

# Sexvärt krom i stål, kobolt-, nickel- och zirkoniumlegeringar

## Bakgrund

RoHS- och ELV-direktiven som utfärdats av EU föreskriver en deklaration av det maximala innehållet av sexvärt krom (Cr VI) i ett stort antal produkter, inklusive stål och andra metalliska legeringar [1-2]. Anledningen till detta är att Cr VI föreningar är skadliga (toxiska) för människor och miljö [3].

## Oxidationstal för krom

Grundämnet krom är en övergångsmetall med oxidationstal i intervallet -2 till +6; av dessa är trevärt (Cr III) och sexvärt (Cr VI) de viktigaste. Dessa s.k. oxidations- eller valenstal är endast meningsfulla begrepp för grundämnena i molekylära substanser och flytande lösningar. De i särklass mest stabila kromföreningarna är de som innehåller Cr III. Cr VI föreningar är mycket reaktiva, starka oxidationsmedel.

## Olika typer av föreningar med sexvärt krom

De Cr VI föreningar som är vanligast förekommande i industriell och yttre miljö är kalciumkromat, kromtrioxid, natriumkromat och -dikromat, kaliumkromat och -dikromat, samt zinkkromat. Alla dessa föreningar är mer eller mindre vattenlösliga. När de går i lösning, bildar Cr VI komplexa joner av typ vätekromat ( $\text{HCrO}_4^-$ ), kromat ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), och dikromat ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). Ett flertal studier visar att det är dessa mycket reaktiva joner som skadar biologiska celler så att cancer uppstår [3].

## Krom i metalliska legeringar

Den helt dominerande andelen krom och andra legeringsämnen i stål — samt nickel-, kobolt- och zirkoniumbaslegeringar — finns i den metalliska matrisen tillsammans med huvudelementen för att ge förbättrade korrosions- och/eller mekaniska egenskaper.

*Här är viktigt att understryka att begreppet oxidationstal inte är relevant i en solid metall (ren metall eller legering). Detta följer av fysiken bakom atomernas bindning till varandra i en metall, där joner ej kan existera i det "hav" av fria elektroner som ger solida metaller deras karakteristiska egenskaper. Rent definitionsmässigt kan därför krom i en ren metallisk legering inte förekomma vare sig som Cr VI eller något annat jonisationstillstånd.*

## Möjlig existens av spårkvantiteter av Cr VI föreningar i metalliska legeringar

En mycket liten andel krom — i ovan nämnda legeringstyper — förekommer i mycket små, finfördelade partiklar bestående av andra kemiska faser, som generellt beskrivs som "icke-metalliska inneslutningar". Sådana inneslutningar varierar i storlek från mindre än en mikrometer upp till något tiotal mikrometer, och de är fullständigt omgivna av metall. Inneslutningar förekommer därför att det finns föroreningar i form av spårämnen som inte kan absorberas av den kristallina metallstrukturen, och dessa föroreningar reagerar med vissa metallatomer och bildar andra faser. De huvudsakliga spårämnen som orsakar bildandet av inneslutningar är syre och svavel, vilka bildar olika typer av oxider och sulfider beroende på sammansättningen av legeringen [4]. Det är viktigt att framhålla att mängden inneslutningar bestäms av mängden föroreningselement syre och svavel, inte av de med avsikt tillsatta legeringsämnena: Cr, Ni, Mn, Si, Mo etc. Moderna metallurgiska processer reducerar mängden föroreningar till mycket låga nivåer, därför är mängden inneslutningar också väldigt låga. Syrehalten är normalt lägre än 25 ppm och svavelhalten lägre än 10 ppm. Som resultat av dessa låga nivåer reagerar syret i huvudsak med mangan, och kromhaltiga oxider kan normalt sett inte bildas. Förekomsten av Cr VI föreningar i dessa legeringstyper är i hög grad hypotetisk, men om de förekommer alls är det endast i närmast obetydliga kvantiteter.

## Analysmetoder för att bestämma Cr VI

Analysmetoder för att bestämma Cr VI i fasta material är samtliga baserade på att först extrahera dessa utan att förändra specieringen (förekomstform) av krom. En av de mest använda och accepterade metoderna är US EPA 3060A [5]. Detta är en alkalisk uppslutningsprocedur för att extrahera Cr VI från lösliga, adsorberade och utfällda föreningar i jord, slam, sediment och restprodukter. Kromhalten i den extraktionslösningen bestäms med lämplig teknik. Tyvärr är det inte möjligt att tillämpa denna, eller någon annan extraktionsmetod, på solida metaller utan att påverka specieringen, d.v.s. att reducera Cr VI till Cr III. Som en följd av detta finns ingen tillgänglig analysmetod för direkt bestämning av mängden Cr VI i ett prov av solid metall.

## Slutsatser

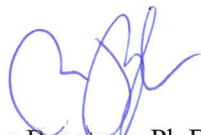
Baserat på tillgänglig kunskap om såväl kemisk sammansättning som de fysikaliska egenskaperna av metalliska legeringar, kan följande sägas om möjligheterna att påvisa och bestämma Cr VI i stål, kobolt-, nickel- och zirkonymbaserad legeringar:

- Cr VI föreningar kan endast förekomma i spårkvantiteter (under ppm-nivå, mg/kg) i stål och andra metalliska legeringar, i form av beståndsdelar av icke-metalliska inneslutningar.
- Innehållet av sexvärt krom är med säkerhet långt under de maximalt tillåtna halterna som fastställts av den Europeiska Kommissionen [6-7].
- Det finns ingen tillgänglig analysteknik för direkt bestämning av Cr VI i stål och andra metalliska legeringar.

## Referenser

1. Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of life vehicles.
2. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment.
3. Toxicological review of hexavalent chromium. US Environmental Protection Agency (1998).
4. R. Kiessling and N. Lange. Non-metallic inclusions in steel. The Iron and Steel Institute (London) Part II (1966) and Part III (1968).
5. Method 3060A: Alkaline digestion for hexavalent chromium. US Environmental Protection Agency (1996).
6. Commission Decision of 18 August 2005 amending Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council for the purpose of establishing the maximum concentration values for certain hazardous substances in electrical and electronic equipment.
7. Council Decision of 20 September 2005 amending Annex II of Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council on end-of-life vehicles.

Stockholm 2008-08-06



Arne Bengtson, Ph.D, Docent  
Head of Materials Analysis & Consulting Department



Bevis Hutchinson, Professor  
Scientific Advisor