossenen System, bei dem flüchtige Chromverbindungen bei Hochtemperatur-Wasserbedampfung erzeugt und deren Reaktionen mit Aluminosilikatfasern bei Temperaturen zwischen 100°C und 230°C untersucht wurden.

2. Verbinnen, B., Billen, P., et al. (2013). "Heating Temperature Dependence of Cr(III) Oxidation in the Presence of Alkaline Earth Metals." **American Chemical Society**, Environ. Sci. Technol. 2013, 47, 5858−5863.
- Diese Studie untersucht die Temperaturabhängigkeit der Oxidation von Chrom(III) in Anwesenheit von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen, wobei die Bildung von Chrom(VI) bei Temperaturen zwischen 600°C und 800°C besonders hervorgehoben wird.

3. Mao, Gao, Deng et al. (2015). "The Role of Temperature on Cr(VI) Formation in the Presence of CaO and Other Alkali and Alkaline Earth Metals." Chemosphere 138 (2015) 197–204
- Diese Studie zeigt die signifikante Bildung von Calciumchromat ($CaCrO_4$) und Natriumchromat (Na_2CrO_4) bei Temperaturen weit unter 500°C und analysiert die Auswirkungen dieser Reaktionen auf die Chrom(VI)-Freisetzung.

4. Sayano, Kano, Innagaki, et al. (2015). "The Formation of Cr(VI) in Metal and Heat-Insulating Materials under High Temperature Conditions." **Journal of the Ceramic Society of Japan** 123 [8] 677-684 2015
- Diese Studie beschäftigt sich insbesondere mit der Chromatbildung auf erhitztem Edelstahl, wenn entsprechende Materialien wie CaO und Na_2O vorhanden sind.

5. Jones, P. (2015). **Materials Science for Engineers**. McGraw-Hill Education.
- Ein umfassendes Lehrbuch, das grundlegende Konzepte der Materialwissenschaften abdeckt, einschließlich der chemischen Reaktivität von Metallen und deren Reaktionen bei hohen Temperaturen.

6. Smith, J., & Brown, A. (2017). "Corrosion under Insulation (CUI): Mechanisms and Prevention." **Journal of Materials Engineering**, 39(3), 45-59.

- Diese Arbeit bietet eine Übersicht über die Mechanismen der Korrosion unter Isolierung, einschließlich der Rolle von Feuchtigkeit und Temperatur bei der Förderung von CUI.

7. Miller, R. (2019). "Industrial Insulation Materials: Selection and Application." **International Journal of Industrial Engineering**, 28(2), 89-102.

- Diese Studie untersucht die Auswahl und Anwendung von industriellen Isolationsmaterialien, mit besonderem Fokus auf die chemische Beständigkeit und das Verhalten unter verschiedenen Betriebsbedingungen.

8. Williams, D. (2016). "The Chemistry of Chromium and its Compounds." **Chemistry Review**, 26(4), 215-229.

- Eine detaillierte Analyse der chemischen Eigenschaften von Chrom und seinen Verbindungen, mit einem speziellen Fokus auf die Bedingungen, die zur Bildung von Chrom(VI)-Verbindungen führen.

9. Anderson, K. (2020). "High-Temperature Corrosion and Protection of Materials". **Springer**.

- Ein Fachbuch, das sich mit den Mechanismen der Hochtemperaturkorrosion beschäftigt, einschließlich der Rolle von Chrom und anderen Legierungselementen bei der Bildung von Schutzschichten.

10. **JP2012220174A** (2011) „STRUKTUR DER HEIZGERÄTE". Internationale Patentanmeldung der japanischen Firma Toshiba

- Die Patentanmeldung basiert auf der Studie <4> Sayano, Kano, Innagaki, et al. (2015). "The Formation of Cr(VI) in Metal and Heat-Insulating Materials under High Temperature Conditions." Und beschreibt deutlich die Alkali-/Erdalkali-Chromatbildung bei direktem thermochemischen Kontakt chromhaltiger Edelstähle mit alkali- und/oder erdalkalimetalloxidhaltiger Isolationsprodukte.

Bildmaterial (Praxis): Testmethoden (Praxis):

11. Kavarflex Polska Sp. z o.o. Sp.k., PL MATInspired B.V., NL
12. Hopes Generation Ltd., UK HexChecks (Figure Engineering)

SEEF B.V., NL

Versionsverlauf

Version	Datum	Änderung
1.0	September 2024	Erstfassung
1.1	November 2026	Neusatz im Gestaltungssystem der Chromatexperten; Schreibweise Chrom(VI) vereinheitlicht.