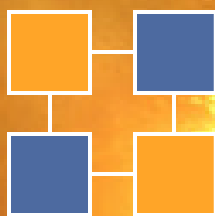


Alternative legeringer

En undersøgelse af mulighederne for at finde
erstatninger for bly i bronze



INDUSTRIENS
BRANCHEARBEJDSMILJØRÅD



Industriens Branchearbejdsmiljøråd
Postbox 7777
1790 København V
Telefon: 70 23 15 43
Telefax: 70 23 15 40
e-mail: ibar@ibar.dk
www.ibar.dk



Medarbejdersekretariat:
CO-industri
Vester Søgade 12
1790 København V
Telefon: 33 63 80 00
Telefax: 33 63 80 91
e-mail: ibar@co-industri.dk
www.co-industri.dk



Arbejdsgiversekretariat:
Dansk Industri
H.C. Andersens Boulevard 18
1787 København V
Telefon: 33 77 33 77
Telefax: 33 77 33 70
e-mail: di@di.dk
www.di.dk

Pjecen kan fås ved henvendelse til organisationerne. Den kan downloades fra www.i-bar.dk. Den kan endvidere købes hos Arbejdsmiljørådets Service Center "Arbejdsmiljøbutikken" tlf. 3614 3131. Bestillingsnummer: 10 21 04 (www.arbejdsmiljoebutikken.dk)

Tekst: Ingrid Pedersen/ Redaktionen.dk
Foto: Jens Bach og Harry Nielsen
Layout: Thomas Olivarius
Tryk: Hafnia Tryk A/S
Oplag: 1000

Marts 2003
ISBN nr.: 87-91080-68-1

Alternative legeringer

En undersøgelse af mulighederne for at finde erstatninger for bly i bronze



Forord

Industriens Branchearbejdsmiljøråd besluttede i1999 at gøre en indsats for løbende at medvirke til en forbedring af arbejdsmiljøet på landets støberier. Anvendelse af bly i forbindelse med støbning af bronze er et af de store problemer, da bly er et uønsket stof i arbejdsmiljøsammenhæng, men samtidig er både billigt og har mange gode tekniske egenskaber. Selv om der både i Europa og USA har været arbejdet på at finde erstatninger, er alternativerne endnu ikke alment anerkendt – bl.a. fordi der er en række andre forhold, der skal tages med i betragtning. Materialerne skal kunne genbruges og må ikke forringe miljøet eller arbejdsmiljøet på andre måder, og egenskaberne skal opfylde kvalitetskrav til det færdige produkt.

Udvalget for arbejdsmiljø i Støberibranchen bad derfor en række specialister om at gennemgå de undersøgelser og den forskning, der findes på området. Resultatet foreligger i rapporten *Forsøg med alternative legeringer til erstatning af blyholdige bronzer*, som Industriens Branchearbejdsmiljøråd udsendte i 2001.

Denne pjece er en sammenfatning af rapporten, og udvalget håber, den kan bidrage til diskussionen om alternativer til blyholdige legeringer, således at arbejdet for at få skabt alternativer – såvel miljø- som arbejdsmiljømæssigt – fortsætter.

Udvalget for arbejdsmiljø i Støberibranchen.

Fakta om bly:

Bly optages i kroppen ved indånding og via mave/tarmkanalen.

Ved længerevarende udsættelse for bly eller ved kortvarig udsættelse for store mængder bly kan der opstå helbredsskader i:

- **Nervesystemet:** Hjernens funktioner kan påvirkes i form af irritabilitet, nedsat koncentrationsevne og svigtende hukommelse. Muskelkraften kan blive nedsat, og der kan komme smerter og sovede fornemmelser i arme og ben.
- **Blodet:** Bly påvirker evnen til at danne røde blodlegemer, så der ved længere tids udsættelse kan opstå blodmangel.
- **Nyrerne:** Langvarig blypåvirkning kan medføre ødelæggelse af nyrevævet med nedsat nyrefunktion til følge.
- **Forplantningsevnen:** Bly påvirker både sædceller og ægceller, så evnen til at få børn nedsættes. Bly kan også påvirke fosterets udvikling.
- **Mave/tarmkanal:** Blypåvirkning kan medføre appetitløshed, fordøjelsesbesvær, forstoppelse og ved svær påvirkning mavesmerter. Visse blyforbindelser, fx blychromat, er optaget på Arbejdstilsynets liste over stoffer, som anses for at være kræftfremkaldende.



Bly er ikke strengt nødvendigt til støbning af bronze. Men da det har været kendt og brugt i over 3000 år på grund af en række gode egenskaber, er det svært at finde erstatninger, der har de samme egenskaber – og svært at overbevise industrien, industrielle designere og konstruktører om, at der findes andre brugbare materialer.

Men de skal findes, for bly er uhyre belastende for helbredet – store doser er dødelige, men mindre doser kan give hjerneskader, nyreskader, forhøjet blodtryk, fosterskader, mavesmerter og krampe.

En række alternativer til blyholdig bronze er: tin-bronze, aluminium-bronze, rustfrit stål, Se og Bi legeret bronze samt tin-bronze tilsat grafitpartikler.

En gruppe fagfolk bestående af lektor *Niels Tiedje*, lektor *Ole Broberg* og forskningsadjunkt *Kirsten G. Sørensen*, Institut for produktion og ledelse, DTU, produktionschef *Jesper B. Hansen*, Frese Metal og Stålstøberi, konsulent *Preben Olsen*, BST-Sorø, og overlæge *Rolf Petersen*, Arbejdsmedicinsk afdeling, Slagelse Sygehus, har for Industriens Branchearbejdsmiljøråd undersøgt alternativer til de blyholdige bronzelegeringer.

Det er dog ikke helt problemfrit at erstatte blyholdig bronze, for det kan medføre andre arbejdsmiljøproblemer.

Det er desuden forudsætning, at metallerne i de nye legeringer kan genbruges, og at de ikke skaber nye problemer i arbejdsmiljøet eller det ydre miljø. Der skal således også tages hensyn til, om de nye metaller har højere smeltetemperatur, så energiforbruget øges.

Materialer, der skal erstatte bronzelegeringer med bly, skal:

- mindst have samme støbetekniske, styrkemæssige og bearbejdningstekniske egenskaber som de legeringer, der bruges i dag
- kunne indgå i den eksisterende genbrugscyklus for metaller
- være arbejdsmiljø- og miljømæssigt forsvarlige i brug, montering og vedligehold
- kunne bortskaffes på betryggende vis
- have et prisniveau, der er rimeligt i forhold til prisen på traditionelt benyttede materialer.

Danmark har cirka 100 jernstøberier med i alt omkring 3000 ansatte. Heraf er der ca. 14-20 støberier med sammenlagt ca. 200 ansatte, der støber bronzelegeringer.

De støbte i år 2000 ca. 2000 ton bronze, og det formodes, at omkring 60-80 pct. af dem indeholdt bly. Bronzen videreforarbejdes i andre industrier. Det er imidlertid svært at vide, hvor mange mennesker der kommer i kontakt med det der. Men en række medarbejdere i industrier, der monterer eller tester nye anlæg med komponenter i blyholdig bronze, risikerer at blive udsat for forurening med bly.

Prisen på blybekendtgørelsen

For at kunne vurdere, hvad det vil koste at bruge alternative legeringer, har arbejdsgruppen regnet på, hvad det i dag koster virksomhederne at overholde blybekendtgørelsen.

Det antages, at 700 medarbejdere er i kontakt med de blyholdige bronzelegeringer, og efter de særlige forholdsregler vil omkostningerne være:

Estimat over omkostninger ved arbejde under blybekendtgørelsen

Arbejdstøj	1925 kr.	pr. mandeår
Badeforhold inkl. rengøring	350 kr.	pr. mandeår
Pause-rygerum inkl. rengøring	3750 kr.	pr. mandeår
Kitler til kantinebrug	112 kr.	pr. mandeår
Luft- og blymålinger	3500 kr.	pr. mandeår
Værnemidler	666 kr.	pr. mandeår
Rengøring af værnemidler	1410 kr.	pr. mandeår
Omlaceringer af medarbejdere	xx kr.	pr. mandeår
Eventuelle lægeundersøgelser	xx kr.	pr. mandeår
Daglig rengøring af arbejdsplads, støvsugning	11.250 kr.	pr. mandeår
Nedsat produktivitet pga foranstaltninger	xx kr.	pr. mandeår
Eventuelle løntillæg (smudstillæg)	xx kr.	pr. mandeår
I alt (kendte omkostninger):	22.963 kr.	pr. mandeår

I opgørelsen regnes der bl.a. med, at hver medarbejder skal have to sæt arbejdstøj per uge, og at de vaskes eksternt. Desuden kræves særlige badeforhold og rygerum, hyppige målinger af blyindholdet i blodet, særlige værnemidler og rengøring af disse, omlacering af gravide o.a.

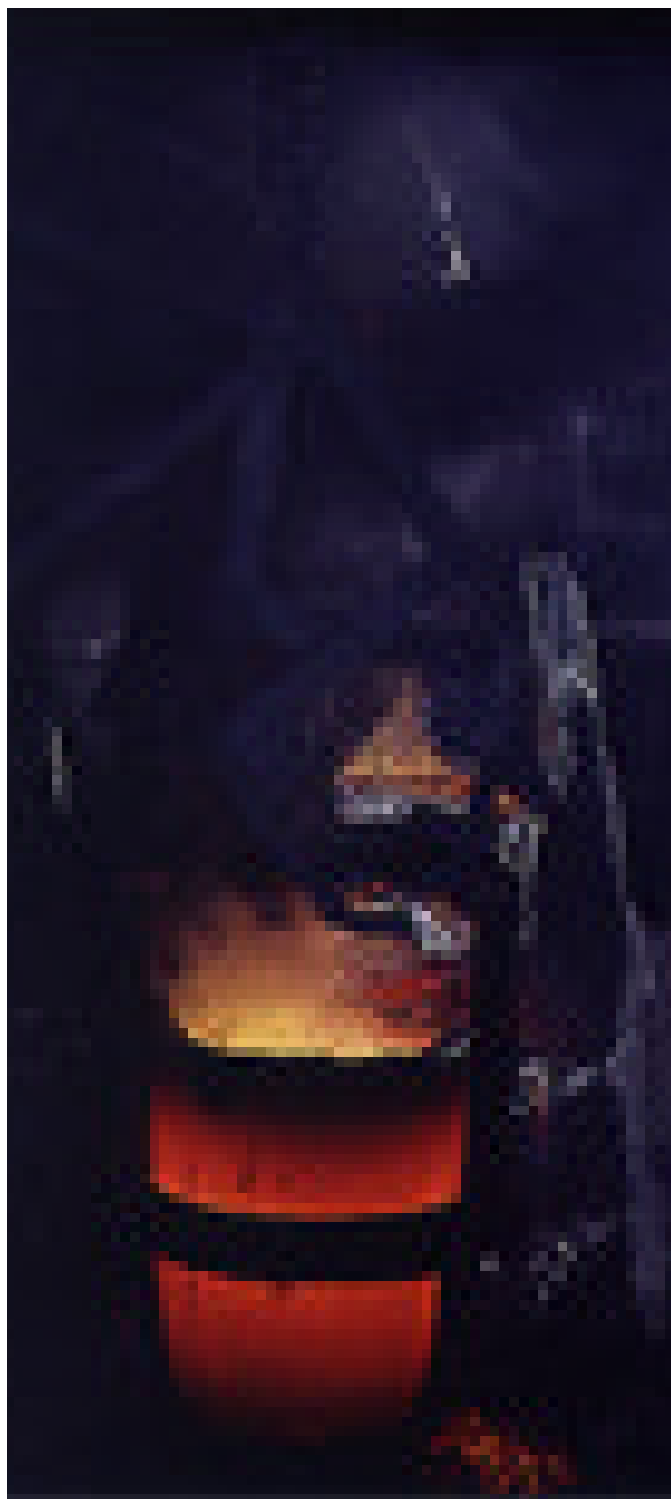
De samlede omkostninger bliver 22.963 kr. per mandeår, næsten 6,5 millioner kr. årligt – eller 6,96 kr. per kilo bronze.

En del af disse udgifter kan spares ved en renere teknologi.

Alternativer

Ekspertgruppen har studeret en række alternativer og sammenlignet dem med standardmaterialet Rødgods –5, RG5, (DS 3001-5204), der er den mest brugte kobberlegering i Danmark. (Den består af Cu med 5 wt% Sn, 5 wt% Zn og 5 wt% Pb).

Gruppen har også vurderet alternativerne ud fra fysiske arbejdsbelastninger, (støj, tunge løft etc.), kemisk påvirkning af de ansatte (toksikologi, røg, støv m.m.) og på det ydre miljø (mængden og arten af affald, energi og materialeforbrug). Fordele og ulemper skal vurderes, for selv om en ny legering er dyrere i indkøb, kan den i det lange løb være billigere, fordi der opnås miljømæssige eller produktionsmæssige besparelser.



Oversigt over metalleres toksiske virkninger

Metal	Luftveje	Nyrer	Hjerte/kar	Hjerne	Nerver	Hud
Aluminium	T,A			(T)		
Beryllium	K,T					(A,T)
Bismuth		T		(T)		
Bly		(T)	T	T	T	T
Jern	T					
Kobolt	T,(K),A		(T)			(A)
Kobber	T					
Krom	A,K	T				A,T
Mangan	T			T	(T)	
Nikkel	K,T,(A)					A
Selen	T			T	T	
Tin	T					
Zink	T					

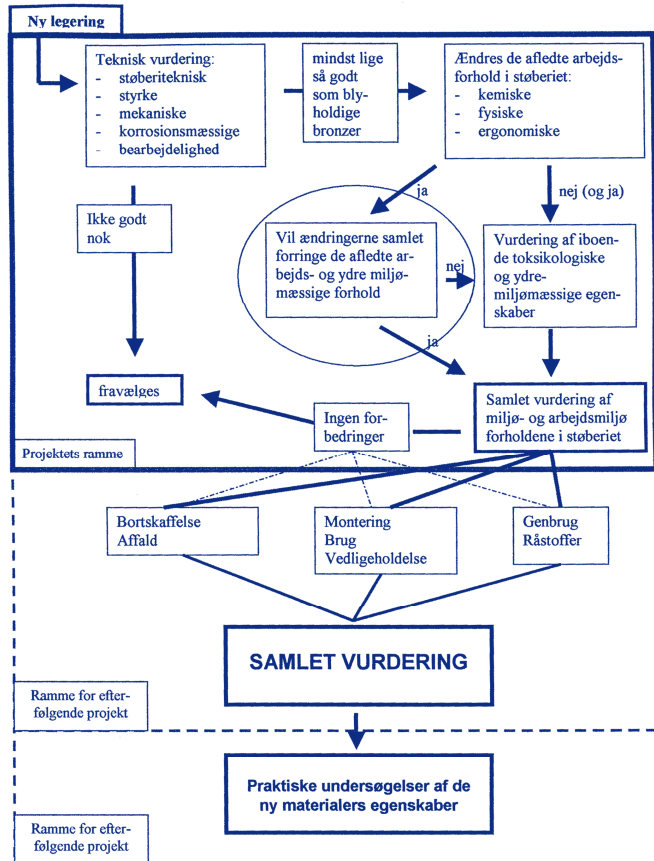
A:allergen,K: Kræftfremkaldende,T: toksisk,F: Fosterskadende

(): omdiskuteret.

Se appendiks for oplysninger om Miljøstyrelsens klassificering.

d	Foster	Andet	GV mg/m ³	Miljøstyrelsens klassificering	Branche/materiale
			10.000	F; R10 R15	Metalindustri, svejsning
T)			1	Carc; R49 T; R25-48/23 Tx;R26 Xi; R36/37/38 R43	
		Lever	-	-	
	T,F	Blod	50	Repl; R61 Rep;R62 Xn; R20/21 R33	Batteri, støberi,benzin
		Lever	3.500	-	Støberi, metal
		Lever, Thyreoidea	20	Xn; R42/43	Hårdmetal,farve
			1.000	-	Metalindustri
	F		5(KrVI) 500(KrIII)	(KrVI) Carc2; R49 R43 N; R50,53	Farve, læder, cement, svejsning i rustfrit stål, forkromning
			200	Xn;R20/22	Metal,støberi, land- brug, batteri, svejsning
	(F)		50	Carc3; R40 R43	Metalindustri, overfladebeh,farver
	(F)	Lever	100	T; R23/25 R33	
			2.000		
	(F)		4.000 (ZnO)	F;R10 R15	Svejsning

Projektets formål og metode



Metallers farlighed

Metaldampe, røg og støv kan indåndes og optages i organismen via lungerne, og en langvarig udsættelse kan føre til ophobning af metaller i kroppen, da de ikke nedbrydes igen. De kan føre til forskellige sygdomme i luftvejene, give overfølsomhed, eksem og astma.

I lungerne kan de give lungefibrose, lungekræft kan fremkaldes af arsen, krom, nikkel, kadmium, beryllium og muligvis af kobolt og antimon.

Udsættelse for nikkel kan give næsekræft.

Kronisk metaludsættelse kan give skader på de indre organer og er mistænkt for at give fosterskader.

Blyforgiftning kan være dødelig eller medføre hjerneskader.

5 muligheder

Ekspertgruppen nævner fem legeringer, som er mindre sundhedsskadelige end den traditionelle blyholdige bronze RG5.

Det er:

Tin-bronze

der består af kobber (Cu) og 3-16 pct.tin (Sn). Det er ikke helt så let at gøre tryktæt som bronze indeholdende bly, og prisen er ca. 20 % højere, fordi tin er dyrere end zink og bly. Styrken øges ved at tilsætte nikkel.

Legeringen fremstilles af jomfru-metal, dvs. af materialer, der ikke før har været støbt. Det er med til at gøre den relativt dyr. Legeringen kan genanvendes, men til mindre rene legeringer.

Umiddelbart er denne legering et attraktivt alternativ til blyholdig bronze. Problemet i forhold til arbejdsmiljø og ydre miljø er, at den ikke er *helt* fri for bly (0,8 %), og der derfor stadig vil blive afgivet bly i arbejdsmiljøet.

Aluminiumbronze

er en kompleks legering, der indeholder aluminium (Al), nikkel (Ni), jern (Fe) og evt. mangan (Mn). Den har høj styrke og relativt gode korrosions- og slid-egenskaber, men er ret vanskelig at støbe. Prisen er ca. 20 % højere end RG5. Blybelastning undgås og aluminium må foretrækkes frem for bly. Til gengæld opstår der en række fysiske belastninger, bl.a. fordi der skal smeltes mere metal, da processen er vanskeligere. Desuden er der mere arbejde i rensehuset, og der skal bruges mere sand og bindemiddel.

Aluminiumbronze kan indeholde mangan (Mn) og nikkel (Ni).

Da der skal smeltes og støbes mere metal på grund af større spild, bliver belastningen fra røg/støv og kemiske dampe større, og energiforbruget øges.

Cu-Se-Bi-legeringer

er udviklet i USA til erstatning for traditionelle blyholdige legeringer – især til brug for fittings ved drikkevand.

Bismut (Bi) erstatter bly i legeringen og skaber en lavtsmeltende fase, der giver tryktæt gods. Selen (Se) styrker effekten af bismut. Det er en type legeringer, der ikke bruges i Europa, men deres mekaniske og korrosionsmæssige egenskaber svarer til blyholdig bronze.

Det er usikkert, om selen og bismut kan give helbredsskader, men de er at foretrække frem for blyholdige legeringer og skaber ikke fysiske arbejdsmiljøproblemer.

Det er uklart, hvordan de kan håndteres i et genbrugssystem, da bismut og selen, efterhånden som metallerne bliver genbrugt, opkoncentreres i kobberet. Skrottet skal holdes isoleret fra andet skrot.

Rustfrit stål

er på en række områder konkurrent til kobberlegeringer. Der er valgt et standard rustfrit stål (AISI 304), der indeholder 18 % Cr og 8 % Ni.

De korrosionsmæssige egenskaber er sammenlignelige med RG5, og det kan genbruges i samme omfang, men det er vanskeligere at arbejde med, da det er stærkere og mere sejt. Der vil ske et større tab i smeltningen.

Råvareprisen er lavere, men energiforbruget er højere, da det smelter ved 1450 grader (bronze ved 1050 grader).

Der kan opstå belastninger fra krom (Cr) og nikkel (Ni) og øgede fysiske belastninger i forbindelse med rense- og skærearbejde. Desuden skal der bruges mere sand til formfremstilling og efterføderne skal være større. Usikkerheden ved krom- og nikkelafgivelse samt den vanskeligere efterbearbejdning gør rustfrit stål til et mindre velegnet alternativ.

Kobberlegering med grafitpartikler

er et nyt alternativ. Der er tale om en tin-bronze med 8 % tin (Sn) og 4 % zink (Zn), der er tilsat grafitpartikler under smeltning. Grafitpartiklerne øger bearbejdigheden. Der skal desuden tilsættes vædningsmidler, og det er ikke muligt at vurdere de miljømæssige konsekvenser af dem, da det ikke fremgår, hvilke der er tale om. Legeringen er kun testet i laboratorier og mindre pilotprojekter.

Der findes endnu ingen data på industriel produktion.

Styrke, bearbejdighed, korrosion og tryktæthed svarer til RG5.

Den afgiver ikke bly, og der foreligger ikke oplysninger om andre risici.

Håndtering af grafitpartiklerne kan være et problem, hvis disse inhaleres og kommer i lungerne. Materialet har et meget lavt blyindhold (ca. 0,01 wt%). Konstant omrøring under smeltning er nødvendig, da grafitten er 8-10 gange lettere end metal.

Legeringen er vanskelig at smelte og håndtere i flydende tilstand.

Kulstof kan danne organiske metalforbindelser ved meget høje temperaturer (3700 grader).

Der kan være problemer med genanvendeligheden på grund af opkoncentration.

Ekspertgruppen har desuden undersøgt en række andre legeringer, men deres egenskaber er ikke gode nok til at erstatte RG5. Legeringerne er omtalt i hovedrapporten.

Forkortelser

Aluminium (Al)	Kobolt (Co)	Selen (Se)
Beryllium (Be)	Kobber (Cu)	Tin (Sn)
Bismut/Vismut (Bi)	Krom (Cr)	Zink (Zn)
Bly (Pb)	Mangan (Mn)	
Jern (Fe)	Nikkel (Ni)	

Konklusion

- Der findes en række kandidater til erstatning for blyholdige bronzer. Ingen af de undersøgte legeringer kan uden videre bruges. Nogle reducerer blybelastningen væsentligt, men er ikke helt fri for bly, andre er helt blyfri, men samtidig medfører de en række større eller mindre problemer i form af mere tungt arbejde, mere støj eller introduktion af andre problematiske legeringer.
- For et par af legeringerne (Se og Bi-legeret bronze og tin-bronze med grafitpartikler) mangler viden og erfaring til at kunne afgøre potentialet i dem.
- Der er en række uafklarede forhold omkring genbrug.
- Ekspertgruppen har udviklet en generel metode til at vurdere alternative materials belastning af arbejdsmiljøet og ydre miljø.
- Undersøgelsen er ikke tilbundsående. Den bør følges op af en mere tilbundsående analyse af alternativerne – herunder en livscyklusanalyse.
- En nødvendig forudsætning for at få succes med at erstatte blyholdige bronzer med andre legeringer er, at der udvikles en materialedatabase for designere og konstruktører.

Den samlede rapport *Alternative legeringer til erstatning af blyholdige bronzer* kan læses på www.I-BAR.dk/Rapporter

Den er udarbejdet af lektor Niels Tiedje, lektor Ole Broberg og forskningsadjunkt Kirsten G.Sørensen, Institut for produktion og ledelse, DTU, produktionschef Jesper B. Hansen, Frese Metal og Stålstøberi, konsulent Preben Olsen, BST-Sorø, og overlæge Rolf Petersen, Arbejdsmedicinsk afdeling, Slagelse Sygehus.



Oversigt over kobberbaserede støbelegeringer

Legering (type)	Støbning	Bearbejdighed	Mekaniske egenskaber
Rent Cu, købes som katoder	Dårlig efterfødningsru overflade, grov struktur (shrinkage cavities)	God	Dårlige (meget god ledningsevne), moderat styrke
Cu med små legeringstilsetninger (mindre anvendelse)	Bedre end rent Cu	God, gode tribologiske egenskaber	Lidt bedre end rent Cu, god ledningsevne, forøget styrke ift. Rent Cu, højere hårdhed end rent Cu
Messing			
Messing (Yellow Brass)	Gode støbeegenskaber	God	OK ved lave temperaturer
Specialmessing til trykstøbning (Mn messing)	Gode støbeegenskaber	God	Gode mekaniske egenskaber (høj styrke og slidbestandig)
Bronze			
Sn - bronze 9010	God, vanskeligere at efterføde end messing	God	Bedre end Rødgods5, lav friktionskoefficient mod stål
Sn - Pb - bronze 801010	God, vanskeligere at efterføde end messing, tryktæt	Meget god	Ok, velegnet til lejer
Rødgods5	Gode støbeegenskaber, tryktæt	Meget god	OK ved lave temperaturer
Al - bronze 5716	Gode støbeegenskaber (Al-oxider gør det vanskeligt, derfor behøves de rette flusmidler)	God, velegnet til varmdeformation	Høj styrke (mekanisk og slid)
Si - bronze	Gode + trykstøbning (lavt smeltepunkt + høj flydbarhed)	Begrænset	Bedre end Rødgods5
Cu - Ni			Høj styrke (mekanisk og slid)
Cu - Ni - Sn - Pb - Zn "Nickel silver" alternativ til rustfrit	Gode støbeegenskaber, tryktæt	God	Gode mekaniske egenskaber
Se - Bi-legeringer	Gode støbeegenskaber, tryktæt (som blyholdige bronzer)	God (som for blyholdige bronzer), korte spåner	Gode mekaniske egenskaber (som blyholdig bronze).
Rustfrit stål (AISI 304)	Ok - som Rødgods5 Suger mere end Rødgods	Spåntagning giver lange spåner, godt for deformationsprocesser	Gode
Cu - bly + grafit (C90300 + grafit)	Ok , tryktæt	Bedre end Cu-legeringer, små spåner	

Oversigt over kobberbaserede støbelegeringer

Termiske egenskaber	Korrosion	Pris (index) kr/kg	Miljø
God termisk ledningsevne 390 W/m2 K, kan ikke hærdes ved varmebehandling	God korrosionsmodstand	16,75 (104)	Kan genanvendes Mekaniske
Lavere termisk ledningsevne end rent Cu 130 - 315 W/m2 K. Kan modningshærdes	Bedre end rent Cu	15,75 (98)	Kan genanvendes
Messing			
84 W/m2 K	God i luft og vand, trækspændinger kan medføre spændingskorrosion		Indeholder ofte bly
21 - 86 W/m2 K	Ok, trækspændinger kan medføre spændingskorrosion	15,85 (98)	Indeholder Mn
Bronze			
75 W/m2 K	Ok	21,25 (132)	Skal renses Fremstilles fra jomfrumetal
70 W/m2 K	God	18,45 (115)	Indeholder bly
72 W/m2 K	God i luft og vand, trækspændinger kan medføre spændingskorrosion	16,1 (100)	Indeholder ofte bly. Den mest benyttede legering
God svejsebarhed - dårlig lodbarhed (pga. oxidhinde), 36 - 59 W/m2 K	Gode korrosionsegenskaber, også i meget aggressive miljøer	20,35 (126)	Kan indeholde Ni og Mn
28 W/m2 K	Gode mod luft og vand, dog mulighed for spændingskorrosion	22 (137)	Primær metal
29 - 45 W/m2 K	Meget gode korrosionsegenskaber i meget aggressive miljøer, også spændingskorrosion	Dyrt	Indeholder 10 - 30% Ni
31 W/m2 K	God i luft og vand		Indeholder Pb og Ni
	God i luft og vand (som blyholdig bronze)	20,1 (125)	Se & Bi?
15 W/m2 K	Ok	13 (81)	Indeholder Cr + Ni
	Lidt bedre end Cu-legeringer	?	

**CO-industri**

Vester Søgade 12^e, 1790 København V. Tlf. 3363 8000

Mail: co@co-industri.dk

www.co-industri.dk

**Dansk Industri**

HC Andersens Boulevard 18, 1787 København V. Tlf. 3377 3377

Mail: di@di.dk

www.di.dk

**Ledernes Hovedorganisation**

Vermlandsgade 65, 2300 København S. Tlf. 3283 3283

Mail: lh@lederne.dk

www.lederne.dk

