



Expositionen und Schutzmaßnahmen bei Hartmetall Stäuben

6./7. Juli, 2010
BGIA/DGUV, Bad Godesberg

Volker Mittenzwei
Kennametal, EHS



- Als Hartmetall bezeichnet man Werkstoffe, die im wesentlichen aus WC und Co Binder bestehen, können auch andere Carbide (VC, TiC, TaC, NbC) und weitere Binder (Ni, Cr, Fe) enthalten
- Hartmetallwerkzeuge werden pulvermetallurgisch, d.h. aus Metallpulvern durch Pressen, Sintern und Schleifen hergestellt,
- Außerordentliche Eigenschaften sind die Härte (fast wie DIAMANT) von WC, die Hitzebeständigkeit und die Verschleißfestigkeit
- Verwendung:
 - Schneidwerkzeuge zum Drehen, Fräsen, Bohren, Reiben usw. Im wesentlichen für die Metall-Industrie aber auch für Holz, Composite- (Flugzeugbau) und Kunststoffe
 - Verschleißwerkzeuge im Berg- und Straßenbau, Presswerkzeuge, Matrizen, Walzen, Kalt- und Warmverformung
 - Bauteile, wegen des hohen Gewichts als Gegengewichte, Schwerkraftsensoren, Schwingungsdämpfer

- Der Hauptbestandteil WC Wolframcarbide wird aus aufbereiteten Erzen gewonnen, die zunächst über lösliche Verbindungen (APW), Calcinierung, Reduktion und Carburierung zu WC Metallpulver verarbeitet werden.
- Pulverchargen zum Pressen werden in geschlossenen Anlagen sprühgetrocknet, danach gepresst, u.U grün bearbeitet und schließlich gesintert
- Gesinterte Werkstücke lassen sich nur noch Schleifen oder Erodieren.
- Schneidwerkzeuge werden heute am Ende noch mit zusätzlichen Materialien beschichtet
- Hartmetallwerkzeuge können nachgeschliffen werden. Danach kann Hartmetall zu 100% recycelt werden

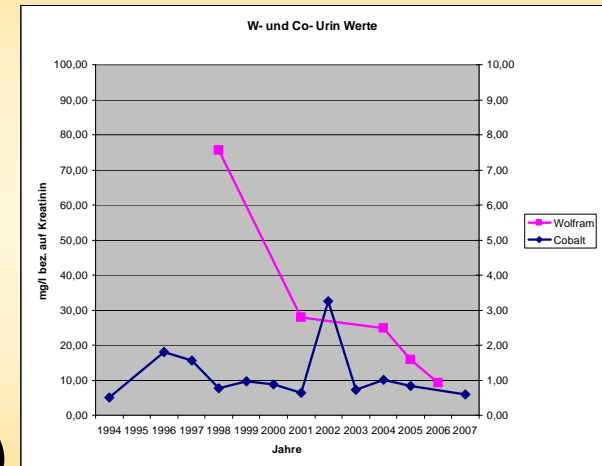
- Hartmetallherstellung (WC, Co, Ni, VC, TiC, TaC.....)
 - Abwiegen der Metallpulvermischungen von Hand
 - Pressen
 - Formgebung Grünteile
 - Sintern
- Hartmetallbearbeitung (W-, Co- Verbindungen ??, KSS)
 - Trockenschleifen
 - Nassschleifen
- Expositionsmessungen in der Luft und beim Biomonitoring auf die Leitsubstanzen Co (seit 1980) und W (seit 1995)

- Cobalt and compounds (as Co) 7440-48-4

	Limit value - Eight hours		Short Term	
	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³
▪ Austria		0,1		0,4
▪ Belgium		0,02		
▪ Canada - Québec		0,02		
▪ Denmark		0,01		0,02
▪ Hungary		0,1		0,4
▪ Spain		0,02		
▪ Sweden		0,05		
▪ Switzerland		0,1 inhalable aerosol		
▪ The Netherlands		0,02		
▪ USA - OSHA		0,1		
▪ United Kingdom		0,1		

Tungsten & insoluble compounds (as W) CAS No.	7440-33-7		Limit value - Eight hours		Short term	
	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³
Austria		5 inhalable aerosol			10 inh. aer.	
Belgium		5			10	
Canada - Québec		5			10	
Denmark		5			10	
Poland		5				
Spain		5			10	
Sweden		5				
Switzerland		5 inhalable aerosol				
USA - NIOSH		5			10	
United Kingdom		5			10	

- Cobalt EKA ($0,1 \text{ mg/m}^3$) $60 \text{ }\mu\text{g/l}$, Normlevel $1,5 \text{ }\mu\text{g/l}$
- Wolfram kein EKA, Referenzwert $1 \text{ }\mu\text{g/l}$ (Uni Erlangen)
- Kennametal Ergebnisse (Urin):
 - Cobalt Pulverwerk (Mittel $20 \text{ }\mu\text{g/l}$)
 - Cobalt Schleifwerk (Mittel $1 \text{ }\mu\text{g/l}$)
 - Wolfram Pulverwerk (Mittel $50 \text{ }\mu\text{g/l}$)
 - Wolfram Schleifwerk (Mittel $23 \text{ }\mu\text{g/l}$)



- Inhalation: Durch Pulver, Schleifstaub und KSS Aerosole und seit Mitte der 70er Jahren gemessen für Cobalt, Wolfram erst seit Ende der 90er.
- Dermal: beim Umgang mit Pulver und bei der Bearbeitung, es gibt wenig Literatur
- Oral: Große Unterschiede zwischen Biomonitoring und Luftmessungen aber auch innerhalb eines Kollektivs zeigen deutlich, dass die orale Aufnahme durch mangelnde Hygiene und Rauchen und/oder Essen in Arbeitspausen oder während der Arbeit beeinflusst wird.
- Als größte Gefahr wird die Inhalation gesehen, dort gibt es eine IARC Einstufung 2A (wahrscheinlich krebserzeugend für den Menschen) und seit 2004 eine MAK Einstufung 1, krebserzeugend beim Menschen.
- Die Hartmetallfibrose ist als Berufskrankheit anerkannt



- Cobalt wird durch Buntmetallinhibitoren zurückgehalten
- Wolfram Gehalt steigt bei intensiver KSS Nutzung innerhalb von 12 Monaten auf 9000 $\mu\text{g/l}$ (bei wasserlöslichem KSS)

Messwerte Herstellung HM

<ul style="list-style-type: none"> ▪ Sondermessprogramm BGIA 	Arbeitsbereich (Perzentil)	A-Fraktion	E-Fraktion	Wolfram und seine Verbindungen	Cobalt und seine Verbindungen	Chrom und seine Verbindungen	Nickel und seine Verbindungen	Tantal und seine Verbindungen
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Angaben in mg/m³ 	Abwiegen 50-%-Wert 95-%-Wert	a. B. 0,33	0,76 3,514	0,135 1,97	0,0575 0,319	0,0064		
<ul style="list-style-type: none"> ▪ personenbezogen 	Pressen 50-%-Wert 95-%-Wert	a. B. 0,415	0,645 1,923	0,0415 0,766	0,023 0,335	a. B. 0,0064	a. B. 0,0275	a. B. 0,00656
<ul style="list-style-type: none"> ▪ 2480 Messwerte gesamt 	Formgebung, Grünteile 50-%-Wert 95-%-Wert	a. B. 0,327	0,25 1,874	0,11 1,54	0,013 0,168			
<ul style="list-style-type: none"> ▪ 52 Betriebe 	Nassschleifen 50-%-Wert 95-%-Wert	a. B. 0,977	0,26 2,905	0,01 0,22	+ 0,0017 0,0187			
<ul style="list-style-type: none"> ▪ 1130 Messwerte aus HM-herstellung u. -verarbeitung 								

a. B.: Die Angabe einer Summenhäufigkeitskonzentration in der Ergebnistabelle wird nicht vorgenommen, da mehr Messwerte unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (a. B.) liegen, als Messwerte durch diesen Summenhäufigkeitswert repräsentiert werden.
 + dieser Verteilungswert liegt unterhalb der größten analytischen Bestimmungsgrenze im Datenkollektiv.

Messwerte Bearbeiten Schleifen



- **Angaben in mg/m³**
- **personenbezogen**
- **1350 Messwerte aus der Branche Schleiferei**
- **Frühere Grenzwerte 0,1/0,5 mg/m³**
- **KMT intern 0,02 mg/m³**

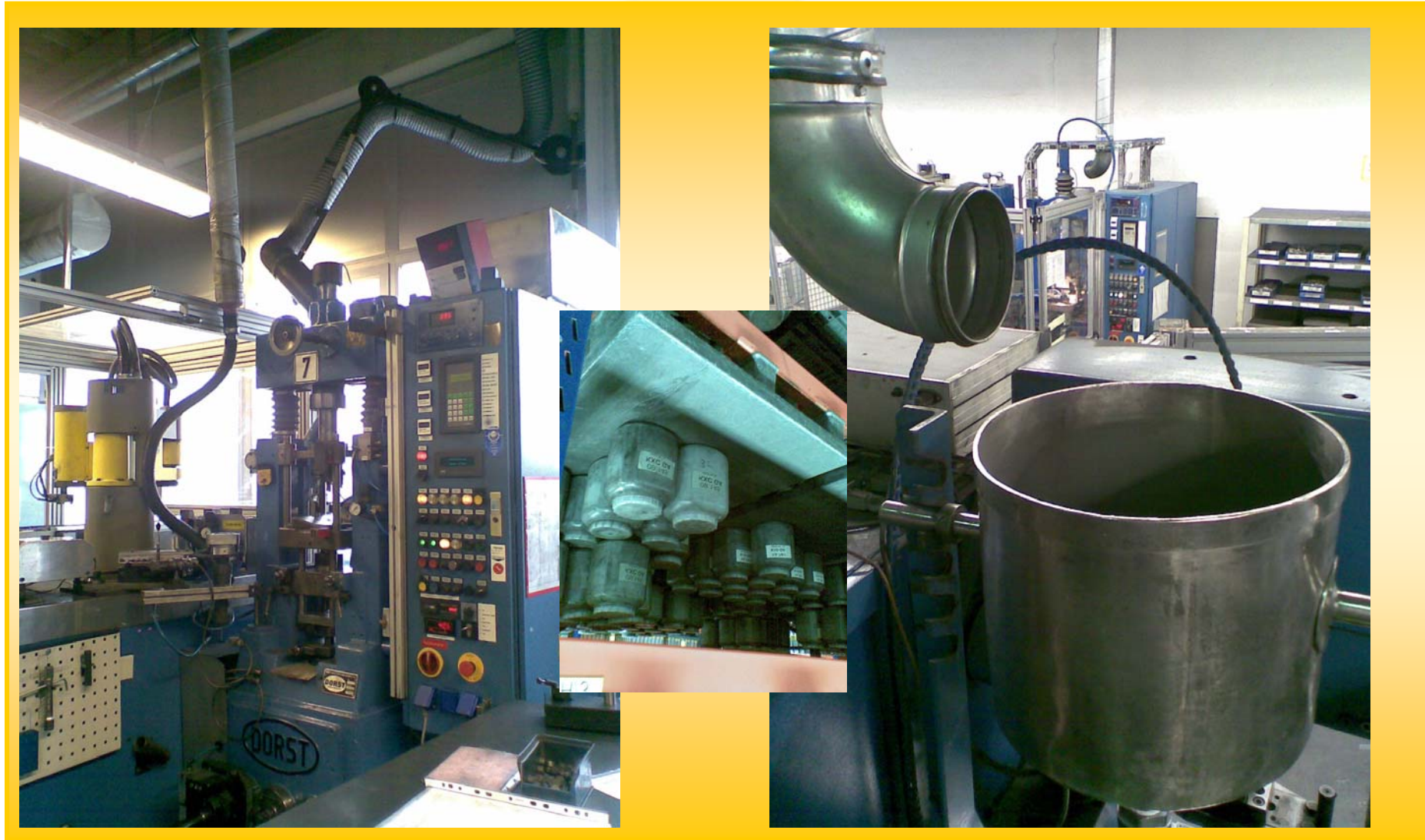
Arbeitsbereich (Perzentil)	A-Fraktion	E-Fraktion	Wolfram und seine Verbindungen	Cobalt und seine Verbindungen	Chrom und seine Verbindungen	Nickel und seine Verbindungen	Eisen und seine Verbindungen
Trockenschleifen							
50%-Wert	a. B.	+ 0,25	0,013	0,0021	a. B.	a. B.	0,032
95%-Wert	0,69	6,82	2,555	0,328	0,0344	0,0174	0,311
Nassschleifen							
50%-Wert	a. B.	0,29	0,028	a. B.	a. B.	a. B.	0,00360,0
95%-Wert	0,565	2,35	0,34	0,033	0,00179	0,00362	848

Arbeitsbereich (Perzentil)	Titan und seine Verbindungen	Vanadium und seine Verbindungen	Niob und seine Verbindungen	Tantal und seine Verbindungen	Molybdän und seine Verbindungen
Trockenschleifen					
50%-Wert	a. B.	a. B.	a. B.	a. B.	a. B.
95%-Wert	0,0034	0,00483	a. B.	+ 0,0021	0,0318
Nassschleifen					
50%-Wert	a. B.	a. B.	a. B.	a. B.	a. B.
95%-Wert	a. B.	a. B.	0,00266	a. B.	0,00346

Quelle: Entwurf BGI 790-xxx Empfehlung für die Gefährdungsbeurteilung Hartmetallarbeitsplätze

- Soweit möglich geschlossene Anlagen verwenden
- Einhausungen mit Absaugung
- Lokale Absaugungen an den Emissionspunkten
- Schleifen möglichst nass, bei wassermischbaren KSS mit Buntmetallinhibitoren
- Staubaufwirbelungen und Ablagerung vermeiden
- Abblasen mit Druckluft und Trockenfegen unterlassen
- Stäube feucht oder nass entfernen
- Belastete und unbelastete Umkleidebereiche räumlich trennen, Umkleideräume getrennt durch Waschräume sind anzustreben
- Auch vor kurzen Pausen Hände und falls notwendig Gesicht waschen, Kleidung reinigen und Schuhe säubern
- Alle Räume reinigen, Reinigung ist zu kontrollieren und zu dokumentieren

Beispiele I



Beispiele II



- Essen und Trinken sind in belasteten Bereichen verboten
- Nahrungs- und Getränkeaufnahmen ist nur in vorgesehenen Bereichen erlaubt, wenn zuvor Hände und falls notwendig das Gesicht gewaschen sind
- Die Zubereitung, der Verkauf und die Aufbewahrung von Speisen und Getränken in kontaminierten Bereichen ist verboten
- Plätze zu Rauchen und für die Getränkeaufnahme sind genau festzulegen

- Die Exposition gegenüber Hartmetall wird über Cobalt bereits seit mehr als 30 Jahren gemessen, Wolfram seit 15 Jahren.
- Die Belastungen von beruflich exponierten Personen konnten in den vergangenen 20 Jahren durch technische, organisatorische und persönliche Schutzmaßnahmen deutlich reduziert werden.
- Die Luftbelastung liegt in Deutschland deutlich unter den bislang geltenden Luftgrenzwerten für Co und W. Auch die Biomonitoring Werte liegen unter dem EKA Wert für Co, für W wurden sie in den letzten Jahren bei Kennametal stark reduziert.
- Regelmäßiges Biomonitoring und Luftexpositionsmessungen haben sich bewährt bei der Beurteilung der Belastung und Kontrolle von zusätzlichen Schutzmaßnahmen.
- Für Hartmetallanwendungen stehen gegenwärtig nur in geringem Maße Alternativen, wie Cobalt-freie Binder oder Keramiken zur Verfügung, daher ist eine vollständige Substitution derzeit nicht möglich.

➤ ???