Kommentar des

Zentralverbandes Oberflächentechnik e.V. (ZVO)

zum Thema

Vorschlag zur Priorisierung von Cobalt(II)-sulphate, Cobalt(II)-dinitrate, Cobalt(II)-dichloride, Cobalt(II)-acetate und Cobalt(II)-carbonate zur Aufnahme in den Anhang XIV der REACh Verordnung

im Zuge der

public consultation

bis zum 14.09.2011

Einsatz der zweiwertigen Kobaltsalze in

KONVERSIONSSCHICHTEN

In der europäischen GALVANOTECHNIK

1 Präambel

Die Galvano- und Oberflächentechnik ist eine wichtige Schlüssel- und Querschnitts-Technologie und damit einer der Motoren des technischen Fortschritts.

Innerhalb der Galvanotechnik bilden Zink und Zinklegierungen mit nachfolgenden Konversionsschichten für den kathodischen Korrosionsschutz von Stahlbauteilen einen besonderen Schwerpunkt mit wachsender Bedeutung.

Ressourcenschonung und CO_2-Minderung erfordern langlebige Wirtschaftsgüter mit optimierten technologischen Eigenschaften. Zink- und Zinklegierungsbeschichtungen mit darauf abgeschiedenen Konversionsschichten tragen auf Grund ihrer korrosionsschützenden Eigenschaften wesentlich zur Erreichung dieser Ziele bei.

Generell kann gesagt werden, dass Zink/Zinklegierungen optimalen Korrosionsschutz mit geringstem Materialeinsatz und niedrigen Kosten ermöglichen.

Die Verwendung von Cobalt(II)-salzen und ihre Bedeutung für die Oberflächentechnik, den Maschinen- und Anlagenbau, den Automobilbau, Verbesserung der Haftung von aufzutragenden Lackschichten und weitere Industriezweige, wie z.B. Bauindustrie in Europa muss eine Zukunft haben, um die spezifischen Eigenschaften für die Anwendung von galvanischen Korrosionsschutzsystemen unter Verwendung von Zink- und Zinklegierungsschichten mit nachfolgenden Konversionsschichten zu erhalten.

Der Kommentar richtet sich an die Europäische Chemikalienagentur (ECHA), bezüglich des Vorschlags zur Priorisierung von Co(II)-Salzen (Kobaltsulfat, -nitrat, -chlorid und-acetat) zur Aufnahme in den Anhang XIV der REACh – Verordnung.

Der Zentralverband Oberflächentechnik e.V. kann auf Grund der unten angeführten Argumente die Aufnahme der Kobalt-Salze in den Anhang XIV der REACh-Verordnung nicht unterstützen.

Im Falle der Aufnahme dieser Stoffe in den Anhang XIV der REACh-Verordnung fordert der ZVO eine Ausnahme von der Zulassungspflicht für die Verwendung von Co(II)-Salzen (Kobaltsulfat, -nitrat, -chlorid und -acetat) zum Zwecke der Erzeugung von Konversionsschichten auf Zink- und Zinklegierungsschichten bei galvanischen Korrosionsschutzsystemen.

2 ALLGEMEINES

Bei der Erzeugung von Konversionsschichten werden die verzinkten Bauteile in eine Behandlungslösung, die entweder dreiwertige oder sechswertige Chrom-Verbindungen enthält, eingetaucht. Die Lösungen reagieren chemisch mit der Metalloberfläche und erzeugen dünne, ca. 30 bis 1.000 Nanometer (nm) starke Umwandlungsschichten, die sogenannten Konversions- oder Passivierungsschichten.

Die Langlebigkeit von Bauteilen hängt in sehr starkem Maße von der zusätzlichen Korrosionsschutzwirkung der Konversionsschicht ab. Die Konversionsschichten verzögern den Erstangriff auf die metallische Schutzschicht aus Zink bzw. Zinklegierung. Sie werden aus diesem Grunde überwiegend zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit z.B. von verzinkten Bauteilen im Automobil angewendet.

2.1 Chemische Verfahren zur Erzeugung von Konversionsschichten basierend auf dreiwertigen Chromverbindungen

Lösungen auf Basis sechswertiger Chrom-Verbindungen zur Erzeugung von korrosionsschützenden Konversionsschichten wurden schon in den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts eingesetzt.

Mit der EU-Richtlinie 2000/53/EG des Europäischen Parlaments über Altfahrzeuge sowie nachfolgend der EU-Richtlinie 2002/95/EG (Elektroschrottverordnung) wurde der Einsatz von Chromatierschichten für Pkw und Elektrobauteile verboten.

Mit großen Anstrengungen von Zulieferindustrie, Beschichtungsbetrieben und Automobilindustrie wurden zunächst nur labormäßig verfügbare sogenannte Passivierungen auf Basis dreiwertiger Chromverbindungen zur Marktreife gebracht.
Dabei stellte sich heraus, dass ein vergleichbarer Korrosionsschutz, wie er aus sechswertigen Chromatierungen erzielbar ist, nur mit Zusatz von Kobaltsalzen in den dreiwertigen Passivierungslösungen möglich ist.

Mit Stichtag 1. Juli 2007 wurden zur Nachbehandlung von verzinkten/ zinklegierungsbeschichteten Bauteilen für bauartmäßig neu zugelassene Pkw nur noch dreiwertige Passivierungen eingesetzt. Auch für die meisten anderen Anwendungen haben sich diese Systeme am Markt etabliert.

Die Lösungen zur Erzeugung von Konversionsschichten enthalten weiterhin Neutralsalze, die zum Teil auch im Lebensmittelbereich Anwendung finden. Hier sind u.a. Natriumfluorid (Zahnpasta) und Natriumnitrat zu nennen. Die eingesetzten dreiwertigen Chromverbindungen bilden mit den Neutralsalzen Komplexe und reagieren mit der Metalloberfläche des eingetauchten Bauteils. Auf diesem Wege entstehen geeignete Chrom(VI)-freie Konversionsschichten.

Es zeigt sich, dass Cr(III)-basierte Passivierungen nur dann mit hohem Korrosionsschutz möglich sind, wenn den Applikationslösungen Kobaltsalze zugesetzt werden und Kobalt als Hydroxid (feuchter Zustand) bzw. Oxid (getrockneter Zustand) mit < 2 % bezogen auf die Konversionsschicht in diese eingelagert wird.

Der Zusatz von Kobaltsalzen ist insbesondere erforderlich, wenn der Korrosionsschutz auch in warmen bzw. heißen Umgebungen gefordert ist (z.B. Motorraum, Bremsen, Getriebe usw. sowie Elektroteile in Gehäusen usw.). Hier sind kobalthaltige Lösungen Stand der Technik und bisher für reine Zinkschichten und Zink-Eisen-Legierungen unverzichtbar.

3 Mögliche Gesundheitsgefahren

3.1 Mögliche Gesundheitsgefahren bei Einwirkung von Kobalt(II)-salzen

Akute Toxizität, dermal:

Werte für eine Aufnahme löslicher Kobaltsalze über die Haut liegen nicht vor, eine sensibilisierende Wirkung auf die Haut wird aber vermutet.

Akute Toxizität, Inhalation

Werte zur akuten Toxizität von löslichen Kobaltverbindungen durch Inhalation liegen nicht vor. Aus zweijährigen Studien an Ratten besteht jedoch der Verdacht einer chronischen Toxizität mit Schädigung der Atmungsorgane.

3.1.1 Bewertung der Messwerte

Eine gesundheitliche Schädigung durch unbeabsichtigte orale Aufnahme löslicher Kobaltsalze besteht nicht. In Bereichen, wo mit Kobaltsalzen oder kobaltsalzhaltigen Gemischen gearbeitet wird, besteht ein striktes Verbot der Aufnahme von Lebensmitteln und striktes Rauchverbot. Eine unbeabsichtigte Aufnahme kann daher ausgeschlossen werden.

Eine Sensibilisierung der Haut kann ebenfalls ausgeschlossen werden. Hier besteht ein ausreichender Schutz durch Anlegen von persönlicher Schutzausrüstung (Handschuhe, Schutzkleidung). Der Arbeitgeber ist verpflichtet, die Einhaltung der Verpflichtung zum Tragen persönlicher Schutzausrüstung zu kontrollieren.

Die mögliche Gefährdung durch Einatmen von kobaltsalzhaltigen Aerosolen oder Partikeln wird anlagentechnisch durch geeignete Absauganlagen verhindert. Die Wirksamkeit dieser Schutzmaßnahmen wird durch regelmäßige Arbeitsplatzmessungen durch die technischen Aufsichtsdienste der Berufsgenossenschaften kontrolliert. Bei einer Messung, die 2004 in einem Betrieb durchgeführt wurde, der eine kobaltsulfathaltige Passivierung zur Passivierung von galvanisch abgeschiedenen Zinkschichten im Einsatz hat, wurde an mehreren Messstellen im Betrieb gemessen. Die Ergebnisse waren wie folgt:

Messplatz	Messwert Kobalt
1	<0,001 mg/m³
2	<0,00063 mg/m³
3	<0,00061 mg/m³
4	<0,00059 mg/m³.

Als Grenzwert galt der 2004 noch gültige MAK-Wert mit <0,1 mg/m³.

Die Messwerte zeigen, dass bei entsprechenden anlagentechnischen Voraussetzungen der damals geltende Grenzwert sicher einzuhalten war und somit eine Exposition der Mitarbeiter an diesen Anlagen mit einatembaren Fraktionen von Kobaltverbindungen sicher auszuschließen ist.

3.2 Gefährdete Personen

Bei Nichtbeachtung bestehender Sicherheitsvorschriften besteht beim Umgang mit Kobalt(II)-salzen in der betrieblichen Praxis die Gefahr der Gesundheitsgefährdung, so dass die Mitarbeiter zur frühzeitigen Erkennung eventueller gesundheitlicher Beeinträchtigungen regelmäßig untersucht werden. Hinzuweisen ist darauf, dass in den Beschichtungsbetrieben zur Erzeugung von Konversionsschichten nur flüssige Mischungen zum Einsatz kommen.

Arbeitsmedizinische Vorsorgeuntersuchungen sind bei Mitarbeitern erforderlich, die durch das mögliche Einatmen von Kobaltverbindungen in Form atembarer Stäube oder Aerosole oder durch Hautkontakt gefährdet sein können.

3.3 Schutzmaßnahmen am Arbeitsplatz

Zum Schutz der Mitarbeiter ist das Unternehmen verpflichtet, durch Messungen am Arbeitsplatz mögliche Einwirkungen von Kobaltverbindungen zu ermitteln und hierdurch die dauerhafte Effektivität der getroffenen Schutzmaßnahmen – z.B. die Leistungsfähigkeit der Abluftanlagen – zu überprüfen.

Zur Durchführung der arbeitsmedizinischen Vorsorgeuntersuchungen muss der Arbeitgeber einen hierzu ermächtigten Arzt beauftragen. Diese „Ermächtigung des Arztes“ stellt sicher, dass er über die erforderlichen Fachkenntnisse sowie über die notwendige Einrichtung und Ausstattung verfügt und die Untersuchungen gemäß den Vorschriften ausführt.

4 Umweltschutz bei Konversionsschichten

4.1 Umweltschutz bei Verwendung kobalthaltiger Lösungen

Kobalthaltige Lösungen zur Ausbildung von Chrom(III)-basierten Konversionsschichten werden stromlos betrieben. Die Anwendung erfolgt teilweise bei Temperaturen von 25 – 40 °C, in einigen Fällen bis zu 65 °C. Sofern entsprechende anlagentechnische Voraussetzungen geschaffen wurden, wie z.B. eine Absaugung, entstehen durch diese Verfahrenstechnik keine gefährlichen Aerosole und eine Belastung der Luft am Arbeitsplatz ist faktisch auszuschließen, siehe auch 3.2.1.

Präventive Maßnahmen dienen dem Arbeits- und Umweltschutz. Zur sicheren und kontinuierlichen Einhaltung der gesetzlichen Anforderungen am Arbeitsplatz und in der Umwelt werden in den Betrieben folgende Maßnahmen umgesetzt, überwacht und dokumentiert:

- regelmäßige Überprüfung von Leistung und Funktion der Abluftsysteme, wenn erforderlich
- jährlich wiederkehrende sicherheitstechnische Unterweisung der Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter
- Nutzung der persönlichen Arbeitsschutzausrüstung
- Rauch-, Ess- und Trinkverbote am Arbeitsplatz
- regelmäßige und wiederkehrende Raumluftmessungen
- jährliche Gesundheitsuntersuchungen der Mitarbeiter/-innen

Bei konsequenter Umsetzung der o.g. Maßnahmen führt dies zu dem Ergebnis, dass weder Mitarbeiter noch Umwelt mit Kobalt(II)-Salzen in Kontakt kommen. Dadurch wird eine Belastung von Mensch und Umwelt sicher vermieden.

4.1.1 Kobalt(II)-salze im Abwasser

Das Kobalt liegt in wässriger Lösung als Kation vor. Durch die pH-Werteinstellung in den alkalischen Bereich kann das Kobalt als Kobalthydroxid bis < 1 mg/L gefällt werden. Derzeit gibt es für Galvaniken und diesen Parameter noch keinen Grenzwert in der AbwV bzw. im Anhang 40 zu dieser Verordnung.

5 Wirtschaftliche Bedeutung von Passivierungs- und Konversionsschichten auf Zink und Zinklegierungen

5.1 Wirtschaftliche Bedeutung der Beschichtungsbetriebe für Europa

Der Absatz von reinen Passivierungslösungen (Chrom(III)-basiert) und Chromatierungen (Chrom-VI)-basiert) für die galvanische Verzinkung in Europa beträgt etwa 40 Millionen Euro, davon etwa 16 Millionen € in Deutschland. Dies entspricht einem Kosten- bzw. Umsatzanteil von etwa 2,5 % bei den Galvanisierbetrieben, die Zinkbeschichtungen ausführen. Daraus errechnet sich ein Fertigungsvolumen bei den Beschichtungsbetrieben von europaweit etwa: 1.600 Millionen Euro.

Die europaweite Wertschöpfung von etwa 1.600 Millionen Euro, die durch Betriebe der galvanischen Verzinkung generiert wird, ist bei einem Verwendungsverbot von Kobalt(II)-salzen in Europa direkt betroffen.

- Der Anteil an Kobalt-relevanten Anwendungen beträgt etwa 1.200 Mio. Euro

Der Fertigungsanteil deutscher Betriebe am europäischen Markt beträgt etwa 40%. Das Fertigungsvolumen der Verzinkungsbetriebe beträgt damit für Deutschland etwa 640 Millionen Euro. Davon beträgt

- der Anteil an Kobalt-relevanten Anwendungen etwa 480 Mio. Euro

5.2 Gesamtwirtschaftliche Bedeutung der Konversionsbeschichtung

5.2.1 Beispiel Automobilindustrie in Deutschland

Ein Umsatzanteil von etwa 45 % der von Verzinkungsbetrieben beschichteten Bauteile geht in die Automobilindustrie, z.B. für Gehäuse, Befestigungsschienen, Bremsenteile, Rohrleitungen, Sicherheitsschellen, Getriebe- und Stossdämpferkappen, Kraftstoff-pumpen, Schrauben, usw. Laut VDA (Stand 25.03.2011) wurden in 2010 in Deutschland 5.552.409 PKW gebaut sowie 353.576 Nutzfahrzeuge.

Bei einem Durchschnittverkaufspreis von in Deutschland hergestellten PKW von ca. 25.000 € (Annahme VDA) ergibt sich damit ein Fertigungsumfang von 140.000 Mio. € allein in der deutschen Automobilindustrie, der zur Sicherstellung von Langlebigkeit und Funktionssicherheit zahlreiche verzinkte Bauteile erfordert (geschätzt: etwa 500 -1.000 Bauteile mit Konversionsbeschichtung auf Zink bzw. Zinklegierung pro Fahrzeug).

Wenn der finanzielle Rahmen nicht berücksichtigt wird und nur die für den Automobilbau in Deutschland veredelten Artikel mit > 500 Teilen pro Pkw berechnet werden, bedeutete dieses, dass ohne die Veredlung mit galvanischen Zinkbeschichtungsprozessen mehr als 2,8 Milliarden Teile pro Jahr nicht mehr in den Galvaniken bearbeitet würden.

5.2.2 Beispiel Fensterbeschlaghersteller in Europa

Ein Umsatzanteil von etwa 20 % der von Verzinkungsbetrieben benötigten Spezialchemikalien geht in die Herstellung von Beschlägen für den Fensterbau. Der Gesamtbedarf an chemischen Produkten für die galvanische Oberflächenveredlung in diesem Segment beträgt in Europa etwa 25 Mio. Euro pro Jahr, davon etwa 8 Mio. € für kobalthaltige Passivierungen.

Ein sehr großer Teil der Beschichtungen wird in Deutschland, Frankreich, Slowenien und Österreich ausgeführt. Die galvanische Veredlung von Fensterbauteilen trägt mit einem Umsatzanteil von etwa 100 Mio. Euro pro Jahr zum europäischen Sozialprodukt bei und bewirkt durch einen hohen Anteil manueller Arbeit gesicherte Arbeitsplätze für etwa 3.000 Menschen.

Insgesamt generieren die europäischen Hersteller von Fenster- und Türbeschlägen einen Jahresumsatz von etwa 3.000 – 4.000 Mio. € und beschäftigen etwa 16.000 – 20.000 Mitarbeiter.

6 Zusammenfassung

Unverzichtbare Eigenschaft beschichteter Stahlteile, die in allen Bereichen von Industrie, Gewerbe und auch im Haushalt zum Einsatz kommen, ist der kathodische Korrosionsschutz mittels Zink und Zinklegierungsschichten, der durch Konversionsschichten verstärkt wird. Die galvanische Korrosionsschutzbeschichtung verlängert die Nutzungsdauer von Stahlteilen um die Faktoren von 20 – 100 und leistet so einen wesentlichen Anteil daran, dass eine ressourcenschonende Industrie und Wirtschaft erst möglich wird.

Zur Anwendung kobaltfreier Passivierungen liegen bisher nur begrenzte Praxiserfahrungen vor. Hier ist noch eine umfangreiche Erprobung durch die Galvanisierbetriebe erforderlich; Optimierungen und Anpassungen in der Applikationstechnik müssen erarbeitet werden. In weiten Bereichen sind Sicherheitsaspekte zu berücksichtigen. Es sind derzeit keine Kobalt freien Passivierungen am Markt, die bei einer Temperaturbelastung der gefertigten Artikel einen nur annähernd gleichen Korrosionsschutz bieten.

Ein Verbot des Einsatzes von Kobaltsalzen in Passivierungen würde den Korrosionsschutz der beschichteten Teile deutlich vermindern und damit negative Auswirkungen auf die Langlebigkeit und Nachhaltigkeit des industriellen Wirtschaftens in Europa haben. Verstärkter Rohstoffeinsatz und zusätzlicher Energieverbrauch wäre die Folge und würde die europäischen Klimaschutzziele und Senkungsbestrebungen zum CO_2 Ausstoß belasten.

Der Zentralverband Oberflächentechnik e.V. kann auf Grund der oben angeführten Argumente die Aufnahme der Kobalt-Salze in den Anhang XIV der REACh-Verordnung nicht unterstützen.

Im Falle einer Aufnahme der Stoffe Kobalt(II)-dinitrat, Kobalt-dichlorid, Kobalt(II)-sulfat, Kobalt(II)-diacetat, Kobalt(II)-carbonat in den Anhang XIV der REACh-Verordnung fordert der ZVO eine Ausnahmeregelung für die Verwendung von Kobaltsalzen in Lösungen zur Erzeugung von Konversionsschichten auf Zink- und Zinklegierungsschichten bei galvanischen Korrosionsschutzsystemen.