

Forsøg med alternative legeringer til erstatning af blyholdige bronzer

Industriens branchearbejdsmiljøråd

Maj 2001



Lektor Niels Tiedje

Lektor Ole Broberg

Produktionschef Jesper B. Hansen

Konsulent Preben Olsen

Overlæge Rolf Petersen

Forskningsadjunkt Kirsten G. Sørensen

Institut for Produktion og Ledelse, DTU

Institut for Produktion og Ledelse, DTU

Frese Metal- og Stålstøberi

BST-Sorø

Arbejdsmedicinsk afdeling, Slagelse Sygehus

Institut for Produktion og Ledelse, DTU

I-BAR Projektnummer 1999-43

TM: 0101

IPL: 013.01

Indhold

Indhold	2
1. Indledning	4
Baggrund	4
Indhold	4
Projektgruppen	5
2. Projektets formål og metode	6
Metode	6
3. Problemets omfang	9
Bly i bronze, hvorfor og hvor meget?	9
Hvorfor er der bly i bronzer?	9
Hvor meget blyholdigt bronze produceres?	9
Hvor mange mennesker arbejder med blyholdige bronzer?	10
Livscyklus for bronze.....	10
Total livscyklus for blyholdige bronzer i Danmark	10
Bly i et støberi	11
Miljømæssige forhold	15
Betydningen af blyforurening	15
Toksikologi	16
At arbejde med blyholdige bronzer.....	16
Forholdsregler	16
Lovpligtige målinger.....	16
4. Metode til vurdering af arbejdsmiljø- og miljøforhold i en materialesubstitution	19
Principiel metode	19
Screeningsmetode	20
Screening for påvirkning.....	20
Betydning	22
Screening for farlighed.....	22
Samlet bedømmelse af arbejdsmiljøbelastning	23
Metallens toksikologi.....	23
5. Alternative legeringer til blyholdige bronzer	28
Alternative legeringer til blyholdige kobberlegeringer.....	28
Rent Cu og næsten rene Cu-legeringer	28
Bronze	28
Messing	29
Cu-Ni legeringer	29
Cu-Se-Bi legeringer	29
Rustfrit stål.....	29
Kobberlegering med grafitpartikler	29
6. Vurdering af alternativer til blyholdigt bronze	32
Tin-bronze (90 % Cu og 10 % Sn).....	32
Teknisk-økonomisk vurdering	32
Arbejdsmiljø.....	32
Ydre miljø	33
Aluminiumbronze	34

Indhold

Teknisk-økonomisk vurdering	34
Arbejdsmiljø.....	34
Ydre miljø	35
Rustfrit stål (AISI 304, 18-20 % Cr og 8-12 % Ni).....	35
Teknisk-økonomisk vurdering	35
Arbejdsmiljø.....	36
Ydre miljø	37
Se og Bi legeret bronze	37
Teknisk-økonomisk vurdering	37
Arbejdsmiljø.....	38
Ydre miljø	38
Tin-bronze med tilsats af grafitpartikler	39
Teknisk-økonomisk vurdering	39
Arbejdsmiljø.....	40
Ydre miljø	40
7. Diskussion.....	42
Teknisk / økonomiske forhold	42
Arbejdsmiljø.....	44
Økonomiske konsekvenser af at overholde blybekendtgørelsen	45
Ydre miljø	46
Sammenfattende diskussion	46
8. Konklusion	48
9. Referencer	49
10. Appendiks	50
Timeforbrug på projektet	50
Rating af alternative materialer	51
Miljøstyrelsens klassificering (Faresymboler og R-sætninger)	61

1. Indledning

Baggrund

Blyholdige bronzelegeringer er den mest udbredte familie af kobberlegeringer brugt i støbeindustrien. Lelegeringerne har god bearbejdelighed, de er lette at støbe og giver porefrit, tryktæt gods^[1].

Det er desværre et problem for arbejdsmiljøet i støberierne at disse legeringer indeholder bly.

Pga. traditioner og legeringernes teknisk gode egenskaber, har der været gjort meget lidt for at finde velegnede erstatninger. Det er gjort noget arbejdet USA for at finde erstatninger, og også i Europa har man arbejdet på at finde erstatninger.

Det er desværre ikke nok at finde legeringer, der teknisk set svarer til de kendte og som forbedrer arbejdsmiljøet.

Når man erstatter kendte legeringer med ny materialer, kan der opstå problemer fordi langt det meste metal genbruges. Når man introducerer ny materialer i en genbrugscyklus, vil de, i en vis udstrækning blive blandet med de materialer, man allerede bruger. Det er derfor vigtigt, at de ny materialer ikke bare har nogle tekniske og arbejdsmiljømæssige fordele. De skal også indgå i et genbrugskredsløb, hvor de skal håndteres korrekt, så de ikke blandes med andre materialer (f.eks. andre typer kobberlegeringer), som derved forringes i en grad at de ikke kan genbruges.

Når man således vil løse et arbejdsmiljøproblem ved at erstatte kendte materialer med ny materialer, er det derfor vigtigt at anskue produkternes fulde livscyklus. På den måde undgår man at løse ét problem og samtidig skabe en række nye.

Vi ønsker her at undersøge hvad der findes af mulige legeringer, der kan bruges til at erstatte de typer blyholdige bronzer, der bruges i dag. Samtidig skal arbejdsmiljøet i forbindelse med håndtering af blyholdige bronzer i støberier kortlægges, således at de arbejdsmiljøproblemer, der er i dag bliver beskrevet systematisk og kan bruges som reference for at vurdere alternativerne.

I Danmark er der omkring 100 støberier med ca. 3000 ansatte. Heraf er der 14 til 20 støberier, med ca. 200 ansatte, der støber bronzelegeringer. I de støberier, hvor der anvendes blyholdige bronzelegeringer, kan de ansatte blive udsat for bly i arbejdsmiljøet. Alternative legeringer uden bly vil derfor bidrage til at opfylde nogle af målene i Rent arbejdsmiljø år 2005 samt "Ti særligt farlige job", hvor stålværks- og støberiarbejdere udgør en af grupperne. Det er baggrunden for at Industriens Branchearbejdsmiljøråd har iværksat og finansieret dette projekt

Kommentar [OB1]: I dette afsnit skal der nok også stå noget om omfanget af problemet: antal støberier, antal ansatte m.m. Evt. skal der også refereres til "Rent arbejdsmiljø år 2005" samt "10 særligt farlige job". Det kan komme lidt an på, om det vi skriver skal fremstå som en samlet ny ansøgning eller om det er en uddybning af den tidligere ansøgning

Indhold

Projektet omfatter et litteraturstudie, der skal have til formål, at give overblik over hvilke materialer, der kan komme på tale som erstatning for blyholdige bronzer.

De fundne legeringer skal derefter analyseres med henblik på deres indflydelse på primært arbejdsmiljøet i produktionskæden, men også det ydre miljø.

Denne analyse skal ske med udgangspunkt i reference-situationen, dvs. arbejdsmiljøet i dag, således at det er muligt at vurdere om disse materialer vil forbedre arbejdsmiljøet eller ej.

Af ressourcemæssige årsager bliver projektet begrænset til kun at omhandle bronzelegeringer støbt i sandforme. Hovedvægten af arbejdet vil blive lagt på at undersøge forholdene i støberierne og i mindre grad på de andre dele af bronzelegeringernes livscyklus.

Materialerne skal:

- rent teknisk skal mindst have støbetekniske, styrkemæssige og bearbejdningstekniske egenskaber svarende til de legeringer, man bruger i dag,
- de skal kunne indgå i den eksisterende genbrugscyklus for metaller,
- de skal være arbejdsmiljø og miljømæssigt forsvarlige i brug, montering og vedligehold,

Kommentar [OB2]: produktionskæden

Indledning

- og de skal kunne bortskaffes/sorteres på betryggende vis.
- materialerne skal have et prisniveau, der er rimeligt forhold til prisen på traditionelt benyttede materialer.

Vægten i arbejdet kommer til at ligge på at finde egnede legeringer, men alle "kandidater" skal vurderes i relation til ovennævnte fem områder.

Projektgruppen

Projektgruppen er sammensat på en måde så den fagligt set dækker de forskellige fagområder der er nødvendige for at kunne belyse en så kompleks problemstilling, som der her er tale om.

Deltagerne i projektet og deres fagområder er:

Lektor Ole Broberg, Institut for Produktion og Ledelse, DTU. Arbejdsmiljø, livscyklusanalyse, udvikling af metode til at sammenligne materialers miljømæssige egenskaber.

Produktionschef Jesper B. Hansen, Frese Metal- og Stålstøberi. Støbeteknik, materialeegenskaber, beskrivelse og vurdering af arbejdsforhold i støberiet i relation til kendte og ny materialer.

Konsulent Preben Olsen, BST-Sorø. Vurdering af ydre miljø og arbejdsmiljø i støberiet i relation til kendte og ny materialer.

Overlæge Rolf Petersen, Arbejdsmedicinsk afdeling, Slagelse Sygehus. Medicinske problemer ved at arbejde med legeringer og affaldsprodukter fra disse.

Forskningsadjunkt Kirsten G. Sørensen, Institut for Produktion og Ledelse, DTU. Støberiteknik, afdampning af metaller under støbning og svejsning, legeringers egenskaber.

Lektor Niels Tiedje, Institut for Produktion og Ledelse, DTU. Støberiteknik, legeringers egenskaber, analyse af ny legeringer, projektkoordinator.

2. Projektets formål og metode

Projektets mål er som nævnt at finde brugbare alternativer til blyholdige bronzer. Der skal her være tale om alternativer, der både er teknisk og økonomisk egnede og som også, set over produkternes totale livscyklus giver en mindre miljø og arbejdsmiljømæssig belastning.

Af ressourcemæssige årsager er det ikke muligt at lave en detaljeret gennemgang af et stort antal materialer, men det er muligt at lave en screening af kendte og ny materialer, hvor alternative materials egenskaber sammenlignes med egenskaberne af de traditionelle, blyholdige bronzer.

Projektets hovedformål er således at udvikle metoder og værktøjer til at vurdere og sammenligne legeringer (eller materialer generelt) i forhold til teknik, økonomi, arbejdsmiljø, genbrug og toksikologi.

De værktøjer der er udviklet, vil derfor blive brugt til at lave en screening test af forskellige legeringer så man får en samlet vurdering af deres egnethed som erstatning for blyholdige bronzer.

Vurderingen af alternativerne er således ikke "blot" en sammenligning af legeringernes farlighed i sig selv men en sammenligning af de samlede arbejdsmiljøforhold i de produktionsprocesser, der vil forekomme i livscyklusystemet.

Metode

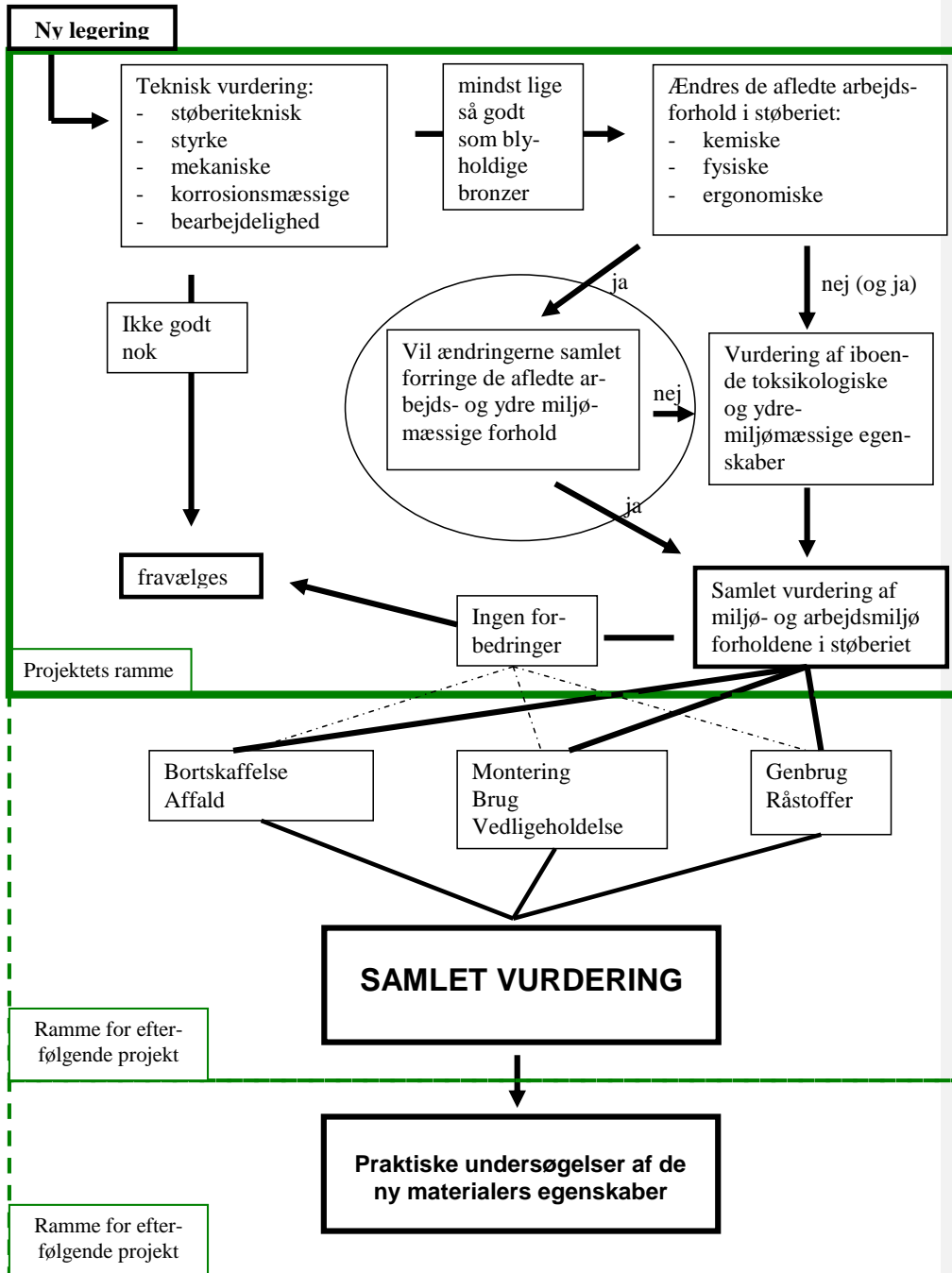
1. **Finde teknisk og økonomisk realistiske alternativer.** En række legeringer kendes allerede, og der er et godt erfaringsgrundlag for at vurdere disse. Der udføres desuden et litteraturstudie, der har til formål at skaffe de oplysninger vi mangler for de kendte legeringer og at fremskaffe oplysninger om ny, typer legeringer, der kan erstatte blyholdige bronzer.
2. **Teknisk-økonomisk vurdering.** De legeringer vi finder skal i første omgang vurderes i forhold til de kendte, blyholdige legeringer for at undersøge om det er sandsynligt at de kan være brugbare alternativer.
3. **Opstilling af brugbare alternativer.** Ud fra den teknisk-økonomiske analyse af legeringer opstilles en liste over mulige alternative legeringer.
4. **Screening af alternativer.** De alternative legeringer skal sammenlignes med en traditionel blyholdig legering. Vi har her valgt at bruge rødgods-5 DS 3001-5204 (forkortet RG5; Cu med 5wt% Sn, 5wt% Zn og 5wt% Pb) som standard, da det er den mest brugte kobberlegering i Danmark. I dette projekt fokuserer vi først og fremmest på forholdene i støberierne, og ser på hvorledes arbejdsmiljø og ydre miljø i og omkring støberierne ændres ved brug af alternative legeringer. Screeningen skal i princippet omfatte en livscyklusanalyse af legeringerne. Det er ikke muligt i dette projekt, men vi vil dog vurdere de alternative legeringer ud fra nogle overordnede betragtninger om de kan genbruges uden videre eller om der er specielle forhold der gør sig gældende for enkelte legeringer. Det kan være at de ikke kan tåle at blive forurenede med bly fra blyholdige legeringer el. lign.
5. **Udvikling af screeningsmetode.** I projektet udvikles en screeningsmetode til at vurdere og sammenligne de valgte legeringer i forhold til rødgods-5. Metoden skal vise hvorledes arbejdsmiljøet og det ydre miljø i støberiet påvirkes af at gå fra rødgods-5 til en ny legering. Vi ser her både på fysisk arbejdsbelastning (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 etc.). disse forhold holdes op mod de tekniske og økonomiske fordele og ulemper, der er ved at skifte til en ny legering (en legering kan godt være dyrere i indkøb, men hvis der opnås besparelser miljø- eller produktionsmæssigt kan den vise sig at være mere attraktiv end traditionelle legeringer. Metoden er generel, dvs. at den kan bruges til at sammenligne alle materialer i industrien med en given reference og kan således bruge i andre lignende sammenhænge.

- 6. Samlet vurdering af alternativer.** De udvalgte alternativer sammenlignes og vurderes i forhold til RG5. I den samlede vurdering vil vægten blive lagt på de ændringer der sker i støberiet ved at skifte fra RG5 til en anden legering. Vi vil dog også diskutere hvad der kan ske i andele af produkternes livscyklus ved at skifte til en anden legering. Det kan være ændringer i arbejdsmiljøet i andre industrier, problemer vedr. genbrug etc.

Metoden er skitseret i nedenstående figur, der også viser afgrænsningen af projektet. Efter en indledende teknisk vurdering fravælges legeringer, der ikke kan leve op til de tekniske krav til bronzelegeringer.

De legeringer, der er teknisk brugbare skal derefter vurderes (screenes) for deres indvirkning på arbejdsmiljøet i støberiet og på det ydre miljø. Herefter kan man så lave en samlet vurdering af materialerne.

Det er vigtigt at bemærke, at i dette projekt kan der, af ressourcemæssige årsager, kun laves en forholdsvis enkel vurdering af materialerne. Der vil blive en række ubesvarede spørgsmål, som bør undersøges i senere projekter.



Figur 1: Grafisk fremstilling af projektføløbet. Den del der er i den fuldt optrukne ramme er indeholdt i dette projekt. Delene i stiplede rammer er oplæg til fremtidige projekter, som er nødvendige for at afdække problemet fuldt ud.

Formateret

3. Problemets omfang

I dette kapitel vil vi forsøge at belyse i hvor høj grad blyforurening i relation til bly i bronzer er et problem og hvor problemerne findes.

Det er i den forbindelse interessant at se på hvorfor der i det hele taget er bly i bronze, hvor meget der produceres og hvordan et livsforløb for et støbt bronze emne ser ud.

Vi vil også belyse nogle generelle miljømæssige forhold i relation til bly og håndtering af blyholdige legeringer.

Bly i bronze, hvorfor og hvor meget?

Hvorfor er der bly i bronzer?

Blyholdige bronzelegeringer kendes fra det gamle Ægypten og fra Syd-Østasien fra år 3000 f. kr., og har været brugt i vid udstrækning over det meste af verden i flere tusinde år. Det skyldes at denne type legeringer er nem at støbe og har gode mekaniske egenskaber.^[2, 1]

De blyholdige støbelegeringer, der bruges i dag er således udviklet over en meget lang årrække, hvor man primært har ønske at udvikle et materiale med gode støbetekniske og mekaniske egenskaber.

Fra et teknisk synspunkt har bly en række fordele:

- Det er et billigt og let tilgængeligt grundstof
- Når bly findes naturligt kobberlegeringer og giver gode støbeegenskaber: smelten flyder let og blyindholdet giver en lavtsmeltende fase der hjælper til at lukke de porer der kan opstå i godset under størkning, så man får tryktæt støbegods.
- Blyindholdet gør materialet let at bearbejde, og kan, hvis det er højt nok gøre lejer selvsmørende.

Der er således umiddelbart en række tekniske fordele ved tilstedeværelsen af bly i bronzelegeringer. Det er dog et spørgsmål om ikke det er muligt, at opnå de samme fordele ved at bruge andre, moderne, blyfri legeringer i stedet.

Set fra et økonomisk synspunkt, er bly billigt. Skal det erstattes af andre legeringselementer, vil prisen på råmaterialet stige. Til gengæld er det, som det vil blive vist efterfølgende ret bekosteligt at opretholde en sundhedsmæssig forsvarlig produktion af blyholdigt støbegods.

Hvor meget blyholdigt bronze produceres?

I Danmark blev der i 2000 støbt ca. 2.000 ton kobber-tin-baserede legeringer, dvs. bronzer^[3]. De statistikker, der findes for Danmark, differentierer ikke mellem blyholdige og ikke blyholdige legeringer. Sammenligner man med statistikkerne for andre lande i Europa er det rimeligt at antage at 60 til 80 % af dette er blyholdige legeringer.

Typisk indeholder blyholdige bronzer 1,7 til 10 wt% bly. Der findes dog legeringer med lavt blyindhold, dvs. 1 wt%, men de er ikke almindeligt brugt. Som gennemsnit er det rimeligt at regne med at der er 3 wt% bly i de blyholdige bronzelegeringer, der støbes i Danmark.

De 2.000 ton kobberbaserede legeringer indeholder således i alt ca. 60 ton bly. Langt den største del af dette forbliver opløst i metallet, og er derfor bundet i det færdige produkt. Jf. miljøstyrelsen^[4] afgives mellem 0,1 til 6,8 ton bly til omgivelserne pr. år fra denne produktion.

Hvor mange mennesker arbejder med blyholdige bronzer?

Støberier :

I Danmark findes der i dag 14 til 20 støberier der støber blyholdige bronzelegeringer. Ud fra kendskabet til kollegaer i branchen og deres ansatte samt den aktuelle produktion, er det rimeligt at antage at der er beskæftiget ca. 140 medarbejdere med direkte tilknytning tilprocesserne med støbning af blyholdigt bronze.

Andre industrier der bruger støbt blyholdigt gods:

Det gods der fremstilles i støberierne bearbejdes, monteres og bruges efterfølgende i en række industrier. Det er meget svært at sige hvor mange personer der er i kontakt med metallet i den forbindelse. Det er dog klart, at der under bearbejdning af blyholdige bronzer må frigives bly til køle-/smøremidler og til luften. Ligesom de personer der håndterer nyligt bearbejdede overflader vil få bly på huden. Det sidste skyldes at bly i bronze har tendens til at sætte sig på overfladen af godset. Det gælder også bearbejdede overflader. Der vil være en vis afsmitning fra godsets overflade. Drejespåner og andet metallisk affald fra bearbejdning vil også indeholde bly. Det er desuden muligt at støv fra bearbejdning (hvis der bearbejdes tørt) kan indeholde bly.

Man ved af erfaring at de steder hvor man bruger blyholdigt bronze i forbindelse med vand (pumper, fittings, ventiler etc.) afgiver metallet bly til vandet. Det sker især første gang metallet er i forbindelse med vand (f.eks. ved trykprøvning). Senere dannes en beskyttende oxidfilm på metallens overflade, der reducerer afgivelse af bly. Dvs. industrier el. lign. hvor der monteres og/eller testes ny anlæg med komponenter i blyholdig bronze kan risikere at være udsat for en ikke ubetydelig forurening fra bly.

Der er tale om mange forskellige industrier, og det er i sagens natur meget vanskeligt at sige hvor mange mennesker, der på denne måde udsættes for bly i deres arbejde, og at vurdere omfanget af den påvirkning de udsættes for, og hvor stor mængde blyholdigt affald der opstår.

Livscyklus for bronze

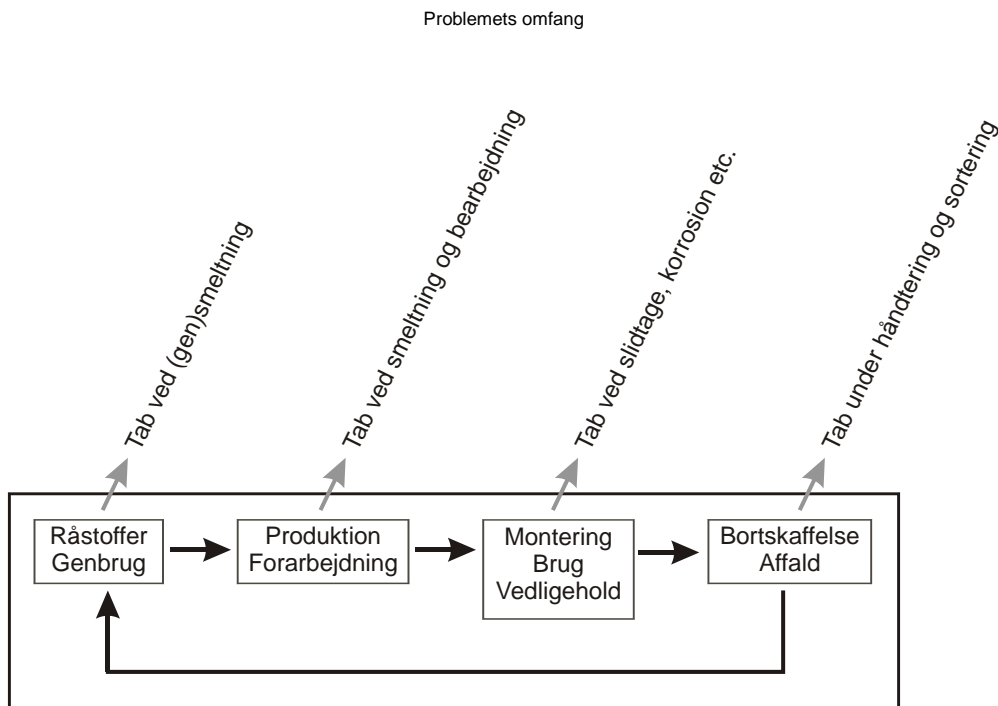
Total livscyklus for blyholdige bronzer i Danmark

Alle støbelegeringer kan genbruges. Bronzelegeringer genbruges ved oparbejdning på smelteværker udenfor Danmark.

I støberierne bruges masterlegeringer, der leveres fra smelteværkerne. Som beskrevet ovenfor er der nogen emission af bly fra støberierne.

Under forarbejdning, montage og brug af bronzelegeringer må man forvente at der tabes bly til omgivelserne. Hvor meget, og hvor vides ikke præcist.

Støbegodset genbruges efter brug. Der vil dog ske et vist tab pga. korrosion og slidtage, og fra gods, der forsvinder uden at blive genbrugt.



Figur 2: Livscyklus for blyholdige støbelegeringer

Bly i et støberi

Figur 2 viser en skematisk fremstilling af proceskæden i et støberi, og i relation hertil, hvordan blyemissioner kan forekomme i støberiet.

Figuren er generel for alle støberier, hvor der støbes i sandforme, men vil her blive behandlet specielt for bronzestøberier.

Smeltning:

Bronzestøberierne køber færdige "masterlegeringer" hvor blyet er tilsat i den mængde, det er specificeret for de pågældende legeringer. Man vil normalt ikke justere legeringerne ved tilsætning af bly. Legeringerne kan evt. justeres ved at tilsætte mindre mængder legeringselementer.

Metallet, som enten er blokke fra råvareleverandøren eller genbrug af indløb og efterfødere fra tidligere produktion, smeltes i en smelteovn. Til industriel produktion i Danmark bruges elektriske induktionsovne og gas-/oliefyrede ovne.

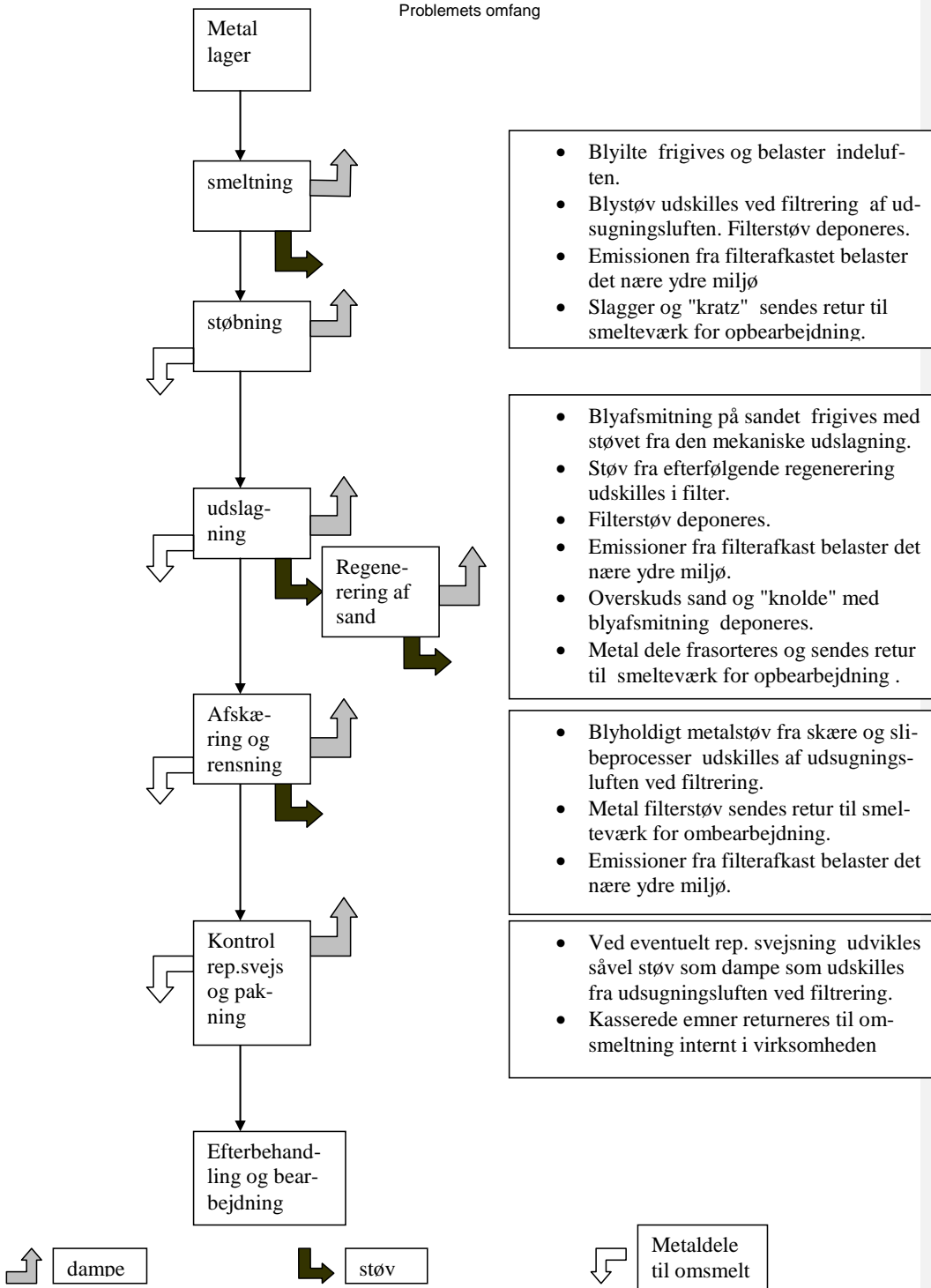


Figur 3: Smeltning i en lille induktionsovn. Manden til venstre måler temperaturen i smelten, og ham til højre fjerner slagge.

Under smeltning vil noget af blyet dampe af sammen med andre flygtige stoffer (Zn, P, etc.) og typisk reagere med ilt og evt. danne blyoxid i form af støv. Røg og dampe suges væk og samles op i filtre.

Smelten danner slagge ved reaktion med bl.a. ilt. Mængden af slagge afhænger stærkt af hvilken type legering der smeltes. Slaggerne vil indeholde bly, men de returneres til smelteværkerne hvor metallerne genvindes til ny støbelegeringer.

Problemets omfang



- Blyilte frigives og belaster indeluf-ten.
- Blystøv udskilles ved filtrering af udsugningsluften. Filterstøv deponeres.
- Emissionen fra filterafkastet belaster det nære ydre miljø
- Slagger og "kratz" sendes retur til smelteværk for opbejdning.

- Blyafsmitning på sandet frigives med støvet fra den mekaniske udslagning.
- Støv fra efterfølgende regenerering udskilles i filter.
- Filterstøv deponeres.
- Emissioner fra filterafkast belaster det nære ydre miljø.
- Overskuds sand og "knoIde" med blyafsmitning deponeres.
- Metal dele frasorteres og sendes retur til smelteværk for opbejdning .

- Blyholdigt metalstøv fra skære og sli-beprocesser udskilles af udsugnings-luften ved filtrering.
- Metal filterstøv sendes retur til smel-teværk for ombejdning.
- Emissioner fra filterafkast belaster det nære ydre miljø.

- Ved eventuelt rep. svejsning udvikles såvel støv som dampe som udskilles fra udsugningsluften ved filtrering.
- Kasserede emner returneres til om-smeltning internt i virksomheden

Formateret

Figur 4: Skematisk fremstilling af bly-strømme i et støberi.

Støbning:

Fra ovnen hældes smelten over i en ”støbeske”, der transporteres ud til de forme, der skal støbes, se figur 4.



Figur 5: Til venstre ses omhældning af smelte fra ovn til støbeske. Til højre ses udstøbning hvor smelten hældes i en støbeform.

Under transport af skeen, ved evt. omhældning og støbning damper bly af. Dampene og de reaktionsprodukter der opstår vil gå i udsugningen og ende i filtrene. Der kan være tilfælde hvor der ikke er udsugning på skeen under transport til støbezonen. Her vil der afgives bly til luften i støberiet. Noget af dette vil gå i den almindelige udsugning, andet vil danne oxid og noget vil kondensere på kolde overflader.

Udslagning og regenerering af sand:

Formene er fremstillet i sand bundet med en binder. Der bruges en række forskellige bindersystemer, hvor de mest udbredte er ler/vand og furan. Når godset er kølet af skal det tages ud af formene. Det sker ved at formene slås i stykker og synderdeles til sand blandet med binder. Herefter regenereres sandet og bruges til fremstilling af ny forme.

Der vil afgives bly til sandet både som metalpartikler (blyholdige bronzepartikler) i form af flager eller dråber, eller i form af støv, der er blandet med sandet.

Alle metaldele, der kan sorteres fra returneres til smelteværket for oparbejdning. Overskudssand og støv deponeres. Normalt genbruges 95 til 98 % af støberisandet.

Alt sand regenereres. Lerbundet sand kan normalt genbruges efter tilsætning af vand, ler og evt. lidt nysand. Kemisk bundet sand skal renses for binderrester. Det kan mekanisk, ved formaling og/eller ved opvarmning (afbrænding af binder).

Specielt mekanisk regenerering giver en del støv, som er blyholdigt, og som skal deponeres.



Figur 6: Sandbunkere til nyt og regenereret sand, og filtre på et bronzestøberi

Afskæring og rensning af godset:

Når godset er taget ud af formene skal det renses og indløb og efterfødere skal fjernes. Efterfødere og indløb skæres og eventuelle grater fjernes ved slibning. Her dannes metalspåner og støv. Begge dele sendes retur til smelteværk for at blive gensmeltet.

Efter rensning slyngrenses godset for at fjerne det sidste sand. Støvet herfra fjernes ved udsugning og ender i filtre.

Kontrol og reparation:

Inden godset forlader støberiet skal det inspiceres og evt. repareres. Det gods der kasseres omsmeltes på støberiet.

Det kan være nødvendigt at reparationsvejse overfladen af godset, eller hvis det er nødvendigt at bore ”kernestivere” ud og lukke hulerne igen ved at svejse. Her opstår dampe og støv som opfanges i filterne.

Miljømæssige forhold

Betydningen af blyforurening

Bly har været brugt både som rent, metallisk bly eller som tilsætning til andre produkter i århundreder.^[5] Bly og blylegeringer har den fordel, at de smelter ved lav temperatur og er lette at støbe og smede. Bly er og har været tilsat mange produkter i større eller mindre grad for at forbedre produk-

ternes egenskaber. Det har længe været kendt at store doser af bly er dødeligt, men først inden for de seneste 20 år er man blevet klar over de alvorlige konsekvenser selv meget lave doser bly har.^[5] Det største udslip af bly i Danmark stammer fra blyholdig benzin, selv om bly i benzin kun står for 2,2 % af det samlede forbrug af bly. Takket være brug af blyfri benzin er udslippet af bly dog reduceret 95 % fra 1978 til 1996.

I det samme tidsrum er man blevet mere opmærksom på effekten af blyforurening, og man har samtidig sænket grænseværdien for bly i blod kraftige. Senest i relation til en revidering af blybekendtgørelsen, som netop er i gang, hvor aktionsgrænsen for byindhold i blodet sænkes fra 40 til 20 µg Pb pr. 100 ml blod.

Toksikologi

Bly har skadelig virkning på nyrer, hjerne og nerver. Begyndende skadelige virkninger kan påvises ved blodblyværdier på ned til omkring 30 mikrogram pr. 100 ml. Bly har vist sig også at kunne påvirke fosterets hjerne. Flere undersøgelser har tydet på lettere skader hos børn født af mødre med blodblyværdier på ned til omkring 15 mikrogram pr. 100 ml.

Bly er fundet kræftfremkaldende hos dyr, men der er ikke belæg for en kræftfremkaldende virkning hos mennesket.^[6] Se desuden afsnittet om metallers toksikologi i kapitel 5.

At arbejde med blyholdige bronzer

Forholdsregler

Reglerne for arbejde med blyholdige materialer er beskrevet i At-meddelelse: "Arbejde med metallisk bly og dets ionforbindelser".^[7]

De ansatte skal effektivt beskyttes mod bly og byforbindelser.

Generelt gælder:

- at arbejdsstedet skal rengøres dagligt og effektivt
- der skal være god udsugning overalt hvor der arbejdes med bly/blyforbindelser
- de ansatte skal have stillet personlige værnemidler til rådighed, f.eks. handsker eller åndedrætsværn

Arten og omfanget af yderligere beskyttelse er afhængigt af mængden af bly i luften og / eller bly målt i de ansattes blod, som vist i fig. 7 og 8.

I område "a" gælder de generelle regler, som beskrevet ovenfor. I område "b" kræves yderligere særligt arbejdstøj, som skal håndteres og vaskes særskilt fra andet arbejdstøj. Ved store koncentrationer af bly i luften kræves specielt åndedrætsværn, "c". Findes der meget høje koncentrationer af bly i blodet, skal de ansatte omplaceres til andet arbejde, område "d".

Lovpligtige målinger

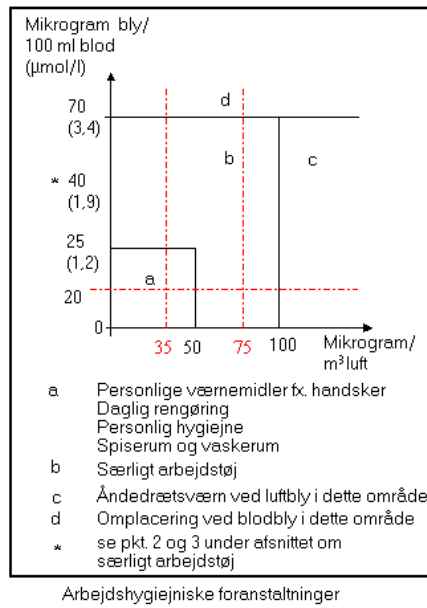
I virksomheder hvor der arbejdes med blyholdige materialer skal der jævnligt foretages målinger af bly i de ansattes blod og af blyindholdet i luften. Desuden skal de ansatte til helbredsundersøgelse med jævne mellemrum.

Målinger af bly i blodet er alene koblet til mængden af bly i blodet hos de ansatte, se fig. 8. Ved blyindhold under 25 mikrogram bly / 100 ml blod, skal der ikke foretages regelmæssig kontrol.

Mellem 25 og 40 mikrogram bly / 100 ml blod skal der måles blodbly én gang årligt. Findes større mængder bly i blodet, skal der måles blodbly 4 gange om året.

Problemets omfang

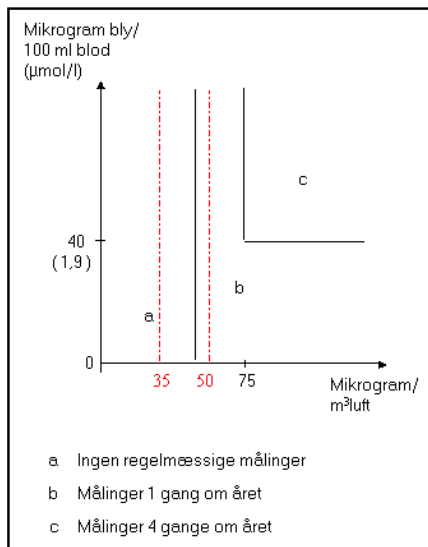
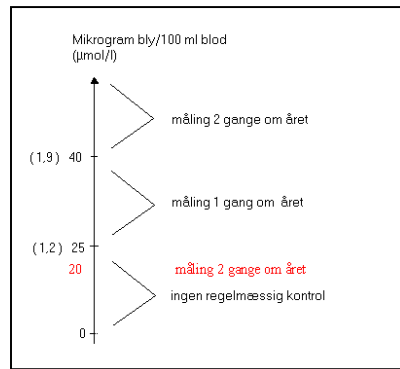
Kravene til målinger af bly i luften og til hyppigheden af helbredsundersøgelser er bestemt af både blyindholdet i blodet hos de ansatte og af blyindholdet i luften på arbejdsstedet. Grænserne herfor er vist i fig. 8.



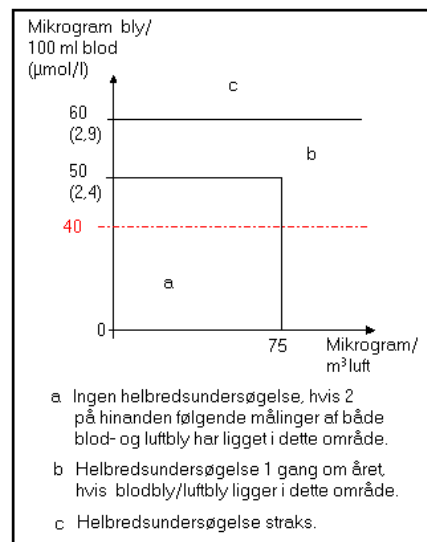
Figur 7: Krav til beskyttelse af ansatte i virksomheder, der arbejder med blyholdige materialer. {345}

Formateret

Problemets omfang



Hyppigheden af målinger af bly i luft



Hyppigheden af helbredsundersøgelser

Figur 8: Krav til målinger af bly i luft og i blod samt helbredsundersøgelser hvor der arbejdes med blyholdige materialer. {345}

4. Metode til vurdering af arbejdsmiljø- og miljøforhold i en materialesubstitution

I forbindelse med tekniske overvejelser om mulighederne for at finde erstatningsmaterialer for blyholdigt bronze skal der udvikles en metode, som kan bruges til at vurdere de arbejdsmiljø- og miljømæssige konsekvenser, der er forbundet med de mulige alternativer. Vægten i dette projekt ligger på de arbejdsmiljømæssige forhold hvorfor dette område er mest detaljeret beskrevet i det følgende. Det er et udgangspunkt for metoden, at den skal bruges i fællesskab af teknikere og arbejdsmiljø/miljøeksperter. Begge typer af ekspertise er nødvendige for at der kan laves de relevante vurderinger.

Principiel metode

Udgangspunktet for at vurdere de arbejdsmiljø- og miljømæssige forhold ved forskellige alternativer er en *referencesituation*. Det vil i dette projekt sige en kortlægning af arbejdsmiljøet ved den nuværende produktion med blyholdig bronze. Arbejdsmiljøet kortlægges i denne produktion. Derefter opstilles et relevant livscyklussystem for de støbte emner. Det vil sige en identifikation af hvor råstofferne kommer fra, hvor de færdigstøbte emner bliver brugt og hvordan de bortskaffes og/eller bliver genbrugt. Arbejdsmiljøet i forbindelse med brugen af det støbte emne på en brugervirksomhed skal derefter vurderes ligesom arbejdsmiljøforhold ved bortskaffelse/genbrug samt råvarefremstilling skal beskrives.

Den arbejdsmiljømæssige vurdering af mulige alternativer vil således blive sammenholdt med referencesituationen med henblik på at vurdere om og på hvilke punkter arbejdsmiljøet kan forventes at blive forbedret.

Vurderingen af arbejdsmiljøet i referencesituationen tager udgangspunkt i en systematisk beskrivelse af:

- produktionsproces
- påvirkninger
- belastninger

Produktionsprocessen beskrives ved hjælp af produktionsflow, layout, arbejdsfunktioner, arbejdsorganisering, procesbetingelser, driftstilstande m.m.. *Påvirkninger* beskrives i form af arten (kemiske, fysiske, ergonomiske), niveau, varighed og hyppighed. *Belastninger* identificeres ved at sammenholde de enkelte påvirkninger med kendt viden om påvirkningens farlighed (eksempelvis grænseværdier, toksikologisk viden, arbejdsmedicinsk viden m.m.).

Når de mulige alternativer skal vurderes er det væsentligt at få beskrevet om de vil ændre på produktionsprocessen. Her tænkes især på andre ændringer end blot udskiftning af én legering med en anden legering. Hvis der sker afledte ændringer i arbejdsprocedurer m.m. er det væsentligt at få med i arbejdsmiljøvurderingen. Der er således et stort behov for et tæt samspil mellem teknikere og arbejdsmiljøfolk i denne aktivitet.

Vurderingen af alternativerne er således ikke "blot" en sammenligning af legeringernes farlighed i sig selv men en sammenligning af de samlede arbejdsmiljøforhold i de produktionsprocesser, der vil forekomme i livscyklussystemet.

Inden for rammerne af dette projekt er det ikke muligt at udføre en arbejdsmiljøvurdering baseret på den ovenfor nævnte metode. Vurderingen afgrænses til kun at omfatte støberi-processerne. Under alle omstændigheder vil det også være praktisk først at foretage en indledende screening af de mulige alternativer, jf. projektets overordnede metode (fig. X.x.), med henblik på hurtigt at frasortere nogle. Når der er identificeret meget realistiske alternativer bør disse imidlertid underkastes en grundig vurdering.

Screeningsmetode

Screeningen af mulige arbejdsmiljøkonsekvenser tager udgangspunkt i følgende simple udtryk for en arbejdsmiljøbelastning:

Arbejdsmiljøbelastning = f(påvirkning; farlighed)

Påvirkningen i arbejdsmiljøet kan beskrives ved hjælp af følgende faktorer: niveau, varighed og hyppighed. *Farligheden* er den eller de "iboende" skadende effekt(er) som er forbundet med en given påvirkningsfaktor. Eksempelvis er risikoen for at blive hjerneskadet som følge af udsættelse for organiske opløsningsmidler en funktion af hvor høje koncentrationer personen bliver udsat for, i hvor lang tid (antal timer pr. gang og i hvor mange år) samt hvor ofte personen bliver udsat i arbejdet (dagligt, ugentligt, månedligt). Hvis eksponeringen er tilstrækkelig vil det "udløse" opløsningsmidlets farlighed, nemlig dets indbyggede evne til at skade nervesystemet.

Screeningsmetoden bygger på at sammenholde forholdsvis simple indikatorer for henholdsvis påvirkning og farlighed. Da dette projekt drejer sig om at finde erstatningsmaterialer for blyholdigt bronze vil farligheden især være fokuseret på metallers toksikologiske egenskaber hvorfor dette område dækker farlighed.

Screening for påvirkning

I princippet bør screeningen for eksponering omfatte alle typer af påvirkninger i arbejdsmiljøet. I dette projekt afgrænser vi imidlertid screeningen til at omfatte umiddelbart relevante arbejdsmiljøpåvirkninger i forbindelse med metallegeringer i støberier, jf. tabel 1.

Problemetets omfang

Påvirkning	Betydning
Blydampe	Dampe er gas-tilstanden af stoffer som normalt er faste eller flydende ved standard temperatur og tryk. Dampe spreder sig ved diffusion.
Blyrøg/-støv	Røg er fine partikler som opstår ved kondensation fra gastilstand. Det sker efter flygtning fra smeltede metaller, og er som regel efterfulgt af en kemisk reaktion som oxidation. Røg kan sprede sig ved at blive båret af luftstrømme. På den måde opfører røg sig næsten som dampe. Partiklerne kan imidlertid også agglomerere og danne store partikler der opfører sig som støv. Støv er faste partikler, der dannes ved håndtering, knusning, formaling m.m. af organiske og uorganiske materialer så som sten, malm, metal, kul, træ, korn og lign. Støv agglomererer som regel ikke undtagen i forbindelse med elektrostatiske kræfter. Støv spreder sig og diffunderer i luft, men sætter sig som følge af tyngdekraften.
Metalliske påvirkninger	Andre metalliske påvirkninger fra legeringer. Dampe og røg/støv (se ovenfor)
Andre kemiske påvirkninger	Det kan eksempelvis være kemikalier fra formsand.
Støj	
Fysisk arbejdsbelastning	Anvendelse af muskelkraft; udsættelse for vibrationer m.m.
Manuel håndtering	Løfte, skubbe, bære

Tabel 1 Udvalgte arbejdsmiljøpåvirkninger

Vurderingen af eksponeringens omfang udføres som en relativ vurdering i forhold til referencematerialet, som er støbning af 1 kilo emne i rødgods 5. Den relative vurdering udtrykkes i en grov scoringsskala gående fra minus tre til plus tre, jf. tabel 2.

Problemets omfang

Score	Betydning
- 3	Meget mindre påvirkning
- 2	Mindre påvirkning
-1	Noget mindre påvirkning
0	Uændret i forhold til referencemateriale
+ 1	Noget større påvirkning
+ 2	Større påvirkning
+ 3	Meget større påvirkning
?	Påvirkningens ændring kan ikke vurderes

Tabel 2 Indikatorskala for påvirkningens relative niveau

Bedømmelsen af påvirkninger kan foregå enten i forhold til hver enkelt arbejdsplads i et støberi eller det kan være en gennemsnitsbetragtning for grupper af stort set ens arbejdsfunktioner. Vi har i dette projekt valgt det sidste. Bedømmelsen er i første omgang foretaget af produktionschef Jesper B. Hansen, Freese Metalstøberi A/S og derefter diskuteret i hele projektgruppen.

Screening for farlighed

Som tidligere nævnt afgrænses en screening for farlighed til at omfatte de toksikologiske egenskaber af de metaller, der kan indgå i mulige alternativer til blyholdigt bronze. Screeningen er baseret på nyere toksikologisk oversigtslitteratur, grænseværdier samt klassificering. For hvert metal indikeres de mulige sundhedsskadelige effekter i et skema, jf. fig. 3.x. Derudover har vi kort beskrevet de væsentligste toksikologiske og arbejdsmedicinske egenskaber for hvert metal.

Samlet bedømmelse af arbejdsmiljøbelastning

For hvert alternativ til blyholdigt bronze sammenholdes screeningen for påvirkning og farlighed. Vi har valgt ikke at sætte kvantitative indikatorer på farligheden af de enkelte metaller, hvorfor der ikke beregnes nogen samlet "belastningsscore" for hvert alternativt i forhold til referencen rødgods 5. I stedet har vi lavet en kvalitativ sammenfatning af den samlede potentielle arbejdsmiljøbelastning der er forbundet med hvert alternativt materiale. Denne vurdering bliver så yderligere sammenholdt med den teknisk-økonomiske og miljømæssige vurdering.

Metallers toksikologi

Erhvervsmæssig udsættelse for metaller sker typisk ved smelte-/støbeprocesser og ved forarbejdning af metalemner. Herved dannes metaldampe, røg (kondenserede metaldampe i form af hovedsagelig metaliiter) og støv (fra mekanisk bearbejdning). Metaldampe, røg og støv kan indåndes, aflejres og optages i organismen via lungerne. Luftvejene er derfor ofte det ramte organ i forbindelse med langvarig erhvervsmæssig udsættelse for metaller (se tabel 1). Metaller kan ikke nedbrydes og langvarig udsættelse kan derfor føre til ophobning af metallerne i kroppen. Optagelse af metaller i organismen kan også ske via mave-tarmkanalen og huden.

Metaller og metalforbindelser kan give anledning til en række forskellige sygdomme i luftvejene. Platinsalte, nikkel, kromat og kobolt kan give anledning til udvikling af overfølsomhed og udsættelse for disse metaller kan derfor fremkalde astma betinget af overfølsomheden.

Metaller deponeret i lungerne kan udløse betændelsestilstande i lungernes alveoler med efterfølgende ardannelse, der med tiden kan føre til lungefibrose f. eks. hårdmetal lunge ved udsættelse for kobolt eller berylliose ved udsættelse for beryllium.

En anden kronisk biologisk virkning af metaludsættelse er kræft. Lungekræft kan fremkaldes af arsen, kromat, nikkel, cadmium og beryllium og muligvis af kobolt og antimon. Udsættelse for nikkel kan desuden føre til næsekræft.

Andre virkninger af kronisk metaludsættelse er eksem. Nikkel, krom og kobolt er kendt for at kunne fremkalde allergisk kontakt eksem i huden.

Kronisk metaludsættelse kan endvidere føre til skader på de indre organer og mange af metallerne er fosterskadende eller mistænkt for at være det.

Toksikologisk er der forskelle på virkningerne af uorganiske metalforbindelser og organiske metalforbindelser. Den væsentligste udsættelse ved smeltning, støbning og forarbejdning vurderes at være uorganiske metalforbindelser.

Kilder: [8, 9, 10, 11, 12]

Aluminium (Al):

Aluminium er et af de mindre toksiske metaller, hvilket også fremgår af grænseværdien, der er høj. I forbindelse med erhvervsmæssig udsættelse er lungerne det kritiske organ. Indånding af aluminium i pulverform med partikeldiameter mindre end 5 mikrometer kan medføre kronisk lungefibrose, såkaldt aluminose. Denne sygdom blev konstateret i 1930'erne og 1940'erne, men er ikke rapporteret de seneste år og fremkaldes formentlig kun, når udsættelsen for aluminiumspulver har været

betydelig. Der har tidligere været mistanke om, at aluminium kunne fremkalde lungekræft og kronisk obstruktiv lungesygdom hos arbejdere beskæftiget med aluminiumsframstilling, men det formodes nu, at udsættelse for andre stoffer i forbindelse med aluminiumproduktionen har været årsag til de nævnte sygdomme. Høje koncentrationer af aluminium i blodet kan give anledning til giftvirkninger på hjernen. Sådanne høje koncentrationer ses især hos personer med nedsat nyrefunktion, og som derfor har vanskeligt ved at udskille aluminium.

Beryllium (Be):

Beryllium er stærkt toksisk. Efter indånding sker der en oplagring af beryllium i lunger og lymfeknuder. Udskillelsen er meget langvarig. Der er således fundet beryllium i lungerne hos personer udsat 20 år tidligere. Udsættelse for høje koncentrationer beryllium kan fremkalde en dødelig kemisk lungebetændelse. Langvarig udsættelse for lave koncentrationer kan føre til kronisk lungefibrose muligvis betinget af overfølsomhed for beryllium. Beryllium er fundet sikkert kræftfremkaldende hos mennesket og af IARC (International Agency for Research on Cancer under WHO) klassificeret som sikkert kræftfremkaldende. Der er ikke fundet oplysninger om eventuel fosterskadende virkning af beryllium.

Bismuth (Vismut) (Bi):

Der foreligger kun sparsomme oplysninger om bismuth. Bismuth har kun en beskedne rolle i produktionen. Hovedparten bruges i legeringer og som additiver, f.eks. inden for elektronikindustrien. Resten anvendes kommercielt i kosmetik og medikamenter. Bismuth anvendtes tidligere som middel mod syfilis. Bismuthforbindelser anses for kun i mindre grad at blive optaget fra lunger og mavearmkanal, men der findes ingen kvalitative data. I organismen fordeler bismuth sig til både knogler og blødt væv med højeste koncentrationer i lever og nyrer. De kendte toksiske virkninger er set på lever og nyrer. Der er endvidere beskrevet effekter på nervesystemet. Virkningerne er set hos patienter behandlet med bismuthholdige medicamina. Det vurderes ikke at disse virkninger har relevans i forbindelse med indånding af røg/støv med indhold af bismuth på arbejdspladsen. Der er ikke fundet oplysninger om helbredsskader i forbindelse med erhvervsmæssig udsættelse. Af denne grund anses bismuth for at være det mindst toksiske af de tungmetaller, der anvendes i industrien. Der er ikke oplysninger om evt. kræftfremkaldende virkning. Der er ikke oplysninger om fosterskadelige virkninger. Det vides, at bismuth kan passere moderkagen.

Bly (Pb):

Bly er et gammelkendt toksisk metal, der påvirker flere organsystemer. Akut blyforgiftning giver mavesmerter og kramper. Kronisk blyforgiftning har vist sig at påvirke hjernen med udvikling af demens, de perifere nerver med udvikling af perifer neuropati, nyrerne med udvikling af nyreskader, hjertekarsystemet med øget risiko for forhøjet blodtryk, det bloddannende system med nedsat antal røde blodlegemer, samt påvirkning af fosteret hos gravide. Såvel virkninger på hjertekarsystemet og fosterskaderne er set ved meget lave påvirkninger, hvor blodblykoncentrationen har været mindre end 20 mikrogram pr. 100 ml blod.

Jern (Fe):

Det relevante organ i forbindelse med erhvervsmæssig eksponering er lungerne. Udsættelsen sker ved forarbejdning af jern og stålprodukter, og især i form af jernoxid, der er tungt opløseligt, og derfor deponeres i lungerne. Som reaktion herpå udvikles siderose, der kan ses på røntgen, men som

ikke påvirker lungefunktionen. Der er derudover ikke holdepunkter for biologiske virkninger af jern.

Kobolt (Co):

Den væsentligste optagelsesvej ved erhvervsmæssig udsættelse er via lungerne. Kobolt har en effekt på de fleste organer. Særlig relevant for den erhvervsmæssige udsættelse er effekten på luftvejene i form af astma og lungefibrose, som er konstateret hos hårdmetal arbejdere og slibere, der bruger Kobolt-diamant slibeskiver. Allergisk eksem er set hos bygningsarbejdere, der er i kontakt med cement. Kobolt er mutagent og der er holdepunkter for en kræftfremkaldende virkning i dyreforsøg. Der er kun få undersøgelser af en eventuel kræftfremkaldende virkning blandt mennesker og denne virkning er derfor uafklaret.

Kobber (Cu):

Kobber indgår sammen med tin og bly i bronze. røg fra opvarmet kobber kan fremkalde metalrøgsfeber. Herudover er der kun beskrevet få skadelige virkninger af uorganisk kobber.

Krom (Cr):

Erhvervsmæssig udsættelse for krom herunder heksavalent krom ses bl.a. ved forarbejdning af rustfrit stål. Ved svejsning og skæring i rustfrit stål opstår kromatholdig støv og røg, der ved indånding kan deponeres i luftvejene. Kronisk eksponering kan forårsage irritation af luftvejene med hoste, astma og beskadigelse af vævene specielt i øvre luftveje, hvor der kan ske sår dannelse i næseslimhinden og perforation af næseskillevæggen. Heksavalent krom er kræftfremkaldende og er optaget på listen over kræftfremkaldende stoffer hos IARC og EU. Krom kan i huden give anledning til allergisk eksem. Der er endvidere rapporteret om skader på lever, nyre og kredsløb ved kronisk udsættelse for krom. Både trivalent og heksavalent krom er fundet fosterbeskadende i dyreforsøg. Normalniveauet for krom i blodet er mindre end 15 nmol/l og for krom i urin mindre end 10 nmol/mmol kreatinin.

Mangan (Mn):

Ved erhvervsmæssig udsættelse for mangan er den væsentligste optagelsesvej lungerne. Mangans væsentligste skadelige virkninger forekommer på hjernen og nerver, men langvarig udsættelse for høje koncentrationer har vist sig også at kunne skade lungerne som en medvirkende årsag til lungefibrose. Påvirkning af hjernen og nerver sker ved at mangan fra lungerne og eventuelt mave-tarmkanal transporteres til blodet og derfra til hjernen og nerver. Udskillelsen af mangan sker langsomt og udsættelsen for høje koncentrationer kan derfor give en langvarig virkning. Halveringstiden er mere end 1 år. Virkningen på hjernen viser sig i form af nedsat mental funktion som hukommelsesbesvær, koncentrationsbesvær, træthed og lignende. Der kan endvidere være virkninger på motorikken i form tremor og langsommelighed i bevægelserne. Sammenhængen mellem dosis og effekterne er ikke fuldstændigt afklaret. Man har fundet sikre skadelige virkninger ved udsættelsesniveauer mellem 2,1 og 12,9 mg Mn/m³. Endvidere er der fundet begyndende symptomer ved mangan-niveauer mellem 0,2-1,3 mg Mn/m³.

Nikkel (Ni):

Erhvervsmæssig udsættelse forekommer bl.a. ved forarbejdning af rustfrit stål. Ved svejsning og skæring i rustfrit stål opstår nikkelholdigt støv og røg, der ved indånding kan deponeres i luftvejene.

De kroniske virkninger af nikkeleksponering er primært kræft i lungerne og næsen. Nikkel er optaget på listen over kræftfremkaldende stoffer hos IARC. Ved hudpåvirkning kan nikkel føre til hudsymptomer i form af allergisk kontakteksem.

Selen (Se):

Selen anvendes kun kommercielt i meget små mængder. Ren selen vurderes at have en lav biologisk aktivitet. Selenforbindelser kan være meget toksiske. Selen er et essentielt grundstof for mennesket og i mindre mængder er det sundhedsfremmende. Ved indtagelse af større mængder, som det ses i områder med højt selenindhold i jorden, kendes sygdomstilfælde såkaldt selenose. Som symptomer er beskrevet hårtab, negleforandringer og symptomer fra nervesystem og mavetarmsystem. Blodmangel er ligeledes beskrevet. Der findes kun få rapporter om sygdomme/symptomer i forbindelse med erhvervsmæssig udsættelse. Der er beskrevet både toksisk og allergisk eksem hos personer udsat for selenforbindelser. I luftvejene er der ved akutte forgiftninger rapporteret om kemisk lungebetændelse, lungeødem og bronkitis. I flere studier er der fundet tegn på leverpåvirkning og hos en galvaniseringsarbejder med en kraftig hududsættelse, udviklede der sig i løbet af et par uger leverskader. Ved udsættelse er der fra mavetarmkanalen rapporteret om kvalme, opkastninger og mavesmerter samt diarré. På nervesystemet har kroniske forgiftninger givet sig udtryk i irritabilitet, træthed, svimmelhed og hovedpine. Også på det perifere nervesystem er der ved forgiftninger rapporteret om påvirkninger i form af kramper og føleforstyrrelser. I dyreforsøg er der påvist påvirkninger af sædproduktionen hos rotter, og i flere undersøgelser i vævskulturer er der fundet tegn på, at selen kan påvirke arveanlæggene. Med hensyn til kræftfremkaldende virkning findes der ingen undersøgelser af mennesker. Dyreforsøg har ikke været konklusive og IARC har klassificeret selen i gruppe 3. Sammenlagt tyder det på, at selensyre udgør en risiko ved ulykkestilfælde. Selenbrinte er en risikofaktor ved mere normale omstændigheder, men lugter kraftigt. Selenulfid er kræftfremkaldende i høje doser hos rotter og mus.

Tin (Sn):

Langvarig indånding af tin(IV)oxid i røg fra opvarmet tin kan fremkalde en godartet lungefibrose (stannose). Organiske tinforbindelser har en række toksiske virkninger.

Zink (Zn):

Zinkoxid kan ved indånding f. eks. i røg fra opvarmet zink fremkalde metalrøgsfeber. Ved udsættelse for koncentrationer, der ikke fremkalder metalrøgsfeber er der ikke beskrevet helbredsskadelige virkninger. Zink er mistænkt for fosterskadelig virkning

Problemets omfang

Table 1: Oversigt over metalleres toksiske virkninger

Metal	Luftveje	Nyre	Hjer- te/kar	Hjer- -ne	Ner- ver	Hud	Foster	Andet	GV µg/m3	Miljøstyrelsens Klassificering	Branche/materiale
Aluminium	T,A			(T)					10.000	F; R10 R15	Metalindustri, svejsning
Beryllium	K,T					(A,T)			1	Carc; R49 T; R25-48/23 Tx; R26 Xi; R36/37/38 R43	
Bismuth		T		(T)				Lever	-	-	
Bly	(T)	T	T	T	T		T,F	Blod	50	Repl; R61 Rep; R62 Xn; R20/21 R33	Batteri, støberi, benzin
Jern	T							Lever	3.500	-	Støberi, metal
Kobolt	T,(K),A		(T)			(A)		Lever, Thyr?	20	Xn; R42/43	Hårdmetal, farve
Kobber	T								1.000	-	Metalindustri
Krom	A,K	T				A,T	F		5(KrVI) 500(KrIII)	(KrVI) Carc2; R49 R43 N; R50, 53	Farve, læder, cement, svejsning i rustfrit stål, forkromning
Mangan	T			T	(T)				200	Xn; R20/22	Metal, støberi, landbrug, batteri, svejsning
Nikkel	K,T,(A)					A	(F)		50	Carc3; R40 R43	Metalindustri, overflade- beh, farver
Selen	T			T	T		(F)	Lever	100	T; R23/25 R33	
Tin	T								2.000		
Zink	T						(F)		4.000 (ZnO)	F; R10 R15	Svejsning

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

(): omdiskuteret.

Se appendiks for oplysninger om Miljøstyrelsens klassificering.

5. Alternative legeringer til blyholdige bronzer

Der findes en lang række alternativer til de blyholdige bronzer der bruges i dag. Adskillige af disse bruges i større eller mindre grad til fremstilling af støbte komponenter. Traditionelt betragtes de blyholdige kobberlegeringer som "standardlegeringer" hvis egenskaber er veldokumenterede, og som er billige og velegnede til en lang række formål.

De alternative legeringer bruges oftest i tilfælde hvor der er behov for egenskaber, som de blyholdige legeringer ikke har. Det kan være større styrke, varmebestandighed, korrosionsfasthed, slidegenskaber etc.

I dette kapitel vil de forskellige typer legeringer blive gennemgået med reference til rødgods 5. de enkelte hovedgrupper af legeringer vil blive beskrevet ud fra deres tekniske og økonomiske egenskaber. Kapitlet er der en tabel, der giver en oversigt over kobberbaserede støbelegeringer. Tabellen indeholder både en række standardlegeringer og enkelte ny legeringer, som ikke bruges i Danmark. På baggrund af denne gennemgang af legeringer og deres egenskaber, vil der, sidst i kapitlet, blive udvalgt en række legeringer, der vurderes at være realistiske alternativer, teknisk og økonomisk til de blyholdige legeringer.

Alternative legeringer til blyholdige kobberlegeringer

Rent Cu og næsten rene Cu-legeringer

Det rene kobber og legeringer med meget lille (mindre end 2 %) tilsats af legeringselementer er materialer, der er specielt beregnet til elektriske installationer, hvor den elektriske ledningsevne er meget vigtig. Det er legeringer, der har ringe styrke, og ikke særligt egnede til konstruktionsmaterialer. Metallet kan genanvendes, men det skal raffineres før det kan genbruges til de samme typer legeringer.

Bronze

Bronzelegeringer som type meget gamle. Støbning af bronzelegeringer kendes helt tilbage fra 3500 år f.kr.^[15] Bronzer er Cu-legeringer der indeholder Sn (3 til 16 %). Nogle af legeringerne indeholder også bly og i mindre grad andre legeringselementer. Blyet funktion i bronzer er at gøre godset tryktæt og at forbedre bearbejdningsegenskaberne.

Rødgods 5, DS 3000-5204, der er valgt som referencelegering i dette arbejde er en kendt standardlegering til støbning af bronzegods.

Bronzer er lette at støbe, blyfri bronzer er ikke helt så lette at gøre tryktætte som de, der indeholder bly. De har noget bedre styrke end messing. De har god bestandighed mod korrosion i de fleste miljøer. Bronzer genbruges i vid udstrækning. Da prisen på tin er væsentligt højere end prisen på zink og bly er bronzer en del dyrere end messing.

Ved at tilsætte nikkel kan man øge styrken af bronze væsentligt. Disse legeringer kan modningshærdes, og bruges til lejer, stempler dyser etc.

Aluminiumbronze

Aluminiumbronze udgør en speciel gren af bronzefamilien. Der er tale om ret komplekse legeringer indeholdende Al, Ni, Fe og evt. Mn. Disse legeringer har høj styrke og særdeles gode korrosions- og slidegenskaber. Aluminiumbronze er relativt vanskelige at støbe. Det flydende metal reagerer med luftens ilt så der dannes oxider, som giver slagter og indeslutninger under støbning hvis ikke smelten håndteres forsigtigt, og hvis ikke indløbene er designet korrekt.

Siliciumbronze

Til bronzefamilien hører også siliciumbronze. Det er en type legering, der ikke bruges meget p.g.a. den forholdsvis ringe bearbejdelse. Den er dog nem at støbe og bruges bl.a. til geometrisk komplicerede emner og skulpturer.

Messing

Er en familie af "klassiske" legeringer, som har været brugt i hundreder af år. Messing indeholder Sn (mellem 1 og 5 %) og Zn (mellem 5 og 40 %). Mange typer messing indeholder bly (1 til 7 %). Rødgods 5, der er valgt som referencelegering i dette projekt er en messing.

Messing har gode støbeegenskaber. Det er velegnet til fremstilling af tryktæt gods. Det kan svejdes. De mekaniske egenskaber er gode. De er korrosionsbestandige i mange miljøer, i ammoniakholdige miljøer er der dog risiko for spændingskorrosion hvis der er trækspændinger i materialet. Messing genanvendes i vid udstrækning.

Cu-Ni legeringer

Denne type legeringer kan deles i to grupper: Cu-Ni legeringer med høj styrke og korrosionsbestandighed og nysølv-legeringer.

Førstnævnte gruppe indeholder jern, krom, niob og eller mangan. De har gode styrke egenskaber og er især bestandige i ekstremt korrosive vandige miljøer.

Den anden gruppe, nysølv, har ikke specielt gode mekaniske egenskaber, og bruges primært til produkter hvor udseendet er vigtigt, da de har en skinnende, blank overflade, der minder om sølv.

Cu-Se-Bi legeringer

Kobberlegeringer med selen og bismut er udviklet i USA som erstatning for traditionelt blyholdigt messing og bronze. I USA bruges støbt bronze i udstrakt grad til fittings til drikkevand. Traditionelt har man brugt blyholdige bronzer. Inden for de seneste 10 – 15 år er kravene til hvor meget bly der må afgives til drikkevandet skærpet betydeligt. Derfor er man gjort en del arbejde for at finde erstatninger for blyholdige legeringer. Som en del af dette arbejde har man udviklet legeringer der indeholder selen og bismut i stedet for bly.

Bismut erstatter bly i legeringen og skaber en lavt smeltende fase, der giver et tryktæt gods. Selen styrker effekten af bismut. Det er en type legeringer, der ikke bruges i Europa, men som, hvad mekaniske og korrosionsmæssige egenskaber angår har egenskaber der svarer til blyholdigt bronze. Det er ikke umiddelbart klart hvordan man skal håndtere denne type legeringer i det genbrugssystem vi kender i dag.

Rustfrit stål

Selv om rustfrit stål ikke indeholder kobber er en række af de almindelige rustfri stål konkurrenter til kobberlegeringer. I dette projekt har vi valgt at sammenligne et standard rustfrit stål (AISI 304 indeholdende 18 % Cr og 8 % Ni) med rødgods 5.

De korrosionsmæssige egenskaber er sammenlignelige og det samme gælder for de mekaniske egenskaber. rustfrit stål genbruges i samme omfang som gængse bronzer og messing.

Kobberlegering med grafitpartikler

Et nyt alternativ til de blyholdige kobberlegeringer er tin-bronze legeringer (blyfri) der indeholder grafitpartikler. Indtil videre er denne type legeringer kun testet i laboratorieforsøg og i mindre pilotprojekter.

Alternative legeringer til blyholdige bronzer

Basislegeringen er en standard tin-bronze med 8 % Sn og 4 % Zn. Til denne legeringer sættes grafitpartikler under smeltning. Grafitpartiklerne øger bearbejdigheden væsentligt, og giver dermed et materiale, der er velegnet til produktion af f.eks. store serier fittings.

For at få grafitten opslemmet i smelten er det nødvendigt at tilsætte vædningsmidler. Det er ikke muligt fra litteraturen at se hvad det er, og det er derfor heller ikke muligt at vurdere de miljømæssige forhold i relation til det.

Alternative legeringer til blyholdige bronzer

Tabel 2: Oversigt over kobberbaserede støbelegeringer

Legering (type)	Støbning	Bearbejde- lighed	Mekaniske egenskaber	Termiske egenskaber	Korrosion	Pris (index) kr/kg	Miljø
Rent Cu, købes som katoder	Dårlig efterfødnin ru overflade, grov struktur (shrinkage cavaties)	God	Dårlige (meget god ledningsevne), moderat styrke	God termisk ledningsevne 390 W/m2 K, kan ikke hærdes ved varmebehandling	God korrosionsmodstand	16,75 (104)	Kan genanvendes
Cu med små legerings-tilsætninger (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	Lavere termisk ledningsevne end rent Cu 130 - 315 W/m2 K. Kan modningshærdes	Bedre end rent Cu	15,75 (98)	Kan genanvendes
Messing							
Rødgods5	Gode støbeegenskaber	God	OK ved lave temperaturer	72 W/m2 K	God i luft og vand, trækspændinger kan medføre spændingskorrosion	16,1 (100)	Indeholder ofte bly. Den mest benyttede legering
Messing (Yellow Brass)	Gode støbeegenskaber	God	OK ved lave temperaturer	84 W/m2 K	God i luft og vand, trækspændinger kan medføre spændingskorrosion		Indeholder ofte bly
Specialmessing til trykstøbning (Mn messing)	Gode støbeegenskaber	God	Gode mekaniske egenskaber (høj styrke og slidbestandig)	21 - 86 W/m2 K	Ok, trækspændinger kan medføre spændingskorrosion	15,85 (98)	Indeholder Mn
Bronze							
Sn - bronze 9010	God, vanskeligere at efterføde end messing	God	Bedre end rødgods5, lav friktionskoefficient mod stål	75 W/m2 K	Ok	21,25 (132)	Skal renses Fremstilles fra jomfrumetal
Sn - Pb - bronze 801010	God, vanskeligere at efterføde end messing, tryktæt	Meget god	Ok, velegnet til lejer	70 W/m2 K	God	18,45 (115)	Indeholder bly
Ni - Sn - bronze (Rødgods5 + 5 Ni)	God	God	Gode mekaniske egenskaber ved varmebehandling	31 W/m2 K	God, også ved højere temperaturer		Indeholder Ni
Al - bronze 5716	Gode støbeegenskaber (Al oxider gør det vanskeligt, derfor behøves de rette flusmidler)	God, velegnet til varmdeformation	Høj styrke (mekanisk og slid)	God svejsebarhed - dårlig lodbarhed (pga. oxidhinde), 36 59 W/m2 K	Gode korrosions-egenskaber, også i meget aggressive miljøer	20,35 (126)	Kan indeholde Ni og Mn
Si - bronze	Gode + trykstøbning (lavt smeltepunkt + høj flydbarhed)	Begrænset	Bedre end Rødgods5	28 W/m2 K	Gode mod luft og vand, dog mulighed for spændingskorrosion	22 (137)	Primær metal
Cu - Ni			Høj styrke (mekanisk og slid)	29 - 45 W/m2 K	Meget gode korrosionsegenskaber i meget aggressive miljøer, også spændingskorrosion	Dyrt	Indeholder 10 - 30% Ni
Cu - Ni - Sn - Pb - Zn "Nickel silver" alternativ til rustfrit	Gode støbeegenskaber, tryktæt	God	Gode mekaniske egenskaber	31 W/m2 K	God i luft og vand		Indeholder Pb og Ni
Se - Bi legeringer	Gode støbeegenskaber, tryktæt (som blyholdige bronzer)	God (som for blyholdige bronzer), korte spåner	Gode mekaniske egenskaber (som blyholdigt bronze).		God i luft og vand (som blyholdigt bronze)	20,1 (125)	Se & Bi?
Rustfrit stål (AISI 304)	Ok - som Rødgods5 Suger mere ned rødgods	Spåntagning giver lange spåner, godt for deformationsprocesser	Gode	15 W/m2 K	Ok	13 (81)	Indeholder Cr + Ni
Cu - bly + grafit (C90300 + grafit)	Ok, tryktæt	Bedre end Cu-legeringer, små spåner			Lidt bedre end Cu-legeringer	?	

6. Vurdering af alternativer til blyholdigt bronze

I dette kapitel beskrives vurderingerne af de udvalgte alternativer til blyholdigt bronze. Først foretages en særskilt vurdering af henholdsvis teknik-økonomi, arbejdsmiljø og miljø. Til sidst beskrives en samlet vurdering af de enkelte alternativer.

Screeningen for påvirkninger af arbejdsmiljø og ydre miljø, som beskrevet i kapitel 4, er, i dette kapitel vist grafisk. Når man skifter fra en legering til en anden er det primært arbejdsmiljøet i smeltehallen og i renseshuset der påvirkes, da de andre dele af processen stort set er upåvirket af typen af legering der støbes. Baggrundsmaterialet for figurerne i dette kapitel findes i appendiks.

Ud fra en gennemgang af de legeringer, der er beskrevet i det foregående kapitel er der valgt fem legeringer som anses for at være alternativer til støbte blyholdige kobberlegeringer. Legeringerne er valgt som beskrevet i kapitel 2. Dvs. at de teknisk set kan erstatte rødgoods 5 i de fleste henseende og at de på råvareprisen ikke er væsentligt dyrere end rødgoods 5. De valgte legeringer er:

- Tin-bronze (90 % Cu og 10 % Sn)
- Aluminiumbronze
- Rustfrit stål (AISI 304, 18-20 % Cr og 8-12 % Ni)
- Se og Bi legeret bronze
- Tin-bronze med tilsats af grafitpartikler

Tin-bronze (90 % Cu og 10 % Sn)

Teknisk-økonomisk vurdering

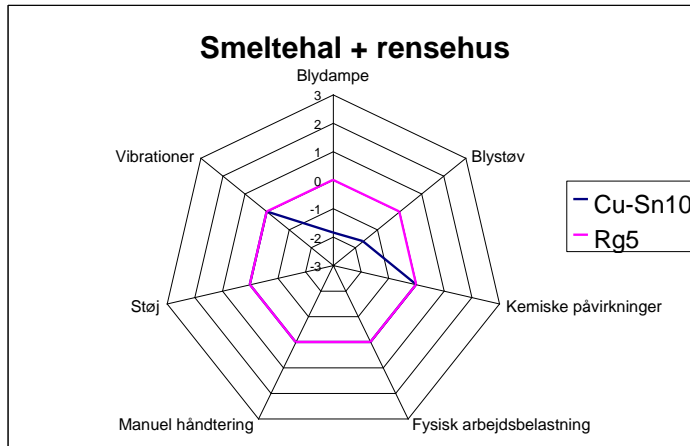
Ren tin-bronze er en udmærket støbelegering. De mest brugte typer tin-bronze indeholder små mængder bly (op til 1 wt%), men væsentligt mindre end i rødgoods 5. Materialet har god styrke og duktilitet, og det er også korrosionsbestandigt. Der er dog tale om en legering som prismæssigt er ca. 20% dyrere i indkøb end rødgoods 5, og teknisk er den mere gasfølsom ved smeltning og udstøbning. De øvrige forhold omkring håndteringen er som ved rødgoods 5.

Legeringerne fremstilles af jomfru-metal, dvs. af materialer der ikke før har været støbt. Det gør legeringerne relativt dyre, og det betyder at der skal bruges en del rå-kobber til fremstilling af materialet. Legeringerne kan dog genanvendes, men kun til fremstilling af mindre rene legeringer.

Arbejdsmiljø

Umiddelbart er denne legering et attraktivt alternativ til den blyholdige bronze idet der ikke sker ændringer i andre faktorer end blybelastningen. Problemet er imidlertid, at denne legering ikke er helt fri for bly (0,8%). Spørgsmålet er om et reduceret blyindhold i selve legeringen også fører til en mærkbar reduceret belastning i arbejdsmiljøet. Afgivelsen af blydampe og -røg ved smeltning formodes ikke at være lineær i forhold til blyindholdet i legeringen, reduktionen i forhold til rødgoods 5 (Pb 4 – 6%) kan derfor ikke forventes at blive den fulde numeriske forskel, ($6 : 0,8 = 7,5 \approx 13\%$) men antagelig kun en reduktion til ca. 25% af niveauet for rødgoods 5, selv om det procentvise blyindhold i legeringen er mindre. Belastningen af sandet bliver sandsynligvis mindre med tin-bronze. Der er mindre bly i metallet, derfor kan man formode at der overføres mindre til sandet. Ligesom med afdampningen er der dog ingen garanti for dette.

I renseshuset vil metalstøvet indeholde mindre bly, og derfor bliver belastningen dér mindre.

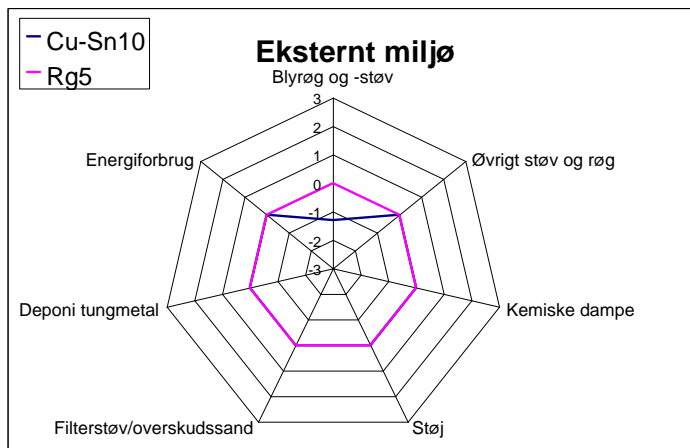


Figur 9: Skønnede påvirkninger af arbejdsmiljøet ved at skifte rødgods 5 ud med tin-bronze.

Ydre miljø

Tin-bronze er i mange henseende lig med rødgods 5. Det smelter og støbes ved næsten samme temperatur, der kræves samme mængde energi til smeltning, så den termiske belastning af sandet er den samme. Den væsentligste forskel i relation til det ydre miljø er at tin-bronze indeholder mindre bly, og der derfor må forventes at være mindre bly i affaldet fra støberierne.

Som nævnt ovenfor kan omgangsmetal ikke direkte bruges til fremstilling af nyt tin-bronze. Det genbruges normalt til fremstilling af andre, mindre rene legeringer. Tin-bronze er således ikke ideel mht. genbrug af metal.



Figur 10: Skønnede påvirkninger af det eksterne miljø ved at erstatte rødgods 5 med tin-bronze.

Aluminiumbronze

Teknisk-økonomisk vurdering

Aluminiumbronze udmærker sig ved høj styrke og korrosionsbestandighed, og er på det område bedre end rødgods 5.

Først og fremmest er aluminiumbronze ca. 20% dyrere i indkøb, og støberiteknisk er der tale om en meget vanskelig legering, ligesom der ved smeltning er et større tab i form af slagge og oxyder.

Det er en legering der er noget vanskeligere at støbe. Den reagerer forholdsvis let med luftens ilt, så der dannes oxider der kan medføre støbefejl. Det betyder at det er vigtigt at designe indløbssystemerne rigtigt.

Aluminiumbronze suger mere end rødgods 5. Derfor skal efterføderne være større, og der bliver mere omgangsmetal.

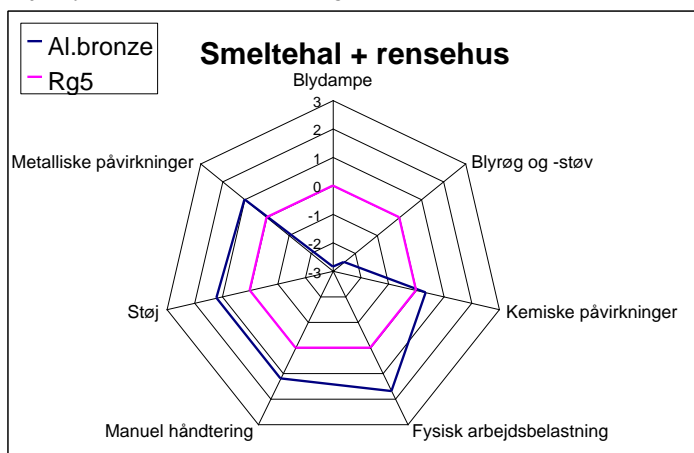
Legeringen er dyrere end rødgods 5 da den ikke indeholder billige legeringselementer så som bly og zink.

Arbejds miljø

Med denne legering undgås blybelastning i arbejdsmiljøet (Pb 0,05%). Til gengæld er der afledte konsekvenser ved mange andre funktioner. Med den foreliggende viden må aluminium være at foretrække frem for bly hvis det antages af de afgivne dampe og røg ikke er i betragtelig større koncentrationer end for bly's vedkommende. Omfanget af de afledte konsekvenser i renseshuset må også vurderes mere detaljeret idet valg af denne legering generelt flytter belastningerne fra kemiske til en række fysiske belastninger.

Aluminiumbronze suger mere end rødgods 5. Derfor skal der smeltes og udstøbes større mængder metal. Der skal bruges mere sand til fremstilling af forme og mængden af binder der brænder af fra formen stiger.

Aluminiumbronze er stærkere end rødgods 5, og der er flere og større efterfødere der skal fjernes. Derfor stiger arbejdsbyrden i renseshuset. Omfanget af de afledte konsekvenser i renseshuset består i



Figur 11: Skønnede påvirkninger af arbejdsmiljøet ved at skifte rødgods 5 ud med aluminium-bronze.

et øget skærearbejde p.g.a. legeringens behov for mange efterfødere, og den specifikt større materialestyrke.

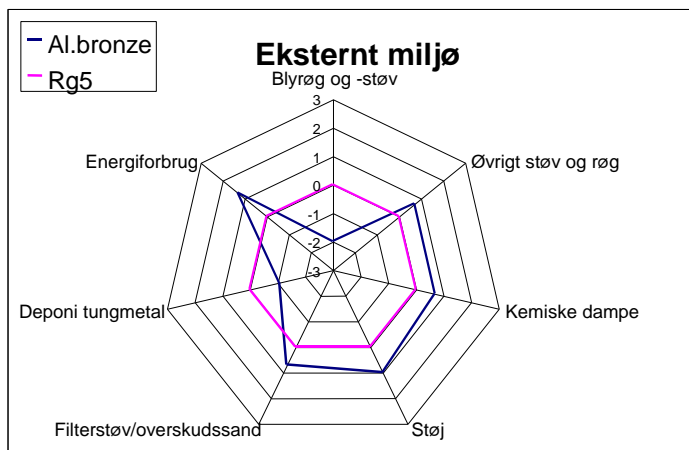
Aluminiumbronze afføder også et større sandbehov, pga. specielle krav til indløbsteknik, med heraf følgende større brug af bindemiddel og afledet kemiske belastninger ved støbning og eventuel deponi.

Aluminiumbronze **kan** indeholde Mn og Ni, som vil føre til at belastningen fra andre metaller (dampe) end bly øges.

Ydre miljø

Ved at erstatte rødgods 5 med aluminiumbronze reduceres mængderne af blyrøg og støv ligesom mængden af tungmetal der deponeres reduceres.

Der skal smeltes og udstøbes mere metal, derfor stiger belastningerne fra røg/støv og kemiske dampe og energiforbruget.



Figur 12: Skønnede påvirkninger af det eksterne miljø ved at erstatte rødgods 5 med aluminium-bronze.

Rustfrit stål (AISI 304, 18-20 % Cr og 8-12 % Ni)

Teknisk-økonomisk vurdering

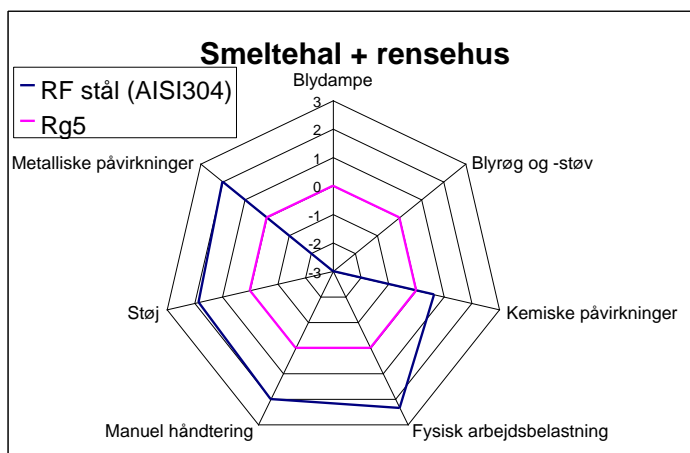
Rustfrit stål er et stærkt og korrosionsbestandigt materiale. Den legering er her valgt at se på er et standard austenitisk rustfrit stål som bruges i stor udstrækning til fødevarerholdere, vaske, pumper, rør etc. Rustfrit stål er dog udsat for spændingskorrosion i et kloridholdigt miljø hvis der samtidig er store indre spændinger i materialet. Det giver nogle begrænsninger mht. at bruge rustfrit stål i forbindelse med bl.a. havvand.

Rustfrit stål er mere vanskeligt at bearbejde end rødgods 5 fordi det er stærkere og mere sejt.

Råvareprisen på rustfrit stål er noget lavere end på rødgoods 5, til gengæld er smelteomkostningerne noget større fordi det smelter ved ca. 1450 °C med ca. 1050 °C for bronze. Samtidig er der et stort størknesvind i rustfrit stål. Det betyder at man skal have store efterfødere på godset, som så senere skal bearbejdes væk.

Arbejds miljø

Denne legering medfører ikke blybelastning men introducerer potentielt belastninger med både



Figur 13: Skønnede påvirkninger af arbejdsmiljøet ved at skifte rødgoods 5 ud med rustfrit stål.

krom og nikkel ligesom der er afledte forøgelse af fysiske belastninger i forbindelse med rens- og skærearbejde.

Der skal bruges mere sand til formfremstilling fordi den termiske belastning af sandet bliver større og fordi efterføderne skal være større.

Under støbning afbrændes større mængder organiske bindere fra sandet fordi temperaturerne er større og fordi mængden af smelte i sandet er større.

Også i renses hus vil den fysiske belastning af de ansatte blive større da afskæring af indløb og efterfødere er mere vanskeligt end det er for rødgoods 5.

Art og omfang af krom/nikkel belastningen kræver dog nærmere undersøgelser. Et centralt spørgsmål er, om der i smelte- og støbeprocessen dannes kræftfremkaldende kromforbindelser. Temperaturen i smelteovnen anses for at være den kritiske parameter for om der dannes hexavalent krom^[14]. I fgl. svenske undersøgelser^[14] anses temperaturen ved smeltning af rustfrit stål i induktionsovne ikke for at være høj nok til dannelse af hexavalent krom. Afgivelse af nikkelforbindelser lader også til at være et spørgsmål om temperaturen. Ved temperaturer under 17-1800 grader Celcius menes det, at der kun vil blive afgivet et lavt niveau af nikkeloxider^[14].

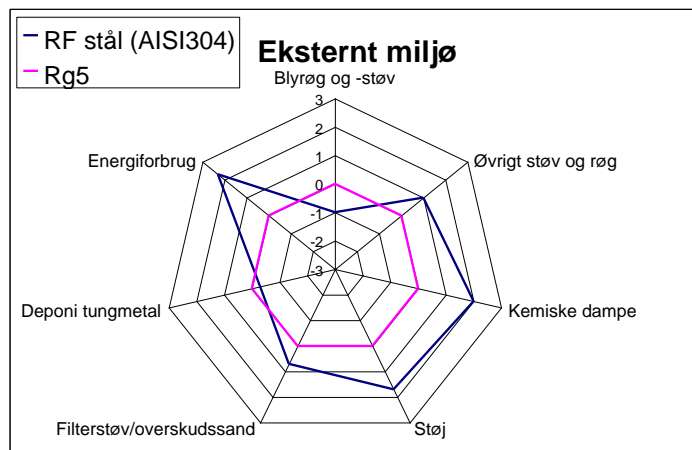
Først og fremmest er der støbetekniktale om en meget vanskelig legering ligesom der ved smeltning er et større tab. Omfanget af de afledte konsekvenser i renses hus består i et øget skærearbejde p.g.a. legeringens behov for mange efterfødere, samt den specifikt større materialestyrke. Rustfrit stål afføder også et større sandbehov, p.g.a. specielle krav til indløbsteknik, og kraftigere varmeudvikling med deraf større brug af bindemiddel og afledet kemiske belastninger ved støbning og eventuelt deponi. Om end der er usikkerhed om fremkomsten af kromforbindelser og niveauet for afgi-

velse af nikkelforbindelser må denne legering ud fra et arbejdsmiljøsynspunkt anses for et mindre velegnet alternativ til rødgoods 5. Dette skal også ses i lyset af, at bearbejdning af denne legering i senere produktionsled (drejning, fræsning) vil kræve mere energi, tid og værktøjsslid. Omfatter efterbehandlingen også svejsning, er der risiko for dannelse af hexavalent krom samt dannelse af nikkelforbindelser.

Ydre miljø

Rustfrit stål er et meget stabilt materiale og belastningen af det ydre miljø kommer først og fremmest fra det der damper af under smeltning og svejsning, og fra det støv der kommer i forbindelse med bearbejdning.

Der vil således komme noget filterstøv, der indeholder Ni og Cr, som skal deponeres. Mens spåner, og returmetal fra støbning genbruges.



Figur 14: Skønnede påvirkninger af det eksterne miljø ved at erstatte rødgoods 5 med aluminiumbronze.

Se og Bi legeret bronze

Teknisk-økonomisk vurdering

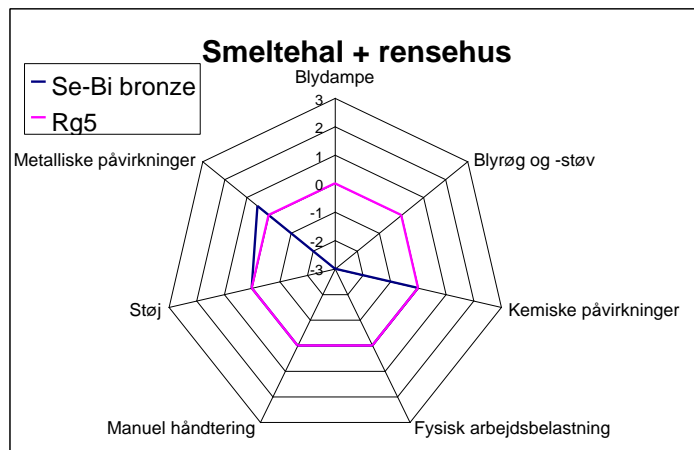
Der findes en række selen og bismuth holdige kobberlegeringer. De er patenterede, og standardiserede jf. det amerikanske standard system, og produceres i USA, og er stort set ikke brugt i Europa. De data der findes for Se og Bi legeret bronze^[15, 16] er baseret på data fra producenten i USA og fra den amerikanske forening af kobberleverandører. Disse data er ganske givet troværdige og lødige, men det har ikke været muligt at finde brugere i Danmark. Derfor er det svært at vurdere om de tekniske egenskaber afviger væsentligt fra rødgoods 5.

Se og Bi holdige legeringer, med handelsnavnet SeBiLOY, er udviklet til erstatning for bl.a. rødgoods 5, og er jf. specifikationerne fra leverandøren teknisk set ligeværdige.

Den væsentligste anke mod denne legering er ”de nye elementer” i legeringen Se (0,5 – 1,1%) og Bi (1,8 – 4%). Effekten som følge af forekomsten af Se og Bi i omgangsmetal og skrot som senere skal ombearbejdes på smelteværker, er på kort sigt ubetydelig, på længere sigt vil det dog betyde en opkoncentration af disse metaller i den evigt cirkulerende Cu mængde, hvilket vil betyde at legeringens grænser for Se og Bi ikke kan overholdes.

Arbejdsmiljø

Blybelastningen nedsættes væsentligt med denne legering (Pb 0,25%). Til gengæld introduceres en risiko for udsættelse for selen- og bismuthforbindelser. For begge typer af forbindelser foreligger der kun sparsomme oplysninger om helbredsskader som følge af erhvervmæssig udsættelse for røg og dampe. De foreliggende toksikologiske data for de to stoffer indikerer at denne legering ud fra et arbejdsmiljøsynspunkt må være at foretrække frem for blyholdigt bronze. Dette forudsætter naturligvis at eksponeringsniveauet kan holdes på et tilstrækkeligt lavt niveau. Legeringen har yderligere den fordel, at der ikke er afledte fysiske arbejdsmiljøproblemer.

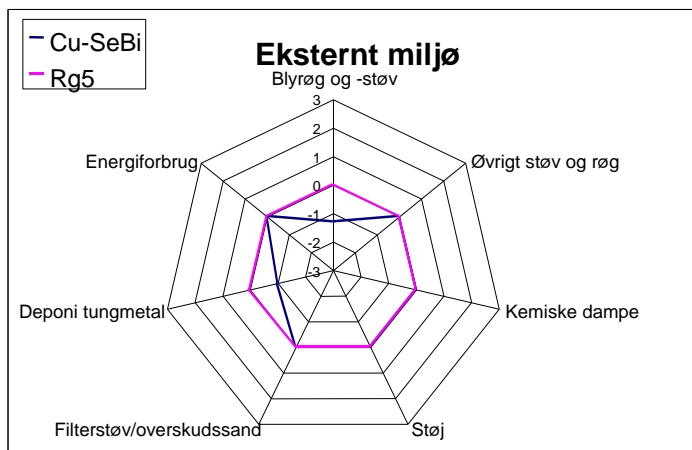


Figur 15. Skønnede påvirkninger af arbejdsmiljøet ved at skifte rødgods 5 ud med Se og Bi legeret bronze.

Ydre miljø

Ifølge de oplysninger der er tilgængelige vil belastningen af det ydre miljø først og fremmest ændres i og med at der ikke afgives blyholdige forbindelser til omgivelserne. De øvrige faktorer vil være uændrede.

Mht. genbrug af disse legeringer er det et åbent spørgsmål hvordan de skal håndteres i forhold til de kobberbaserede legeringer der genbruges i dag. Blandes Se og Bi holdige legeringer med det eksisterende skrot kan det forringe (forurene) skrottet så det skal raffineres mere end det allerede bliver. Omvendt kan forurening fra ”konventionelt” skrot være ødelæggende for de Se og Bi holdige legeringer. Det kan derfor være nødvendigt at holde skrottet adskilt, f. eks. ved at mærke Se-Bi legeringer specielt.



Figur 16: Skønnede påvirkninger af det eksterne miljø ved at erstatte rødgoods 5 med Se og Bi legeret bronze.

Tin-bronze med tilsats af grafitpartikler

Teknisk-økonomisk vurdering

Dette er en nyskabelse indenfor Cu legeringer. Formålet med denne legering er at erstatte de Cu-legeringer med Pb og Sn som i udstrakt grad har været anvendt til lejemateriale (selvsmørende). Denne legering medfører ikke blybelastning, og har i øvrigt samme karakteristika som det første alternativ (ren tin-bronze) på nær tilsatsen af grafitpartikler. Det har ikke været muligt at finde oplysninger om andre risici, men man kan overveje om tilstedeværelsen af kulstof kan give risiko for dannelse af organiske metalforbindelser. Grafit er dog et stabilt materiale med smeltepunkt ved ca. 3.700 °C. En arbejdsmiljømæssig risiko findes snarere ved håndtering af grafitpartikler når disse tilsættes på støberiet. Afhængigt af partikelstørrelsen vil der være risiko for at inhalere grafitpartikler i lungerne hvilket må formodes at kunne resultere i en form for støvplunge [Rolf??].

Kobberlegeringer med tilsætning af grafit er hidtil kun beskrevet som værende eksperimentelle legeringer^[17]. Grafitten er tilsat tin-bronze med meget lavt blyindhold (ca. 0,01 wt%) for at forbedre bearbejdningsegenskaberne. Det er tanken at grafitten både skal virke smørende og skal være med til at bryde spånerne under bearbejdning.

Det er et kompositmateriale, hvor matrix er en standard tin-bronze, dog med et lave blyindhold. I denne matrix har man så fint fordelte grafitpartikler.

Grafitten tilsættes bronzen under smeltning. Det kræver at der også tilsættes vædningsmidler (der ikke er beskrevet i den litteratur vi har haft til rådighed). Det vil desuden være nødvendigt at sikre konstant omrøring af smelten da grafitten er 8 til 10 gange lettere end det flydende metal.

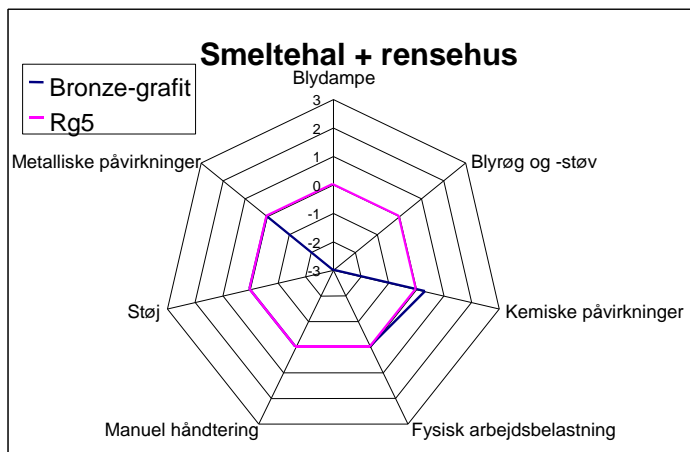
Det er således en legering, der er vanskelig at smelte og at håndtere i flydende tilstand.

Med hensyn til styrke, bearbejdighed, korrosion og tryktæthed skulle legeringen være tilsvarende rødgoods 5.

Disse oplysninger er dog fundet på legeringer fremstillet i laboratoriet og testet på forsøgsopstillinger. Der findes ingen data for industriel produktion.

Arbejds miljø

Denne legering medfører en stærkt reduceret blybelastning og har i øvrigt de samme karakteristika som det første alternativ (ren tin-bronze) på nær tilsættelsen af grafitpartikler. Spørgsmålet her er således hvad tilstedeværelsen af grafit medfører i forhold til afgivelsen af kemiske forbindelser i damp og røg. Det har ikke været muligt at finde oplysninger om dette, men man kan overveje om tilstedeværelsen af kulstof kan give risiko for dannelse af organiske metalforbindelser. Grafit er dog et stabilt materiale med smeltepunkt ved ca. 3.700 grader Celcius. En arbejdsmiljømessig risiko findes snarere ved håndtering af grafitpartikler. Afhængig af partikelstørrelsen vil der være risiko for at inhalere grafitpartikler i lungerne hvilket må formodes at kunne resultere i en form for støvlunge. En anden ukendt faktor i forbindelse med tilsætning af grafitpartiklerne er de vædningsmidler der bruges. Det er muligt at de indeholder stoffer, der kan være skadeligt for arbejdsmiljøet.



Figur 17: Skønnede påvirkninger af arbejdsmiljøet ved at skifte rødgods 5 ud med bronze med grafitpartikler.

Ydre miljø

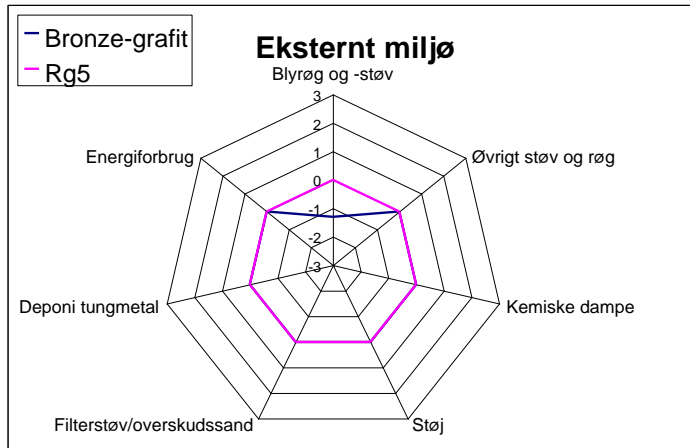
Det ydre miljø vil først og fremmest blive påvirket på den måde at der udledes mindre blyrøg og -støv til omgivelserne.

Vi ved ikke om de vædningsmidler, der bruges til at få blandet grafitpartiklerne op i smelten vil give anledning til en væsentlig påvirkning af det ydre miljø.

Man må forvente at en matrix-legering der bruges kan genbruges sammen med almindelige kobberlegeringer på samme måde som tin-bronzerne kan.

I lighed med Se Bi legeringen skal det også overvejes hvilken indflydelse C har på genanvendeligheden af skrot og omgangsmetal, her tænkes igen på opkoncentration.

Vurdering af alternativer til blyholdigt bronze



Figur 18: Skønnede påvirkninger af det eksterne miljø ved at erstatte rødgoods 5 med bronze med grafitpartikler.

7. Diskussion

Der findes en række kandidater til erstatning for blyholdige bronzer. Der er dog ikke nogen af de legeringer der er undersøgt her, der uden videre kan bruges fordi de ganske vidst fjerner eller mindsker blybelastningen, men samtidig medfører de en række andre større eller mindre problemer. Vi vil her sammenligne diskutere muligheden for at bruge de forskellige legeringer set ud fra teknisk / økonomiske forhold, arbejdsmiljø og ydre miljø. På baggrund af det vil vi lave en sammenfattende diskussion af mulighederne for at erstatte blyholdige bronzer med andre legeringer.

Teknisk / økonomiske forhold

Der findes en række alternativer til blyfribronzer, som teknisk svarer til (eller er bedre end) de blyholdige bronzer. De fleste af disse legeringer er noget dyrere end de blyholdige bronzer, i hvert fald hvis man ser på råvareprisen alene. Ser man på de samlede omkostninger kan dette billede godt tænkes at ændre sig.

Der er ikke én legering, der skiller sig ud som den klart bedste, men hver især har legeringerne egenskaber, der gør at det med et passende valg af materialer til en given komponent er muligt at erstatte blyholdige legeringer.

Aluminiumbronze er teknisk set rødgods 5 overlegent mht. styrke og korrosion. Det er sværere at støbe, og medfører en noget større fysisk belastning af de ansatte i støberiet.

Noget tilsvarende gælder for rustfrit stål. Dog er råvareprisen noget lavere end rødgods 5.

Tin-bronze, Se-Bi legeringer og kobber-grafit legeringer er så vidt det er muligt at se i litteraturen ligeværdige med rødgods 5 på de fleste områder.

Der er dog en del uafklarede spørgsmål i relation til de to sidstnævnte.

Fra et metallurgisk / teknisk synspunkt er det et spørgsmål om Se og Bi kan danne forbindelser med andre legeringselementer i metallet der kan forringe materialets egenskaber.

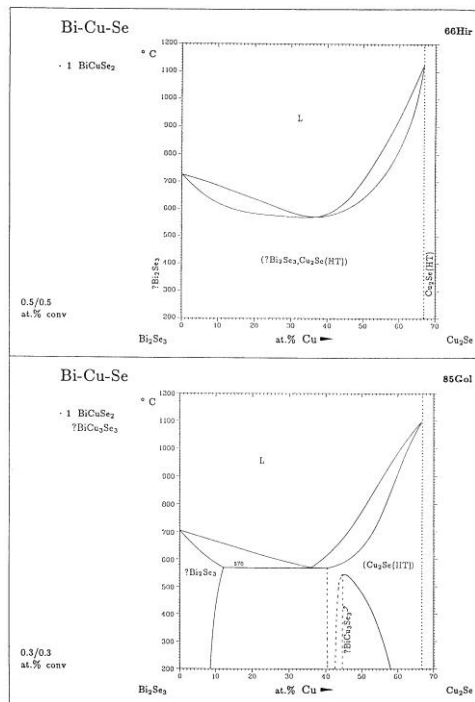
Når støbegods størkner optræder der naturlige forskellige i den kemiske sammensætning mellem de dele af metallet der størkner først og de dele der størkner senere i processen. Det vil derfor findes områder i metallet hvor indholdet af legeringselementer Zn, Sn, Se, Bi m.m. er forholdsvis højt. I disse områder er der især mulighed for at der kan dannes intermedieærefaser mellem legeringselementerne.

Noget sådan er ikke beskrevet i litteraturen, men en analyse af fasediagrammer for blandinger af Se, Bi, Cu, Sn og Zn kan give en ide om muligheden for dannelse af sådanne faser.^[18]

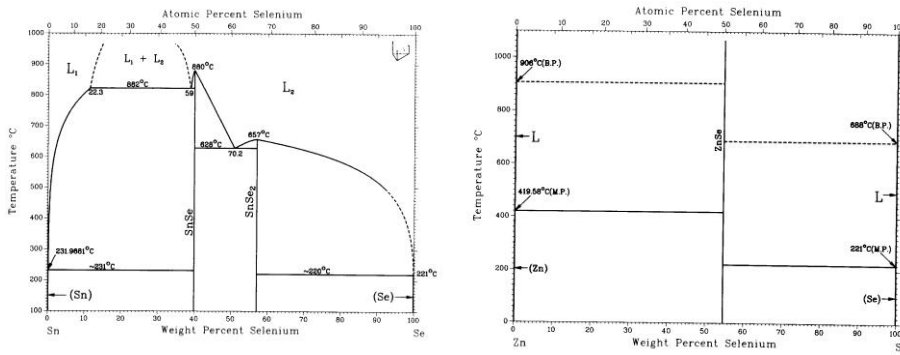
Se og Bi kan i små mængder muligvis opløses i kobber, se fig 9. Der er dog mulighed for at der kan dannes nogle intermedieære fase: Bi_2Se_3 , Cu_2Se og BiCu_3Se_3 . Det er ukendt præcist under hvilke forhold disse faser optræder, da systemet ikke er grundigt undersøgt.

Se kan ikke opløses i Sn ved temperaturer under 4008C, og Se kan stort set ikke opløses i Zn i fast fase. Fasediagrammerne, fig. 10 viser at der er mulighed for at der kan dannes en række intermedieære faser (SnSe , Sn Se_2 og ZnSe). De fysiske egenskaber af disse faser er ikke kendt, og det er derfor ikke muligt at vurdere om de kan give problemer.

Diskussion



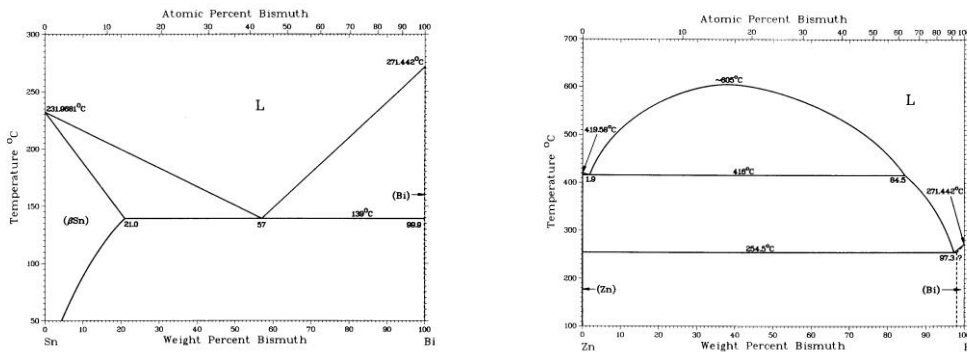
Figur 19: Snit gennem det ternære Cu-Bi-Se fase diagram for Bi og Se indhold på 0,3 at% og 0,3 at% (nederst) og 0,5 at% og 0,5 at% (øverst)



Figur 20: Binære fase diagrammer for Sn – Se og for Zn – Se.

Formateret

Diskussion



Figur 21: Binære fasediagrammer for Sn – Bi og for Zn – Bi.

Formateret

Ser man på opløseligheden af Bi i Sn (fig. 11) ses det at man kan opløse knap 5 wt% Bi i tin ved stuetemperatur, og at de maksimale opløselighed i fast fase ligger på 21 wt%. Til gengæld kan Bi ikke opløses i zink i fast fase. De to metaller afblander i hver deres faser.

Man må forvente at der dannes en eller flere intermediære faser ved størkning af Sn-Bi legeret bronze. Disse faser er ikke særligt godt beskrevet i litteraturen, og vi ved derfor ikke om de spiller nogen rolle for kvaliteten og bearbejdigheden af materialet. En del af faserne størkner ved ret lave temperaturer. Det kan være en fordel når man skal lave tryktæt gods, men det kan også give problemer med varmvævner under størkning eller selektiv korrosion under brug.

Der kan være problemer med fremstilling af grafitholdige bronzer. Der er også et område der er meget dårligt beskrevet i litteraturen. Det kan i det hele taget diskuteres om det er fordelagtigt at tilsætte grafitpartikler til bronze. Grunden skulle være at bearbejdigheden øges, men normalt er det ikke vanskeligt at bearbejde de legeringer der bruges her. Det er således et spørgsmål om man ved at tilsætte partiklerne finder en meget kompliceret løsning på et forholdsvis lille problem.

Med undtagelse af rustfrit stål, er råvareprisen på legeringerne noget højere end for rødgods 5. Det er svært at sammenligne råvarepriser, for der er en række produktionsmæssige og miljømæssige faktorer der har betydning for prisen på det færdige produkt. Se bl.a. afsnittet om arbejdsmiljøforhold.

Arbejdsmiljø

Fra et arbejdsmiljøsynspunkt må man acceptere at man kan ikke fuldstændigt fjerne bly fra bronze-støbegods. Man kan reducere mængden af bly i godset meget, ned til i størrelsesorden 0,1 wt%. Det skyldes at der naturligt findes bly i kobbermalmen, og det er meget bekosteligt (både økonomisk og ressourcemæssigt) at fjerne alt blyet. Det har dog nogle omkostninger på andre dele af arbejdsmiljøet i støberiet.

Erstatter man rødgods 5 med aluminiumbronze eller rustfrit stål fjerner man ganske vidst blybelastningen, men den fysiske belastning i støberiet bliver større. Der skal smeltes mere metal, der bliver mere rensning, og rensarbejdet bliver hårdere.

For rustfrit stål tilfører man desuden en belastning fra Cr og Ni.

Ved at bruge tin-bronze mindsker man sandsynligvis blybelastningen. Legeringen indeholder mindre bly end rødgods 5, men det vides ikke om udslippet i støberiet reelt bliver mindre.

Se-Bi legeringerne lader umiddelbart til at være et arbejdsmiljømæssigt godt alternativ. Blyindholdet er meget lavt, men det er uvist præcist hvilke miljømæssige konsekvenser der kan være af at håndtere Se og Bi i støberiet.

Økonomiske konsekvenser af at overholde blybekendtgørelsen

I foregående afsnit sammenlignedes råvarepriserne på de alternative legeringer til rødgods 5. For at kunne vurdere betydningen af at betale mere for en blyfri, alternativ legering vil vi her prøve at vurdere hvad det koster et støberi at overholde blybekendtgørelsen.

For hver medarbejder i støberierne antages det at der er 4 medarbejdere i næste led som i mere end 50 % af arbejdstiden er i kontakt med blyholdige legeringer (140 medarbejdere i støberierne, jf. kapitel 3 medfører 560 medarbejdere i andre virksomheder). Med det ny forslag til blybekendtgørelse er det muligt at disse personer skal arbejde under blybekendtgørelsen, afh.a. under hvilke nærmere forhold arbejdet udføres.

Samlet i danske virksomheder må det således antages at der er ca. 700 medarbejdere der er i kontakt med blyholdige bronze legeringer, med deraf følgende risiko.

Ved arbejde efter blybekendtgørelsens regler skal der tages særlige forholdsregler:

- 2 sæt arbejdstøj pr uge stilles til rådighed af arbejdsgiver og vaskes eksternt
- badeforhold skal opfylde særlige krav og obligatorisk bad ved arbejdstids ophør
- pause/ryge rum stilles til rådighed
- daglig rengøring af pause/ryge rum
- Særlig beklædning (kittel) ved ophold i kantine
- Årlige blodbly målinger
- 1/4, 1/2 eller 1/1 årlige luftbly målinger
- værnemidler spc. friskluftforsynede åndedrætsværn
- vask og rengøring af værnemidler
- omplacering af gravide og eventuelt andre som viser for høje blodblyniveauer
- eventuelt lægeundersøgelser af medarbejdere med for høje blodbly værdier
- daglig rengøring af arbejdssted

Table 3: Estimat over omkostninger ved arbejde under blybekendtgørelsen

Arbejdstøj	1925 kr./mandeår
Badeforhold incl rengøring	350 kr./mandeår
Pause rygerum incl rengøring	3750 kr./mandeår
Kittler til kantinebrug	112 kr./mandeår
Luft og bly målinger	3500 kr./mandeår
Værnemidler	666 kr./mandeår
Rengøring af værnemidler	1410 kr./mandeår
Omplacering af medarbejdere	???
Eventuelle læge undersøgelser	???
Daglig rengøring af arbejdsplads, støvsugning	11250 kr./mandeår
Nedsat produktivitet pga foranstaltninger	?????
Eventuelle løntillæg (smudstillæg)	?????
I alt (kendte omkostninger):	22.963 kr./mandeår

Diskussion

Med de her nævnte og kendte omkostninger vil arbejde under blybekendtgørelsen udgøre 22.963 kr./mandeår.

Hvis det videre antages at de 560 beskæftigede i bearbejdningsvirksomhederne kun i nogen grad vil være omfattet af alle omkostningerne kunne et estimat for de samlede omkostninger være :

50 % af 22963 kr. x 560 ansatte = 6.429.640 kr./år.

En antagelse kunne være at de 140 ansatte i støberierne bruger 50 % af deres tid med produktion af blyholdige legeringer og at produktiviteten er 8 kg/time hvilket på årsbasis vil give en samlet produktion på 924000 kg blyholdige legeringer.

Sammenholdt med de blyrelaterede omkostninger giver det $6.429.640 : 924.000 = 6,96$ kr./kg.

Bearbejdende virksomheder skulle således være motiveret for at betale denne merpris.

Støberierne skulle omvendt være klar til at reducere salgspriserne med :

$22963 : (1650 \times 8)$ kr./kg = 1,74 kr./kg.

Disse "bytteforhold" vil være gældende såfremt den legering som vælges som alternativ afføder samme arbejdsbyrde og medfører samme generering af følge omkostninger for såvel støberi som efterbearbejder.

Med de kendte og umiddelbare alternativer (CuSn10 med < 0.5 % bly) er disse forudsætninger tilnærmelsesvis opfyldt. Merprisen for dette råmateriale skift fra Rg5, Rg6, Rg10 vil være mellem 3 og 5 kr./kg. Dette skifte vil dog ikke fjerne blyproblemet, men kun reducere det til 15 % af niveauet. Selv ved denne lave eksponering vil der stadig være funktioner og eller medarbejdere der skal følge reglerne i blybekendtgørelsen, med deraf følgende omkostninger.

Ydre miljø

At gå fra blyholdige til blyfri legeringer er, se i forhold til arbejdsmiljøet, begrænset fordi man i forvejen begrænser udslip af blyholdigt affald meget. Det bly der findes i slagger, filterstøv og metalaffald returneres til smelteværket og indgår derfor i genbrugscyklen for metallet. Det blyaffald der kan være tale om kommer først og fremmest fra sandet og fra filterstøv fra sandanlægget. Generelt gælder at alle de alternative legeringer vi her har set på mindsker blybelastningen af det ydre miljø.

Umiddelbart lader det til at tin-bronze med og uden grafit og Se-Bi legeringer ikke har væsentlige andre negative følgevirkninger for miljøet. Dog med det forbehold at det er et åbent spørgsmål hvordan disse legeringer, hvis de skal til at bruges i stor stil skal håndteres i genbrugssystemet. Det er også et åbent spørgsmål hvad vi gør ved den skrotbunke af blyholdige bronzelegeringer der allerede findes.

Ved at bruge aluminiumbronze og rustfrit stål kan man helt fjerne blyudledningen til omgivelserne. Til gengæld skal der bruges mere energi til at smelte disse legeringer, der produceres flere affaldsprodukter (støv o.lign.) og specielt for rustfrit stål gælder at miljøet belastes med andre uønskede metaller.

Sammenfattende diskussion

Med det ny forslag til blybekendtgørelse er det meget sandsynligt at de brugere af støbte bronzelegeringer, der bearbejder og / eller samler komponenter kan risikere at skulle arbejde under blybekendtgørelsen. Det kan være at grænseværdierne for bly bliver så lave at afsmitningen fra godset til køle- / smøremidler eller det støv der opstår under bearbejdning er nok til blybekendtgørelsen vil gælde for dem. Vi må derfor forvente at der vil komme øget fokus på blyholdige bronzer, ikke kun i støberierne, men også i andre dele af industrien.

Diskussion

Der findes gode alternative legeringer til de traditionelle blyholdige bronzer. De er dog ikke problemfri at håndtere i støberierne og forbindelse med genbrug.

De fulde konsekvenser af at erstatte blyholdige bronzer med andre legeringer er ikke fuldt belyst i denne rapport, men vi har vist at der findes alternativer, der bør undersøges nærmere.

Teknisk set kender vi i Europa ikke meget til Se-Bi legeringerne og til tin-bronze med grafit partikler. Især Se-Bi legeringer virker så lovende at de bør testes nærmere.

Genbrugsproblematikken bør undersøges nøjere for at man kan vurdere den fulde betydning af at udskifte blyholdige bronzer med andre legeringer. Der findes en stor skrotbunke med blyholdigt bronze. Det er et åbent spørgsmål hvordan den skal håndteres i fremtiden, og hvordan man kan mindske blyindholdet i skrottet på langt sigt. Hvis man introducerer blyfri legeringer vil det være ønskeligt at separere dem fra det blyholdige skrot. Det vil sandsynligvis kræve en mærkning af alt bronzestøbegods, så man kan sortere det korrekt.

I forbindelse med valg af materiale til en given komponent er det næsten altid konstruktører eller designere der træffer beslutningerne. Det er sandsynligvis således at valget af blyholdige bronzer er baseret på traditioner; man gør som man altid har gjort, man vælger kendte legeringer fordi de står øverst i listen over mulige materialer eller man vælger en kendt legering fordi man så ikke skal diskutere om den kan anvendes eller om der er problemer med den. Hvis samtidig konstruktørerne ikke er bekendt med at der kan være miljømæssige problemer i deres valg af legering vil det ikke blive taget med i deres overvejelser.

Det er vigtigt at de der designer og specificerer støbegods bliver opmærksomme på at der findes alternativer til de traditionelle legeringer og at der er gode grunde, økonomiske, tekniske og miljømæssige, til at vælge alternativerne.

Det er meget sandsynligt at designere bygger deres valg af materiale på gamle traditioner og materialetabeller. Det er nødvendigt at skaffe og præsentere de nødvendige data for designere, bearbejdere og til dels også støberier så de bliver i stand til at vælge de rette erstatningsmaterialer til de ny og gamle konstruktioner der skal fremstilles. Man må sikre at disse data bliver præsenteret for de folk der skal bruge dem. Det drejer sig om de data der bruges i dag og også om det uddannelsesmateriale der bruges til at uddanne ingeniører, teknikere, designere etc.

8. Konklusion

- Der findes en række muligheder for at erstatte de traditionelle blyholdige bronzer med mere miljøvenlige legeringer. Det kan være: Tin-bronze (90 % Cu og 10 % Sn), Aluminiumbronze, Rustfrit stål (AISI 304), Se og Bi legeret bronze eller Tin-bronze med tilsats af grafitpartikler
- Det er dog ikke problemfrit at erstatte blyholdige bronzer med andre legeringer. Nogle af de undersøgte alternativer reducerer blybelastningen i støberierne væsentligt, men de er ikke helt fri for bly. Andre er helt blyfri, men medfører i stedet en række andre problemer i relation til arbejdsmiljøet i støberierne: mere tungt arbejde, mere støj eller introduktion af andre problematiske legeringselementer (Cr, Ni eller Mn).
- Der mangler viden om og erfaring med nogle af de alternativer vi har undersøgt (Se og Bi legeret bronze og Tin-bronze med tilsats af grafitpartikler). Det er vigtigt at skaffe det rette vidensgrundlag for at kunne afgøre potentialet i disse legeringer.
- Der er en række uafklarede forhold i relation til genbrug af metaller forbundet med at introducere ny legeringer i det eksisterende genbrug: kan man uden videre blande de ny og gamle materialer? hvordan reducerer men bedst mængden af bly i den eksisterende skrotbunke? skal der evt. laves en mærkningsordning for blyfri bronzelegeringer?
- Vi har udviklet en generel metode til at evaluere alternative materialer med hensyn til deres belastning af arbejdsmiljøet og det ydre miljø. Metoden er testet på en række alternativer til rødgods 5, og har vist sig egnet til at kvantificere og illustrere gode og dårlige sider af en materialesubstitution.
- Den herværende undersøgelse er en indledende undersøgelse, der viser nogle mulige alternativer til blyholdige bronzer. Det er ikke en tilbundsående analyse af alternativerne. Undersøgelsen her bør følges op af både et teknisk arbejde, der sigter mod fremskaffe manglende tekniske data og et analytisk arbejde, der omfatter en grundig livscyklusanalyse de alternative materialer.
- En nødvendig forudsætning for at man får succes med at erstatte blyholdige bronzer med andre legeringer er at der udvikles ny materialedatabaser for designere og konstruktører. Databaserne skal både indeholde opdaterede tekniske data og relevante miljømæssige oplysninger.

9. Referencer

1. Andersen, K.O. (2000) *Metallurgi for Ingeniører*. Akademisk Forlag. København.
2. Peters, D.A. and Kundig, K.J.A. (1994) Selecting Copper and Copper Alloys. *Advances in Materials & Processes*, **6**, 20-26.
3. The European foundry Industry 1998. 1998. Düsseldorf, CAEF.
4. Redegørelse om Bly, - anvendelse - problemer - den videre indsats. Miljøprojekt nr. 377, 1998. 1998. Miljøstyrelsen.
5. Lomborg, B. (1998) *Verdens sande tilstand*. Centrum. Viby J.
6. Petersen, Rolf. Skadelige virkninger af bly. 2000. 21-3-0000. Personal Communication
7. Arbejde med metallisk bly og dets ionforbindelser. AT-meddelelse 3.01.4, 1-3. 1991.
8. Kristiansen J., Christensen J.M., and Byrialsen K. Kemikalier og produkter i arbejdsmiljøet. Simonsen L., Midtgård U., and Knudsen L.E. 2000. København, Arbejdsmiljøinstituttet.
9. Friberg L., Nordberg G.F. and Vouk V.B. (1979) *Handbook on the Toxicology of Metals*. Elsevier/North-Holland Biomedical Press. Amsterdam.
10. Nordiska Expertgruppen för Gränsvärdesdokumentation. Selen. *Arbete och Hälsa*, **35**,
11. Arbetsmiljöinstituttet (1994) The Nordic Expert Group for Criteria Documentation of Health Risks from Chemicals. Cobalt and cobalt compounds. *Arbete och Hälsa*, **39**,
12. Nordberg G. (1998) Metals: Chemical properties and toxicity. In Stellman J.M. (ed.) *Encyclopaedia of Occupational Health and Safety*, International Labour Office, Geneva,
13. Kupfer - Vorkommen Gewinnung Eigenschaften Verarbeitung Verwendung. 2001. Düsseldorf, Deutsches Kupfer Institut.
14. Olsen, P. Afdampning af Ni og Cr ved smeltning af rustfrit stål. 6-3-2001.
15. Alloy Data Sheet, SeBiLoy, Low Lead Red Brass Casting Alloys C89510 and 89520. 1-5. 1999. Copper Development Association Inc.
16. The Copper Page. The Copper Development Association for the copper and brass industries in the USA . 2001.
17. Rohatgi, P.K., Ray, S., Nath, D., Church, N. and Peters, D. (2001) Cast Lead-Free Copper-Graphite Composite Alloy With Improved Machinability. *Trans.AFS*, **92-159**, 1-8.
18. Massalski, T.B. (1992) *Binary Alloy Phase Diagrams*. ASM International.

10. Appendiks

A1. Timeforbrug på projektet

Deltagere:	Timer
Jesper Hansen	29
Preben Olsen	48
Rolf Pedersen	16
Ole Broberg	25
Kirsten Sørensen	10
Niels Tiedje	96
I alt:	224

A2. Rating af alternative materialer

Tin-bronze

Arbejds miljø

Afdeling: Rensehus

Sammenligning: CuSn 90-10 x Rg5

Vægt							
Plads	Blydampe	Blystøv	Kemiske påvirkninger	Støj	Fysisk arbejdsbelastning	Manuel håndtering	Metalliske påvirkninger
Skære	-2	-2	0	0	0	0	0
Rense	-2	-2	0	0	0	0	0
Svejse	-2	-2	0	0	0	0	0
<Score>	-2,0	-2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Årsag til ændret belastning	mindre blyindhold	mindre blyindhold					
Mulige helbredseffekter							

Afdeling: Smeltehal

Sammenligning: CuSn 90-10 x Rg5

Vægt							
Plads	Blydampe	Blystøv	Kemiske påvirkninger	Støj	Fysisk arbejdsbelastning	Manuel håndtering	Metalliske påvirkninger
Ovnpasser	-2	-1	0	0	0	0	0
Udstøber	-2	-1	0	0	0	0	0
Udslagn.	-1	-2	0	0	0	0	0
<Score>	-1,7	-1,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Årsag til ændret belastning	mindre blyindhold	mindre blyindhold					
Mulige helbredseffekter							

Appendiks

Ydre miljø

Legering: CuSn 90-10 x Rg5

Eksterne miljøforhold

Vægt	Luft	Luft	Luft		Deponi total mængde	Deponi tungmetal mængde	Energiforbrug
Process	Blystøv	Øvrig støv	Kemiske dampe	Støj	Filterstøv og overskudssand		
Kerne- og formfremstilling	0	0	0	0	0	-2	0
Smeltning og støbning	-2	0	0	0	0	0	0
Rensning	-2	0	0	0	0	0	0
<Score>	-1,3	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,7	0,0
Årsag til ændret belastning	Reduceret indhold af bly					Reduceret indhold af bly	
Mulige helbredseffekter							

Aluminiumbronze

Arbejds miljø

Afdeling: Rensehus

Sammenligning: ABZ x Rg5

Vægt							
Plads	Blydampe	Blystøv	Kemiske påvirkninger	Støj	Fysisk arbejdsbelastning	Manuel håndtering	Metalliske påvirkninger
Skære	-3	-3	0	2	2	1	0
Rense	-3	-3	0	2	2	0	0
Svejs	-3	-3	0	1	1	1	2
<Score>	-3,0	-3,0	0,0	1,7	1,7	0,7	0,7
Årsag til ændret belastning	ingen blyindhold	ingen blyindhold		flere tapper større styrke	flere tapper større styrke	større mængde	Kan inde- holde Ni og Mn
Mulige helbredseffekter							

Afdeling: Smeltehal

Sammenligning: ABZ x Rg5

Vægt							
Plads	Blydampe	Blystøv	Kemiske påvirkninger	Støj	Fysisk arbejdsbelastning	Manuel håndtering	Metalliske påvirkninger
Ovnpasser	-3	-2	0	1	2	2	2
Udstøber	-3	-2	1	0	2	2	2
Udslag.	-2	-	1	1	1	1	0
<Score>	-2,7	-2,0	0,7	0,7	1,7	1,7	1,3
Årsag til ændret belastning	ingen blyindhold	ingen blyindhold	større sandmængde	større mængde	større mængde	større mængde	Kan inde- holde Ni og Mn
Mulige helbredseffekter							

Appendiks

Ydre Miljø

Legering: ABZ x Rg5

Eksterne miljøforhold

Vægt	Luft	Luft	Luft		Deponi total mængde	Deponi tungmetal mængde	Energiforbrug
Process	Blystøv	Øvrig støv	Kemiske dampe	Støj	Filterstøv og overskudssand		
Kerne- og formfremstilling	0	0	1	0	1	-3	0
Smeltning og støbning	-3	0	1	1	1	0	2
Rensning	-3	2	0	2	0	0	2
<Score>	-2,0	0,7	0,7	1,0	0,7	-1,0	1,3
Årsag til ændret belastning							
Mulige helbredseffekter							

Rustfrit stål (AISI 304)

Arbejds miljø

Afdeling: Rensehus

Sammenligning: AISI 304 x Rg5

Vægt							
Plads	Blydampe	Blyrøg og -støv	Kemiske påvirkninger	Støj	Fysisk arbejdsbelastning	Manuel håndtering	Metalliske påvirkninger
Skære	-3	-3	0	3	3	2	1
Rense	-3	-3	0	3	3	1	1
Svejse	-3	-3	0	2	2	1	3
<Score>	-3,0	-3,0	0,0	2,7	2,7	1,3	1,7
Årsag til ændret belastning	Ingen bly	Ingen bly		Mere rensning			Cr + Ni dampe
Mulige helbredseffekter							

Afdeling: Smeltehal

Sammenligning: AISi 304 x Rg5

Vægt							
Plads	Blydampe	Blystøv	Kemiske påvirkninger	Støj	Fysisk arbejdsbelastning	Manuel håndtering	Metalliske påvirkninger
Ovnpasser	-3	-3	0	2	3	3	3
Udstøber	-3	-3	2	0	2	3	3
Udslagn.	-3	-3	2	1	1	2	1
<Score>	-3,0	-3,0	1,3	1,0	2,0	2,7	2,3
Årsag til ændret belastning	Ingen bly	Ingen bly	Øget afbrænding af biinder				Cr + Ni dampe
Mulige helbredseffekter							

Appendiks

Ydre miljø

Legering: AISI 304 x Rg5

Eksterne miljøforhold

Vægt	Luft	Luft	Luft		Deponi total mængde	Deponi tungmetal mængde	Energiforbrug
Process	Blystøv	Øvrig støv	Kemiske dampe	Støj	Filterstøv og overskudssand		
Kerne- og formfremstilling	0	0	3	0	1	-1	1
Smeltning og støbning	-3	0	3	2	1	0	3
Rensning	-3	3	0	3	0	0	3
<Score>	-2,0	1,0	2,0	1,7	0,7	-0,3	2,3
Årsag til ændret belastning			Større afbrænding			Cr & Ni	
Mulige helbredseffekter							

Se og Bi legeret bronze

Arbejds miljø

Afdeling: Rensehus			Sammenligning: Se-Bi bronze x Rg5					
Vægt								
Plads	Blydampe	Blystøv	Kemiske påvirkninger	Støj	Fysisk arbejdsbelastning	Manuel håndtering	Metalliske påvirkninger	
Skære	-3	-3	0	0	0	0	0	
Rense	-3	-3	0	0	0	0	0	
Svejse	-3	-3	0	0	0	0	1	
<Score>	-3,0	-3,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	
Årsag til ændret belastning	mindre blyindhold	mindre blyindhold	Svært at vurdere om denne legering giver ændringer i kemi, støj, arbejdsbelastning og håndtering				Betydningen af Se og Bi er ukendt	
Mulige helbredseffekter								

Afdeling: Smeltehal			Sammenligning: Se-Bi bronze x Rg5					
Vægt								
Plads	Blydampe	Blystøv	Kemiske påvirkninger	Støj	Fysisk arbejdsbelastning	Manuel håndtering	Metalliske påvirkninger	
Ovnpasser	-3	-3	0	0	0	0	1	
Udstøber	-3	-3	0	0	0	0	1	
Udslagn.	-3	-3	0	0	0	0	0	
<Score>	-3,0	-3,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	
Årsag til ændret belastning	mindre blyindhold	mindre blyindhold	Svært at vurdere om denne legering giver ændringer i kemi, støj, arbejdsbelastning og håndtering				Betydningen af Se og Bi er ukendt	
Mulige helbredseffekter								

Appendiks

Ydre miljø

Legering: Cu-Se-Bi x Rg5

Eksterne miljøforhold

Vægt	Luft	Luft	Luft		Deponi total mængde	Deponi tungmetal mængde	Energiforbrug
Process	Blystøv	Øvrig støv	Kemiske dampe	Støj	Filterstøv og overskudssand		
Kerne- og formfremstilling	0	0	0	0	0	-3	0
Smeltning og støbning	-3	0	0	0	0	0	0
Rensning	-3	0	0	0	0	0	0
<Score>	-2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-1,0	0,0
Årsag til ændret belastning							
Mulige helbredseffekter							

Tin-bronze med tilsats af grafitpartikler

Arbejds miljø

Afdeling: Rensehus		Sammenligning: Bronze m. grafit x Rg5					
Vægt							
Plads	Blydampe	Blystøv	Kemiske påvirkninger	Støj	Fysisk arbejdsbelastning	Manuel håndtering	Metalliske påvirkninger
Skære	-3	-3	0	0	0	0	0
Rense	-3	-3	0	0	0	0	0
Svejse	-3	-3	0	0	0	0	0
<Score>	-3,0	-3,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Årsag til ændret belastning	mindre blyindhold	mindre blyindhold	Svært at vurdere om denne legering giver ændringer i kemi, støj, arbejdsbelastning og håndtering				
Mulige helbredseffekter							

Afdeling: Smeltehal		Sammenligning: Bronze m. grafit x Rg5					
Vægt							
Plads	Blydampe	Blystøv	Kemiske påvirkninger	Støj	Fysisk arbejdsbelastning	Manuel håndtering	Metalliske påvirkninger
Ovnpasser	-3	-3	1	0	0	0	0
Udstøber	-3	-3	1	0	0	0	0
Udslag.	-3	-3	0	0	0	0	0
<Score>	-3,0	-3,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0
Årsag til ændret belastning	mindre blyindhold	mindre blyindhold	Svært at vurdere om denne legering giver ændringer i kemi, støj, arbejdsbelastning og håndtering				
Mulige helbredseffekter			Øget CO/CO2 belastning				

Appendiks

Ydre miljø

Legering: Cu-grafit x Rg5

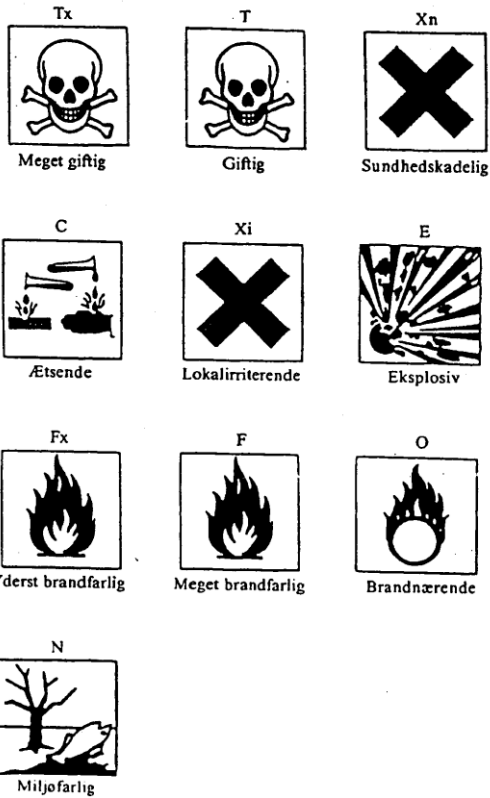
Eksterne miljøforhold

Vægt	Luft	Luft	Luft		Deponi total mængde	Deponi tungmetal mængde	Energiforbrug
Process	Blystøv	Øvrig støv	Kemiske dampe	Støj	Filterstøv og overskudssand		
Kerne- og formfremstilling	0	0	0	0	0	-3	0
Smeltning og støbning	-3	0	0	0	0	0	0
Rensning	-3	0	0	0	0	0	0
<Score>	-2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-1,0	0,0
Årsag til ændret belastning							
Mulige helbredseffekter							

A3. Miljøstyrelsens klassificering (Faresymboler og R-sætninger)

FARESYMBOLER OG FAREBETEGNELSER

De faresymboler og farebetegnelser, der i medfør af § 13, nr. 7, litra a skal påføres etiketten, skal udformes som angivet nedenfor.



Faresymboler skal trykkes i sort på orangegul baggrund.

R-SÆTNINGER

De R-sætninger, der i medfør af § 13, nr. 7, litra b, skal påføres etiketten, skal anføres med det nedenfor nævnte ordvalg. Kombineres flere sætninger skal det ske på den nedenfor anførte måde. Kombinationssætningerne opfattes som én sætning.

- R1 Eksplosiv i tør tilstand
- R2 Eksplosionsfarlig ved stød, gnidning, ild eller andre antændelseskilder
- R3 Meget eksplosionsfarlig ved stød, gnidning, ild eller andre antændelseskilder
- R4 Danner meget folsomme eksplosive metalforbindelser
- R5 Eksplosionsfarlig ved opvarmning
- R6 Eksplosiv ved og uden kontakt med luft
- R7 Kan forårsage brand
- R8 Brandfarlig ved kontakt med brandbare stoffer
- R9 Eksplosionsfarlig ved blanding med brandbare stoffer
- R10 Brandfarlig
- R11 Meget brandfarlig
- R12 Yderst brandfarlig
- R14 Reagerer voldsomt med vand
- R15 Reagerer med vand under dannelse af yderst brandfarlige gasser
- R16 Eksplosionsfarlig ved blanding med oxiderende stoffer
- R17 Selvantændelig i luft
- R18 Ved brug kan brandbare dampe/eksplosive damp-luftblandinger dannes
- R19 Kan danne eksplosive peroxider
- R20 Farlig ved indånding
- R21 Farlig ved hudkontakt
- R22 Farlig ved indtagelse
- R23 Giftig ved indånding
- R24 Giftig ved hudkontakt
- R25 Giftig ved indtagelse
- R26 Meget giftig ved indånding
- R27 Meget giftig ved hudkontakt
- R28 Meget giftig ved indtagelse
- R29 Udvikler giftig gas ved kontakt med vand
- R30 Kan blive meget brandfarlig under brug
- R31 Udvikler giftig gas ved kontakt med syre
- R32 Udvikler meget giftig gas ved kontakt med syre
- R33 Kan ophobes i kroppen efter gentagen brug
- R34 Ætsningsfare
- R35 Alvorlig ætsningsfare
- R36 Irriterer øjnene
- R37 Irriterer åndedrætsorganerne
- R38 Irriterer huden
- R39 Fare for varig alvorlig skade på helbred
- R40 Mulighed for varig skade på helbred
- R41 Risiko for alvorlig øjenskade
- R42 Kan give overfølsomhed ved indånding
- R43 Kan give overfølsomhed ved kontakt med huden

- R44Eksplionsfarlig ved opvarmning under indeslutning
- R45Kan fremkalde kræft
- R46Kan forårsage arvelige genetiske skader
- R48Alvorlig sundhedsfare ved længere tids påvirkning
- R49Kan fremkalde kræft ved indånding
- R50Meget giftig for organismer, der lever i vand
- R51Giftig for organismer, der lever i vand
- R52Skadelig for organismer, der lever i vand
- R53Kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet
- R54Giftig for planter
- R55Giftig for dyr
- R56Giftig for organismer i jordbunden
- R57Giftig for bier
- R58Kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i miljøet
- R59Farlig for ozonlaget
- R60Kan skade forplantningsevnen
- R61Kan skade barnet under graviditeten
- R62Mulighed for skade på forplantningsevnen
- R63Mulighed for skade på barnet under graviditeten
- R64Kan skade børn i ammeperioden
- R65Farlig: Kan give lungeskade ved indtagelse

Kombinationer af R-sætninger

- R14/15 Reagerer voldsomt med vand under dannelse af yderst brandfarlige gasser
- R15/29 Reagerer med vand under dannelse af giftige og yderst brandfarlige gasser
- R20/21 Farlig ved indånding og ved hudkontakt
- R20/22 Farlig ved indånding og ved indtagelse
- R20/21/22 Farlig ved indånding, ved hudkontakt og ved indtagelse
- R21/22 Farlig ved hudkontakt og ved indtagelse
- R23/24 Giftig ved indånding og ved hudkontakt
- R23/25 Giftig ved indånding og ved indtagelse
- R23/24/25 Giftig ved indånding, ved hudkontakt og ved indtagelse
- R24/25 Giftig ved hudkontakt og ved indtagelse
- R26/27 Meget giftig ved indånding og ved hudkontakt
- R26/28 Meget giftig ved indånding og ved indtagelse
- R26/27/28 Meget giftig ved indånding, ved hudkontakt og ved indtagelse
- R27/28 Meget giftig ved hudkontakt og ved indtagelse
- R36/37 Irriterer øjnene og åndedrætsorganerne
- R36/38 Irriterer øjnene og huden
- R36/37/38 Irriterer øjnene, åndedrætsorganerne og huden
- R37/38 Irriterer åndedrætsorganerne og huden
- R39/23 Giftig: fare for varig alvorlig skade på helbred ved indånding
- R39/24 Giftig: fare for varig alvorlig skade på helbred ved hudkontakt
- R39/25 Giftig: fare for varig alvorlig skade på helbred ved indtagelse
- R39/23/24 Giftig: fare for varig alvorlig skade på helbred ved indånding og hudkontakt
- R39/23/25 Giftig: fare for varig alvorlig skade på helbred ved indånding og indtagelse
- R39/24/25 Giftig: fare for varig alvorlig skade på helbred ved hudkontakt og indtagelse
- R39/23/24/25 Giftig: fare for varig alvorlig skade på helbred ved indånding, hudkontakt og indtagelse
- R39/26 Meget giftig: fare for varig alvorlig skade på helbred ved indånding
- R39/27 Meget giftig: fare for varig alvorlig skade på helbred ved hudkontakt
- K39/28 Meget giftig: fare for varig alvorlig skade på helbred ved indtagelse