

Technische Regeln für Gefahrstoffe	Ersatzstoffe und Verwendungsbeschränkungen - Zinkchromate und Strontiumchromat als Pigmente für Korrosionsschutz - Beschichtungsstoffe	TRGS 602
---	---	-----------------

Die Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) geben den Stand der sicherheitstechnischen, arbeitsmedizinischen, hygienischen sowie arbeitswissenschaftlichen Anforderungen an Gefahrstoffe hinsichtlich Inverkehrbringen und Umgang wieder. Sie werden vom

Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS)

aufgestellt und von ihm der Entwicklung entsprechend angepasst.

Die TRGS werden vom Bundesminister für Arbeit und Sozialordnung im Bundesarbeitsblatt (BArbBl.) und vom Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit im Bundesgesundheitsblatt bekannt gegeben.

Dieses Blatt gilt für den Einsatz von Ersatzstoffen und die Verwendungsbeschränkungen für Zinkchromat und Strontiumchromat als Pigmente für Korrosionsschutz-Beschichtungsstoffe.

Vorschriften der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) sind eingearbeitet und durch senkrechte Randstriche gekennzeichnet.

Inhalt

- 1 Anwendungsbereich
- 2 Stoffcharakteristik
- 3 Verwendung
- 4 Ersatzstoffe und Ersatzverfahren
- 5 Verwendungsbeschränkungen

1 Anwendungsbereich

1.1 (1) Der Arbeitgeber soll prüfen, ob Stoffe oder Zubereitungen mit einem geringeren gesundheitlichen Risiko, als die von ihm in Aussicht genommenen, erhältlich sind. Ist dem Arbeitgeber die Verwendung dieser Stoffe und Zubereitungen zumutbar, soll er nur diese verwenden. Das Ergebnis der Prüfung nach Satz 1 ist der zuständigen Behörde auf Verlangen darzulegen.

(2) Der zuständigen Behörde ist unverzüglich anzuzeigen:

1. die Herstellung eines krebserzeugenden Gefahrstoffes der Gruppe I oder II,
2. ein Herstellungsverfahren, in dem zwischenzeitlich ein Stoff der Gruppe I oder II vorkommt,
3. die Verwendung eines krebserzeugenden Gefahrstoffes der Gruppe I oder II zu dem Zweck, einen Stoff, eine Zubereitung oder ein Erzeugnis herzustellen oder, im Fall von Asbest, eine Leistung zu erbringen.

(3) Der Arbeitgeber hat den betroffenen Arbeitnehmern oder, wenn ein Betriebs- oder Personalrat vorhanden ist, diesem einen Abdruck der Anzeige nach Absatz 2 zur Kenntnis zu geben.

(4) Die zuständige Behörde kann dem Arbeitgeber die Verwendung eines krebserzeugenden Gefahrstoffes untersagen

1. bei krebserzeugenden Gefahrstoffen der Gruppe I, wenn deren Verwendung nicht erforderlich ist,
2. bei krebserzeugenden Gefahrstoffen der Gruppe II, wenn
 - deren Verwendung nicht erforderlich ist und
 - durch ein Verbot keine unverhältnismäßige Härte entstehen würde.

(5) Die Absätze 2 bis 4 und Nummer 1.2.3.2 Abs. 3 GefStoffV gelten nicht, wenn krebserzeugende Gefahrstoffe

1. zum Zwecke der Forschung hergestellt oder verwendet werden,
2. zum Zwecke der Prüfung ihrer Eigenschaften oder ihrer Zusammensetzung verwendet werden oder
3. als Vergleichssubstanz für analytische Untersuchungen verwendet werden.

(6) Wird die Auslöseschwelle für krebserzeugende Gefahrstoffe der Gruppen II und III bei bestimmungsgemäßer Anwendung behördlich oder berufsgenossenschaftlich anerkannter Verfahren oder Geräte nicht überschritten, gelten die §§ 18, 28 GefStoffV sowie Abs. 2 und 4 nicht.

1.2 Auch eine Unterschreitung von Grenzwerten entbindet nicht von der Verpflichtung zum Einsatz von Ersatzstoffen.

2 Stoffcharakteristik

Die Stoffcharakteristik der verschiedenen Zinkchromate und des Strontiumchromats zeigt Tab. 1.

Tabelle 1

Chemische Bezeichnung	Formel	CAS*)	Synonym/Handelsname	Aussehen	Löslichkeit (g/l Wasser)
Zinkchromat	ZnCrO_4	13530-65-9	Chromsäure-Zinksalz (1:1); Zinkgelb	Zitronengelbes Pulver	unlöslich
Zinktetroxichromat ¹⁾	$\text{ZnCrO}_4 \cdot 4 \text{Zn(OH)}_2$	15930-94-6	Basisches Zinkchromat ZTO-Chromat; Zinktetrahydroxichromat	Gelbes Pulver	⇐ 0,04
Basisches Zinkkaliumchromat	$4 \text{Zn} \cdot \text{K}_2\text{O}$ $4 \text{CrO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	37300-23-5	Basisches Zinkchromat C. I. Pigmentgelb Zinkchromat-Pigment; Zitronengelb	Zitronengelbe trikline Blättchen	2,5 - 5
Zinkkaliumchromat	$\text{KZn}_2(\text{CrO}_4)_2\text{OH}$	11103-86-9	Chromsäure-Kalium Zinksalz (2:2:1) Zinkgelb	Gelbes Pulver	geringfügig löslich
Strontiumchromat	SrCrO_4	7789-06-2	Pigmentgelb 32 Strontiumchromat A Strontiumgelb	Gelbes Pulver	⇐ 2

*) Chemical Abstracts Service Nr. [7]

1) Hierbei sind auch andere Zinkpolyoxidchromate zu berücksichtigen.

2.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften und Wirkungen

Neben der passiven Beschichtung mit rein mechanischer Abschirmwirkung (barrier coatings) ist die Wirkungsweise von aktiven Korrosionsschutzpigmenten (anticorrosive coatings) auf Chromatbasis insbesondere bestimmter Zinkchromate durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet:

- Ausbildung eines alkalischen Mediums bei Feuchtigkeitzutritt
- Kathodisch und anodischer Schutz der Metalloberfläche durch Redoxreaktionen
- Inaktivierung korrosionsfördernder Chlorid- und Sulfationen infolge Bildung entsprechender schwerlöslicher Salze
- pH-Wert-Stabilisierung und Abpuffern saurer Reaktionsprodukte aus der Atmosphäre und von Bindemittel.

2.2 Hinweise auf Gesundheitsgefahren

(1) Neben sensibilisierenden und irritativen Wirkungen vorwiegend der Zinkchromate nach Haut- und Schleimhautkontakt werden sowohl Zink- als auch Strontiumchromat in der MAK-Werte-Liste [5] als eindeutig krebserzeugend ausgewiesene Gefahrstoffe aufgeführt.

(2) Beim Menschen ist nach inhalativer Langzeitwirkung der Bronchialbereich als Zielorgan der Karzinombildung zu sehen. In der Zinkchromatpigment herstellenden Industrie [4] sowie bei Anwendern zinkchromathaltiger Korrosionsschutzmittel im Spritzverfahren [3] wurde ein signifikant erhöhtes Bronchialkrebsrisiko ermittelt.

2.3 Gruppe nach GefStoffV

Zink- und Strontiumchromat sind im Anhang II Nummer 1.1 GefStoffV [11] in der Gruppe II (stark gefährdend) bei = 1 Gew.-% und in der Gruppe III (gefährdend) bei < 1-0,1 Gew.-% in Gefahrstoffen ausgewiesen.

2.4 Kennzeichnung

Stoffe und Zubereitungen werden mit der Aufschrift "Kann Krebs erzeugen in Form atembare Stäube" und "GefahrstoffV-Gruppe II" gekennzeichnet.

3 Verwendung

(1) Zinkchromate und Strontiumchromat zählen zu den aktiven Korrosionsschutzpigmenten und werden sowohl in Haftungsmitteln wie auch in Grundanstrichen verwendet [2,9].

(2) Haftgrundmittel oder sog. Wash- bzw. Reaktionsprimer sind definiert als haftungsvermittelnde und darüber hinaus passivierende Mittel zur Metallvorbehandlung für den nachfolgenden Anstrich.

(3) Vorzugsweise verwendet werden 2-Komponenten-Washprimer mit mindestens 5 Gew.-% Zinktetraoxichromat als Korrosionsschutzmittel mit einem Chromanteil von ca. 15-20% bezogen auf Chromsäure (CrO_3) [6,10,12]. Grundanstriche bzw. Grundbeschichtungen oder Grundierungen bestehen aus einer oder mehreren Schichten besonderer Haftfestigkeit zur Verbindung des Untergrundes mit den späteren Anstrichschichten. Als antikorrosiv wirkende Pigmente finden insbesondere Zinkchromate unterschiedlicher stöchiometrischer Zusammensetzung wie z. B. basisches Zinkkaliumchromat und Strontiumchromat Anwendung.

(4) Gemäß DIN 55902 [6] enthalten Chrompigmente in Grundanstrichen einen Chromat-Gehalt von mindestens 42% berechnet als Chromsäure und einen Zinkgehalt von 35 bis 40 % berechnet als Zinkoxid.

4 Ersatzstoffe und Ersatzverfahren

4.1 Ersatzstoffe

4.1.1 Haftgrundmittel

Für die passivierende Bearbeitung von Oberflächen, die aus Aluminium-Legierungen bestehen, bieten sich z.Z. noch keine Haftgrundmittel an, die Zinkchromat-freie Rezepturen enthalten.

4.1.2 Grundanstriche

Zink- oder Strontiumchromate in Grundanstrichen sind je nach Anwendungsgebiet durch folgende Stoffe bzw. Verfahren ersetzbar.

4.1.2.1 Basisches Zinkphosphat-Hydrat und basisches Zinkaluminiumphosphat-Hydrat

(1) Die schützende Wirkung dieser aktiven Korrosionsschutzpigmente beruht auf einer Phosphatisierung des Metallgrundes.

(2) Gesundheitsgefahren

Bei anfallenden Schweißarbeiten von mit Zinkphosphat-/Zinkaluminiumphosphat-Pigmenten behandelten Werkstücken kann zinkoxidhaltiger Schweißrauch auftreten. Eine Inhalation dieser Rauche kann zu der als Zinkrauch-Fieber bekannten Symptomatik führen.

4.1.2.2 Zinkstaub

Bei Grundanstrichen mit Zinkstaub unterscheidet man zwei Arten:

1. Die zinkstaubreichen Anstriche enthalten im Trockenfilm 92 bis 95% reinen Zinkstaub. Das Bindemittel hat nur die Aufgabe, die Zink-Partikel zu benetzen und eine Haftung auf dem Untergrund zu gewährleisten.
2. Bei den zinkarmen Anstrichen besteht die Pigmentierung aus einer Mischung von ca. 45-64 % Zinkstaub und 10-20 % Zinkoxid. Das Bindemittel wird nach der voraussichtlichen Belastung ausgewählt. Hauptsächlich eingesetzt werden Epoxidester, Epoxid-/Polyamid-Kombinationen und Alkylsilicate [2].

4.1.2.3 Bariummetaborat ($\text{BaB}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$)

(1) Bariummetaborat ist sowohl in Dispersions- wie auch in Ölfarben als Korrosionsschutzpigment einsetzbar. Modifiziertes Bariummetaborat ist nicht nur auf Grundierungen beschränkt, sondern kann in allen Lackschichten eingesetzt werden. Somit ist in einem Mehrschichtaufbau ein durchgehender Korrosionsschutz gewährleistet. Es kann in Alkyd-, Acryl- oder Epoxidharzen wie auch in Chlorkautschuk eingesetzt werden.

(2) Gesundheitsgefahren

Da es sich bei Bariummetaborat um eine in Wasser bis zu 0,4% lösliche Verbindung handelt, ist sie anderen löslichen Bariumverbindungen in ihrer Gesundheitsgefährdung gleichzusetzen.

4.1.2.4 Bleihaltige Korrosionsschutzpigmente

(1) Auf den Einsatz von bleihaltigen Korrosionsschutzpigmenten sollte wegen möglicher Umweltbelastungen weitestgehend verzichtet werden. Ausnahme: Bleimennige für den schweren Korrosionsschutz bei Sanierung langlebiger Stahlbauten und wenn eine vollständige rostfreie Oberfläche während der Vorbehandlung nicht erzielt werden kann.

(2) Gesundheitsgefahren

Bleihaltigen Korrosionsschutzmitteln muss aus arbeitsmedizinisch-toxikologischer Sicht eine besondere Bedeutung zugemessen werden. Neben oraler Aufnahme kommt der inhalativen Inkorporation infolge Spritz-, Schleif- und insbesondere Schweißarbeiten besondere Bedeutung zu. (Für Schutzmaßnahmen beim Umgang mit bleihaltigen Korrosionsschutzmitteln s. a. TRGS 505).

4.1.2.5 Zink- und Calciumferrite

Zink- und Calciumferrite werden auch als Korrosionsschutzpigmente eingesetzt. Ihre aktive Wirkung beruht auf einer Metallseifenbildung [13].

4.2 Ersatzverfahren

4.2.1 Phosphatieren

Phosphatierungen werden vorteilhaft bei Eisen-, Aluminium- und Zink-haltigen Werkstoffen als Korrosionsschutzverfahren eingesetzt. Hierbei werden durch chemische Reaktionen auf den zu schützenden Metalloberflächen schwer lösliche Metallphosphate gebildet [8].

4.2.2 Zinkstaubfarbenanstriche mittels Coil-Coating-Verfahren

(1) Die kontinuierliche Beschichtung von Blechen in großen Breiten und Längen wird als Coil-Coating bezeichnet. Beschichtet wird im Nass- oder Folienverfahren, wobei jeweils eine Kunststoffbeschichtung des Bleches erfolgt.

(2) Folgende Verfahren finden industriell Anwendung:

1. DACROMED

Eine wasserlösliche Dispersion auf Basis von Chromsäure und Zinkstaub wird bei ca. 150 °C auf dem Blech eingebrannt.

2. ZINCROMETALL

Ein Epoxidharz mit hohem Anteil an Zinkstaub wird bei ca. 250 °C auf dem zu beschichtenden Blech eingebrannt.

3. INMOZINC

Bei Inmozinc handelt es sich um einen Zweischichtaufbau auf dem vorphosphatier-tem Blech:

- Zinkprimer auf Basis von Epoxidharz; Einbrenntemperatur 235-250 °C;
- Gleitlack; Einbrenntemperatur 230-250 °C.

4.2.3 Dickschichtsysteme

Korrosionsschutz für normale und teilweise auch hohe Beanspruchungen lässt sich auch mit Beschichtungssystemen erzielen, die frei von aktiven Pigmenten sind. Durch die Aufbringung höherer Schichtdicken wird die Diffusion von Wasserdampf und damit eine der Korrosionsursachen entscheidend gemindert. Eine Reihe dieser Dickschichtsysteme ist von der Bundesanstalt für Materialprüfung und -forschung geprüft und begutachtet worden.

4.2.4 Metallische Überzüge

4.2.4.1 Schmelztauchverfahren

Mit dem Schmelztauchverfahren können gleichmäßige und gut schützende metallische Überzüge hergestellt werden. An der Grenzzone findet eine Legierungsbildung statt. Durch Schmelztauchverfahren lassen sich beispielsweise verzinkte, verzinkte (feuerverzinkte), verbleite oder aluminierete Überzüge herstellen.

4.2.4.2 Diffusionsmetallüberzüge

Bei diesem Verfahren wird das Metall des schützenden Überzugs meist in Dampf-Form in der Hitze auf der Stahloberfläche abgeschieden und kann infolge Diffusion in unterschiedlicher Tiefe in das zu schützende Metall eindringen. Technisches Interesse haben die Verfahren:

1. Chromdiffusion ("Inchromierung")

Hierbei findet eine Anreicherung bis 35 % der äußeren Stahloberfläche (0,1-0,2 mm) mit Chromatomen statt. Die Eigenschaften der so entstandenen Stahloberfläche entsprechen denen von Chrom-Stählen.

2. Sherardisieren

Bei dieser bei ca. 400 °C stattfindenden oberflächlichen Legierungsbildung von Stahl und Zink werden Korrosionsschutzüberzüge ähnlich denen der Feuerverzinkung gebildet. Sie weisen jedoch eine relativ raue Oberfläche auf, die eine gute Haftung nachfolgender Beschichtungen gewährleistet.

4.2.4.3 Elektrolytische (galvanische) Überzüge

Bei diesem auch als Elektroplattierung bezeichneten Verfahren wird das Überzugsmetall aus einer wässrigen Lösung geeigneter Metallsalze auf dem als Kathode geschalteten Gegenstand abgeschieden. Als Metallsalze finden u.a. Zink, Zinn, Kupfer, Edelmetalle und Legierungen wie Messing und Bronze Verwendung. Besonders bewährt hat sich elektrolytisch verzinktes Blech. Wird die Oberfläche beschädigt, bilden sich zwischen dem Eisen und Zink galvanische Elemente. Zink als Anode schützt das Eisen vor Korrosion, bis es verbraucht ist (anodische Opferwirkung des Zinks).

5 Verwendungsbeschränkungen

Auf Grund der großen technischen Bedeutung und der vereinzelt äußerst speziellen Anwendungsbereiche von Zink- und Strontiumchromat kann ein generelles Anwendungsverbot nicht ausgesprochen werden. Im Einzelfall ist zu prüfen, ob die unter Nummer 4 aufgeführten Ersatzstoffe oder Ersatzverfahren Anwendung finden können. Sobald dies der Fall ist, sollten Zink- und Strontiumchromat ersetzt werden.

Literatur

- [1] Adrian, G., Bittner, A. und M. Gawohl: Neue Korrosionsschutzpigmente auf Phosphat-Basis. Farbe + Lack, 87. Jahrgang 10 (1981)
- [2] Biethan, U. et al.: Lacke und Lösemittel. Eigenschaften Herstellung Anwendung. Verlag Chemie; Weinheim, New York (1979)
- [3] Dalager, N. A.: Cancer mortality among workers exposed to zinc chromate paints. J. Occup. Med. 22,1, 25-29 (1980)

- [4] Davies, J. M.: Lung cancer mortality among workers making lead chromates and zinc chromate pigments at three English factories. B. J. Ind. Med., 158-169 (1984)
- [5] TRGA 900 "MAK-Werte 1987"
- [6] DIN 55902 Zinkchromat-Pigmente
- [7] IARC-Monographs: Some metals and metallic compounds. International agency for research on cancer (Hrsg.), Vol. 23 (1980)
- [8] Oetteren van, K.-A.: Konstruktion und Korrosionsschutz. C. R. Vincentz Verlag, Hannover (1967)
- [9] Oetteren van, K.-A.: Korrosionsschutz durch Beschichtungsstoffe. Carl Hanger Verlag, München (1980)
- [10] Oetteren van, K.-A.: Ersatzstoffe für Chromatpigmente - Dokumentation - Bundesanstalt für Arbeitsschutz (1980)
- [11] Verordnung über gefährliche Stoffe (Gefahrstoffverordnung - GefStoffV) vom 26. August 1986 (BGBl. I S. 1470), geändert vom 16. Dezember 1987 (BGBl. I S. 2721)
- [12] Weise, H.: Taschenbuch für Lackierbetriebe. C. R. Vincentz Verlag, Hannover (1978)
- [13] Kresse, P.: Farbe + Lack, 84 (1978), S. 156-159