Kommentar des

Zentralverbandes Oberflächentechnik e.V. (ZVO)

zum Thema

Vorschlag zur Priorisierung von Kobaltsalzen zur Aufnahme in den Anhang XIV der REACh Verordnung

Einsatz von Cobalt(II)-sulphate, Cobalt(II)-dinitrate, Cobalt(II)-dichloride, Cobalt(II)-acetate und Cobalt(II)-carbonate in Elektrolyten zur elektrochemischen Reduktion

in der europäischen GALVANOTECHNIK

Präambel

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

Innerhalb der Galvanotechnik werden Kobaltsalze u.a. als Legierungsbestandteil zur Herstellung von Gold- bzw. Zinn-Kobalt-Überzügen aus wässrigen Lösungen verwendet. Die Vergoldung bildet einen besonderen Schwerpunkt mit wachsender technischer und wirtschaftlicher Bedeutung. Die Wertschöpfung, die sich aus der Veredelung von Oberflächen ergibt, stärkt die Wirtschaftsregion Europa und sichert die Wettbewerbsfähigkeit Europäischer Produkte auf dem Weltmarkt.

Ressourcenschonung erfordert langlebige Wirtschaftsgüter mit optimierten technologischen Eigenschaften. Kobaltlegierungsschichten tragen auf Grund ihrer tribologischen, ästhetischen und mechanischen Eigenschaften wesentlich zur Erreichung dieser Ziele bei.

Der Kommentar richtet sich an die Europäische Chemikalienagentur (ECHA), bezüglich des Vorschlags zur Priorisierung von Kobaltsalzen (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. Es wird auf die Verwendung der Stoffe und seine Bedeutung für die Oberflächentechnik, die Elektronikindustrie, Sanitär-, Möbel-, Bedarfsmittel-, Uhren-, Schmuckindustrie, Medizintechnik und weitere Industriezweige in Europa eingegangen und dargelegt aus welchen spezifischen Gründen die galvanische Vergoldung eine Zukunft haben muss.

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 Kobaltsalzen (Cobalt(II)-sulphate, Cobalt(II)-dinitrate, Cobalt(II)-dichloride, Cobalt(II)-acetate und Cobalt(II)-carbonate) zum Zwecke der Erzeugung von kobalthaltigen metallischen Schichten bei der galvanischen Beschichtung.

Elektrochemische Verfahren zur Abscheidung metallischen Kobalts aus wässrigen Lösungen

Allgemeines

Bei diesen Verfahren werden die zu beschichtenden Bauteile in eine wässrige Kobaltsalz haltige Lösung eingebracht. Durch elektrochemische Reduktion wird metallisches Kobalt als reines Metall oder als Bestandteil in Legierungen abgeschieden.

Als Ergebnis dieses Beschichtungsprozesses ist an der Bauteiloberfläche ausschließlich für den Endverbraucher unbedenkliches metallisches Kobalt vorhanden.

Die elektrochemischen Verfahren zur Abscheidung von metallischem Kobalt aus Kobalt-Salz haltigen Lösungen finden in der Abscheidung als Legierungsbestandteil bei der Vergoldung ihre Hauptanwendungsgebiete.

Technische und dekorative/korrosionsschützende Vergoldung aus kobalthaltigen Lösungen

Bei der galvanischen Vergoldung wird das metallische Kobalt in Schichtstärken der Legierung von 0,4 – 10 Mikrometern (µm) elektrochemisch aus wässrigen Kobalt-Salz haltigen Lösungen abgeschieden. Diese Schichten weisen eine hohe Härte und Korrosionsbeständigkeit auf. Sie werden aus diesem Grunde als Verschleiß- und Korrosionsschutz in zahlreichen Industriebereichen eingesetzt:

- Sanitärindustrie
- Möbelindustrie
- Bedarfsmittelindustrie (z.B. Haushaltsgegenstände)
- Uhren- und Schmuckindustrie
- Medizintechnik

Von wirtschaftlicher und technischer Bedeutung sind neben der Härte die Verschleiß- und die Korrosionsbeständigkeit auch die folgenden Eigenschaften:

- optisch ansprechender, metallischer Glanz
- chemisch beständig
- thermisch belastbar
- recyclingfähig und toxikologisch unbedenklich
- gute Lötbarkeit
- hohe Verfügbarkeit

In der Kombination ihrer Eigenschaften stellen Kobaltlegierungsschichten, welche aus wässrigen Lösungen hergestellt werden, eine alternativlose

Schlüsseltechnologie für viele Anwendungen dar. Einige Beispiele der Beschichtung:

- Korrosionsschutz in Kombination mit dekorativen Anforderungen und Verschleißschutz in Sanitärindustrie, Möbel-, Schmuck-, Elektroindustrie und vielen anderen Bereichen

- Kein abrasiver Verschleiß im Umgang mit Fasern, wie bei der Reinigung im Sanitärbereich

- Kein abrasiver Verschleiß bei Schleifkontakten in der Elektronikindustrie

- Korrosionsschutz gegenüber Hautschweiß

- Antiallergen in Schmuck- und Uhrenindustrie

- thermische Belastung: Sonneneinstrahlung, heißes Wasser, Küchengeräte

- Zinn-Kobalt ermöglicht Trommelbeschichtung für Kleinteile überwiegend in der Sanitäindustrie

Der elektrochemische Beschichtungsprozess für diese Oberflächen zeichnet sich aus durch:

- niedrige Bearbeitungstemperatur, ermöglicht universellen Einsatz bei einer großen Zahl von Grundmaterialien
- reversibler auftragender Prozess
- geeignet für Klein- und Großbauteile
- kostengünstige Beschichtung auch und gerade unter Berücksichtigung vor- und nachgelagerter Prozesse
- prozesssicher und gut automatisierbar
- überwiegend geschlossene Stoffkreisläufe

Zusammenfassend ist festzustellen, dass viele Bereiche des täglichen Lebens die technischen Vorzüge der Kobaltlegierungsschicht nutzen. Durch den Einsatz dieses Beschichtungsverfahrens, werden verschiedenste Bauteile vor Verschleiß und Korrosion geschützt und somit deren Lebensdauer und Einsatzzeit enorm verlängert. Somit liefert die Mitabscheidung von Kobalt einen wesentlichen Beitrag zur effizienten Nutzung von Ressourcen.

Das kobaltlegierte Gold ist integrativer Bestandteil moderner Fertigung von Elektronik- und Konsumgütern. Mit Kobalt legiertes Gold ist in wichtigen Artikeln und Produkten technisch und wirtschaftlich ohne Alternative. Dieses gilt sowohl innerhalb als auch außerhalb Europas.

Eine Einschränkung der Verwendung von Kobalt-Salz haltigen Lösungen zur Vergoldung wird zu einer erheblichen Verlagerung von Fertigungsstätten aus dem europäischen Wirtschaftraum führen.

Umwelt- und arbeitsschutzrechtliche Aspekte

Stoffkreislaufführung

Die für den elektrochemischen Vergoldungsprozess eingesetzten Kobaltverbindungen unterliegen folgenden Reaktionen und Abläufen:

- Reduktion zum metallischen Kobalt als beabsichtigte Reaktion
- Austrag aus dem Prozessbehälter in die Spülen
- Austrag aus dem Prozessbehälter über die Abluft und deren Reinigung
- Regeneration oder stoffliche Verwertung

Zur Verminderung von Verlusten und zur Vermeidung von Umweltbelastungen wird der Austrag von Kobaltsalzen mit den Spülwässern in die Vergoldungsstufe zurückgeführt und damit die Verdunstungsverluste des Elektrolyten ausgeglichen. Für die Vergoldung ist in den meisten Fällen eine fast vollständige Rückführung möglich. Sollte dieses nicht umgesetzt werden können, werden der ersten Spüle nach dem Vergoldungselektrolyten Spülen mit Systemen zum Recycling wie Elektrolyse oder Ionenaustauscherharze zur Abreicherung der Metalle am Eintragsort nachgeschaltet.

Arbeitsschutzrechtliche und arbeitshygienische Gesichtspunkte im Umgang mit Kobaltsalzen

Bei der elektrochemischen Abscheidung des metallischen Kobalts aus wässrigen Lösungen entstehen Aerosolnebel, die durch geeignete und dem Stand der Technik entsprechende Abluftsysteme mit Reinigungseinrichtungen erfasst und als gereinigte Abluft abgeführt werden.

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
- 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 Kobaltsalzen in Kontakt kommen. Dadurch wird eine Belastung von Mensch und Umwelt sicher vermieden.

Zusätzlich ist der Einsatz von geeigneten Netzmitteln in offenen Behältern zur Absenkung der Oberflächenspannung geeignet, um die Entstehung von Sprühnebeln sicher zu vermindern.

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.

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.
Die fachgerechte und sichere Verwendung von Kobaltsalzen als Einsatzstoff bei der elektrochemischen Beschichtung ist bei fast allen Betrieben gegeben.

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.

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.

Wirtschaftliche Bedeutung der elektrochemischen Abscheidung von Kobalt aus kobaltsalzhaltigen Lösungen

Allgemeines

Industriell hergestellte Bauteile aus Eisen- und NE- Metallen und Kunststoffen weisen auf Grund der verwendeten Werkstoffe für die verschiedenen Einsatzzwecke oft nur ungenügende funktionelle bzw. dekorative Eigenschaften auf. Dies gilt z.B. für den Korrosionsschutz, die Härte, die chemische Beständigkeit, Tribologie oder für Optik, Haptik und Glanz.

Erst durch aufgebrachte Beschichtungen erhalten sie ihre Eignung für den funktionellen oder für den dekorativen Einsatz.

Eine solche Beschichtung stellt die elektrochemische Kobaltlegierungsabscheidung dar, die sowohl funktionell bedeutungsvolle als auch dekorativ ansprechende Schichten erzeugt. Die elektrochemisch abgeschiedene metallische Kobaltlegierung steigert durch seine hohe Härte bei dekorativen Oberflächen den Verschleißwiderstand, verbessert gleichzeitig die Korrosionsbeständigkeit eines Bauteils maßgeblich und erhöht damit dessen Lebensdauer.

Vergoldung

Die Vergoldung stellt die bevorzugte Endoberfläche für eine Mehrheit von galvanisierten Konsum- und Ausrüstungsgütern dar. Qualitativ und wirtschaftlich erreichen alternative Oberflächen nicht die benötigten Eigenschaften. Der wirtschaftliche Nutzen besteht, bei vergleichbar kleinem Aufwand, in der optisch attraktiven Oberfläche mit hoher Härte, chemischer Beständigkeit und toxikologischer Unbedenklichkeit. Dadurch ist eine lange Gebrauchsdauer der beschichteten Güter gewährleistet. Als Beispiel sei hier die Verwendung der technischen Vergoldung von Elektronikbauteilen in Form von vergoldeten Steckern genannt. Selbst bei intensivem gewerblichen Einsatz schützt diese Gold-Kobalt-Oberfläche über Jahre hochwertige Bauteile. Die technische Gold-Kobalt-Oberfläche trägt damit zur Schonung von Ressourcen bei.

Zusammen mit der Kobaltlegierungsabscheidung würden auch vorgeschaltete und nachgeschaltete Fertigungsschritte in Regionen vorteilhafterer Rahmenbedingungen abwandern, zumal die Einfuhr beschichteter Güter wegen der toxikologischen Unbedenklichkeit des metallischen Kobalts keinen Beschränkungen unterliegen würde. Hochwertige und absolut unbedenkliche Oberflächen würden ersatzweise importiert.

Branchenvielfalt

Die korrosionsschützende/dekorative Gold-Kobalt- bzw. Zinn-Kobalt-Oberfläche ist eine auf weite Bereiche der Wirtschaft angewandte Fertigungstechnik. Daher wird sie als eigenständige Branche nicht wahrgenommen. Die Kobaltlegierungsabscheidung ist unverzichtbarer Bestandteil vieler Industriebreiche, z.B. Elektronikindustrie und bisher ohne Alternative.

Elektronikindustrie:

- Schaltgerätebau, für Klein- und Großanlagen
- Elektromotorenbau
- Interieur: Türöffner, Schalter, Einfassungen, Blenden, etc.

Sanitärindustrie:

- Armaturen
- Drahtkörbe
- Seifenspender

- Handtuchhalter
- Drückergarnituren

Bedarfsgegenstände:

- Elektrokleingeräte
- Haushaltsgegenstände
- Unterhaltungselektronik

Möbelindustrie:

- Beschläge
- Stuhlrohre
- Garderoben
- Drahtkörbe
- Lampen
- Reflektoren

Weitere Industriezweige:

Schmuck- und Uhrenindustrie, Medizinische Instrumente und Musikinstrumenteindustrie sind weitere bedeutende Abnehmerbereiche kobaltlegierter Beschichtungen.

Bewertung von Alternativtechnologien

Die in 0 genannten Industriezweige beschichten Artikel zum Teil im eigenen Haus oder im Produktmix bei Beschichtungsdienstleistern um wirtschaftlicher arbeiten zu können. Artikelhersteller sind sich somit oft nicht bewusst, dass hier Abhängigkeiten in der eigenen Lieferkette bestehen. Durch ein Verbot von Cobalt(II)-sulphate, Cobalt(II)-dinitrate, Cobalt(II)-dichloride, Cobalt(II)-acetate und Cobalt(II)-carbonate zur Kobaltabscheidung sind somit Industriezweige gefährdet, die verschiedenste Produkte des täglichen Lebens herstellen. Um alternative Technologien zu bewerten und auch umzustellen sind oft Freigaben der Prozesse erforderlich, die sich über mehrere Jahre erstrecken, da insbesondere in der Sanitär-, Möbel- und Luftfahrtindustrie mögliche Risiken mit Auswirkung auf die Sicherheit und Zuverlässigkeit der Baugruppen ausgeschlossen werden müssen.

Kobaltoberflächen sind nach dem Beschichtungsprozess frei von Kobaltsalzen.

Welche Alternativen stehen zur Verfügung

Zink-Kupfer (Messing)

- Geringe Härte und Verschleißbeständigkeit
- Geeignet nur für Kleinteile mit geringer Oberfläche

- Aufwendige Prozessführung
- Nachbehandlung durch Lackieren erforderlich
- Nicht einsetzbar in der Elektronikindustrie

Lack

- Geringe Härte und Verschleißbeständigkeit
- Nicht anti-adhesiv
- Keine elektrische Leitfähigkeit
- Keine Shielding Eigenschaften
- Geringe Wertigkeit
- Schlechte Haptik
- Schlechte Akzeptanz durch Verbraucher
- Korrosionsschutz abhängig von Schichtdicke und Schichtkombination
- Geringe Lösemittelbeständigkeit
- Fehlende Passivierung von unbeschichteten Bereichen
- Kosten: Faktor 2 - 5

Schlussbetrachtung

Metallische Schichten mit Kobaltoberfläche sind im Markt weit verbreitet und etabliert. Der Trend in der Schmuck-, Sanitärindustrie sowie anderen Industriezweigen geht nach wie vor in Richtung Haptik und Optik der metallischen Gold-Kobalt-Oberfläche unter Berücksichtigung bestehender Qualitätsstandards.

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 der Aufnahme dieser Stoffe in den Anhang XIV der REACh-Verordnung fordert der ZVO eine Ausnahme von der Zulassungspflicht für die Verwendung von Kobaltsalzen (Cobalt(II)-sulphate, Cobalt(II)-dinitrate, Cobalt(II)-dichloride, Cobalt(II)-acetate und Cobalt(II)-carbonate) zum Zwecke der Erzeugung von kobalthaltigen metallischen Schichten bei der galvanischen Beschichtung.