

Inhalative Exposition gegenüber Metallen bei additiven Verfahren (3D-Druck)

R. Beisser, M. Buxtrup, D. Fendler, L. Hohenberger, V. Kazda, Y. von Mering, H. Niemann, K. Pitzke, R. Weiß

Zusammenfassung Anlagen zur additiven Fertigung wie Lasersinteranlagen oder Laserstrahl-Schweißanlagen haben in den letzten Jahren einen großen Innovationssprung hin zur Kleinserienfertigung erfahren. Zur inhalativen Exposition gegenüber Gefahrstoffen bei diesen Verfahren gibt es zurzeit nur wenige Veröffentlichungen. Deshalb hat der Fachbereich Rohstoffe und chemische Industrie, Sachgebiet Gefahrstoffe, der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV) zusammen mit dem Institut für Arbeitsschutz der DGUV (IFA) und den Unfallversicherungsträgern (UVT) ein Messprogramm für diesen Bereich initiiert. Vorgestellt werden Messdaten zum Laserauftragsschweißen und Laserstrahlschmelzen mit legierten Stählen, Nickelbasis-, Aluminium-, Titan- und Kupferbasislegierungen. Beim derzeitigen Stand der Technik ist in der Regel nur der eigentliche Bauprozess automatisiert. Die Arbeitsschritte während des Prä- und Postprozesses erfolgen manuell oder halbautomatisiert. Durch die damit verbundene individuelle Arbeitsweise mit starkem Einfluss auf die Höhe der inhalativen Exposition ergeben sich starke Streuungen der Messwerte. Die Ableitung maßgeschneiderter Maßnahmen zur Anwendung bei additiven Fertigungsverfahren anhand der Messergebnisse gestaltet sich somit schwierig.

1 Einleitung

Seit einiger Zeit ist der 3D-Druck in aller Munde, wobei der Begriff „3D-Druck“ synonym für alle additiven Fertigungsverfahren verwendet wird. Bei diesen Verfahren erfolgt die Erstellung eines Bauteils durch schichtweisen Materialauftrag. Additive Fertigungsverfahren werden in verschiedene Verfahren differenziert, die genauer in der Richtlinie VDI 3405 beschrieben sind. In dieser Veröffentlichung werden ausschließlich das Laserstrahlschmelzen und das Laserauftragsschweißen betrachtet. Als Werkstoff kommen bei diesen Verfahren verschiedene pulverförmige Metalllegierungen,

Inhalation exposure to metals during additive processes (3D printing)

Abstract Systems for additive manufacturing such as laser sintering and laser beam welding systems have undergone a huge innovative leap through to small-series production in the last few years. So far there have been only very few publications on inhalation exposure to hazardous substances during these processes. For this reason the expert committee "raw materials and chemical industry", hazardous substances section, of the German Social Accident Insurance (DGUV) together with its Institute for Occupational Safety and Health (IFA) and the German social accident insurance institutions initiated a measurement programme in this field. The publication presents measured data on laser deposition welding and laser beam melting with alloyed steels, nickel-based, aluminium, titanium and copper-based alloys. Under the current state of technology, only the construction process proper is automated, while the work steps during the pre- and post-processes are performed manually or semi-automatically. As a result of the associated variations in working methods with major effects on the degree of inhalation exposure, the measured values show a broad spread. From these measurement findings, it therefore proves difficult to derive measures tailored to additive production applications.

gen, die schichtweise mittels eines Lasers miteinander verschweißt werden, zum Einsatz. Gängig sind beispielsweise Edelstähle, Nickelbasis-, Aluminium-, Titan- oder Cobaltbasis-Legierungen.

Je nach Anwendung können die Einsatzbedingungen der 3D-Drucker sehr unterschiedlich sein. So werden die Geräte z. B. in Showräumen oder in kleinen Laboren bis hin zu großen Industriehallen betrieben. Ebenso erfolgt deren Betrieb in Räumen ohne technische Lüftung bis hin zu Räumen mit einem bis zu achtfachen Luftwechsel. Um Betrieben eine Hilfe für die Beurteilung der inhalativen Gefährdung bei additiven Fertigungsverfahren geben zu können, initiierte der Fachbereich „Rohstoffe und chemische Industrie“, Sachgebiet „Gefahrstoffe“, der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV) zusammen mit dem Institut für Arbeitsschutz der DGUV (IFA) und den Unfallversicherungsträgern (UVT) das Messprogramm „Exposition bei additiven Fertigungsverfahren (3D-Drucker)“. Im Folgenden werden die Messergebnisse zur inhalativen Exposition beim Laserstrahlschmelzen und Laserauftragsschweißen beschrieben.

2 Verfahrensbeschreibung

Beim Laserstrahlschmelzen von Metallen aus dem Pulverbett und beim Laserauftragsschweißen wird metallisches Pulver durch einen fokussierten Laserstrahl schichtweise aufgeschmolzen, sodass dichte Bauteile entstehen. Dabei wird das Pulver je nach Prozess mittels Beschichter oder über eine Pulverdüse bereitgestellt. In **Bild 1** ist die Prozesskette für beide Verfahren schematisch dargestellt.

Dr. rer. nat. Renate Beisser, Dr. rer. nat. Yvonne von Mering,
Dipl.-Chem. Katrin Pitzke,

Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.

Martin Buxtrup, Dipl.-Ing. Ludger Hohenberger,
Unfallkasse Nordrhein-Westfalen (UK NRW), Münster.

Dipl.-Ing. Dirk Fendler,
Berufsgenossenschaft Energie Textil Elektro
Medienerzeugnisse (BG ETEM), Köln.

Dipl.-Wirtsch.-Ing. Valentin Kazda,
Berufsgenossenschaft Energie Textil Elektro
Medienerzeugnisse (BG ETEM), Wiesbaden.

Dr. rer. nat. Heike Niemann,
Unfallkasse Nord, Hamburg.

Dipl.-Ing. (FH) Roman Weiß,
Berufsgenossenschaft Holz und Metall (BGHM), Mainz.

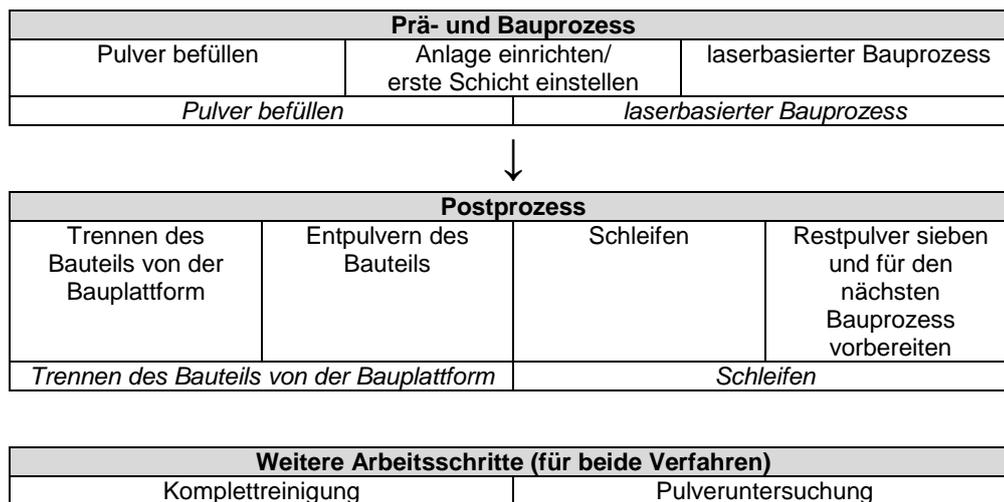


Bild 1. Typische Prozesskette für Laserstrahlschmelzen und Laserauftragsschweißen (kursiv). Die weiteren Arbeitsschritte sind für beide Verfahren gleich.

Im Rahmen des Messprogramms wurden pulverförmige legierte Stähle, Pulver auf Nickel- und Kupferbasis (Tabelle 1), Titanpulver und Aluminiumpulver verwendet. Die Angaben zur Zusammensetzung wurden aus den betrieblichen Datenblättern entnommen. Das bei der Messung verwendete Titanpulver setzt sich aus 5,5 bis 6,5 % Aluminium, 3,5 bis 4,5 % Vanadium und 89,0 bis 91,0 % Titan zusammen, das Aluminiumpulver aus 87 bis 91 % Aluminium und 9,0 bis 11,0 % Silicium und das kupferbasierte Pulver enthält unbekannte Mengen Kupfer, Zink und Nickel.

Die Korngrößen liegen etwa zwischen 20 bis 60 µm.

2.1 Laserstrahlschmelzen

Laserstrahlschmelzen ist ein pulverbasiertes Verfahren (Bild 2), bekannt auch unter den Bezeichnungen Laser Forming, Selective Laser Melting (SLM®), LaserCUISING® oder Direktes Metall-Laser-Sintern (DMLS®). Um während des Bauprozesses immer wieder Pulver zur Verfügung zu haben, muss zunächst das Pulverreservoir aufgefüllt werden. Dazu wird eine dünne Pulverschicht von etwa 15 bis 500 µm auf eine Grundplatte aufgebracht. Mit einem Laser wird nun die Pulverschicht an den gewünschten Stellen vollständig geschmolzen und bildet nach der Erstarrung die erste Materialschicht. Der Beschichter stellt anschließend die nächste Pulverschicht zur Verfügung, die mittels Laser als nächste Lage verschmolzen wird. Dieser Zyklus wird solange wiederholt, bis alle Schichten des Bauteils generiert sind. Der gesamte Prozess läuft unter Schutzgasatmosphäre ab und kann je nach Bauteil mehrere Stunden oder

auch Tage dauern. Im Anschluss an den Bauprozess wird das Bauteil von überschüssigem Pulver mittels Abstrahlen mit beispielsweise Glaskugeln oder mittels Pinseln befreit. Abschließend wird das Bauteil von der Grundplatte abgetrennt und – falls gewünscht – geschliffen und lackiert. Überschüssiges Pulver wird für weitere Bauprozesse gesiebt und aufgearbeitet. Ein weiterer Arbeitsschritt ist unter anderem die Reinigung der Anlage. Je nachdem, ob ein Pulverwechsel stattfindet oder der nächste Bauprozess vorbereitet werden soll, wird

die Reinigung mehr oder weniger intensiv durchgeführt. Darüber hinaus können sich verschiedene weitere Arbeitsschritte, z. B. Pulveruntersuchungen zum Fließverhalten oder zur Zusammensetzung, anschließen.

2.2 Laserauftragsschweißen

Im Unterschied zum Laserstrahlschmelzen ist bei diesem Verfahren kein Pulverbett vorhanden, sondern das Material wird aus einem Behälter koaxial mit einem Inertgas während des Bauprozesses zugeführt (Bild 3). Die Verflüssigung des Materials erfolgt wie beim Laserstrahlschmelzen mittels eines Lasers. Laser und Düse bewegen sich dabei Spur um Spur über die Oberfläche, bis das Bauteil fertig generiert ist. Eine Entpulverung wie beim Laserstrahlschmelzen entfällt bei diesem Verfahren, allerdings wird auch hier das Bauteil, falls gewünscht, von der Bauplattform abgetrennt. Weitere Arbeitsschritte, z. B. das Nacharbeiten der Schweißnähte, schließen sich an.

3 Methoden

3.1 Umfang des MGU-Messprogramms

Basis des Messprogramms „Exposition bei additiven Fertigungsverfahren (3D-Drucker)“ ist eine einheitliche Messstrategie mit systematischer Ermittlung von Betriebs- und Expositionsdaten [2]. Primäres Ziel ist dabei, valide und verwertbare Messdaten über die inhalative Exposition der Beschäftigten gegenüber Gefahrstoffen bei der Anwendung additiver Fertigungsverfahren zu erhalten.

Tabelle 1. Bestandteile der legierten Stähle (Werkstoffnummern 1.4404, 1.4548, 1.2709) und von Pulver auf Nickelbasis (Werkstoffnummern 2.4668 und 2.4856).

Werkstoffnummer	Bestandteile in %					
	Eisen	Chrom	Nickel	Cobalt	Mangan	Molybdän
1.4404	Rest	16,7	10,7	< 0,9	< 2	2,0 bis 2,5
1.4548	Rest	15,00 bis 17,50	3,00 bis 5,00	–	0 bis 1,00	–
1.2709	Rest	≤ 0,25	17,0 bis 19,0	8,50 bis 10,0	≤ 0,15	4,50 bis 5,20
2.4668	Rest	17,0 bis 21,0	50,0 bis 55,0	≤ 1,00	≤ 0,35	2,80 bis 3,30
2.4856	≤ 5,0	20,0 bis 23,0	≥ 58	≤ 1,0	≤ 0,5	≤ 8,0 bis 10,0

Die messtechnischen Untersuchungen erfolgen durch das IFA und die Messtechnischen Diensten der Unfallversicherungsträger. Insgesamt wurde die additive Fertigung von metallischen Werkstücken durch Laserstrahlschmelzen und Laserauftragschweißen bis dato in zwölf Betrieben untersucht. Dokumentiert werden die Expositionsdaten in der IFA-Expositionsdatenbank MEGA [3].

3.2 Messstrategie

In Abhängigkeit vom eingesetzten metallischen Ausgangswerkstoff und vom Bearbeitungsprozess kann eine Vielzahl von Gefahrstoffen freigesetzt werden. Um eine einheitliche Stoffermittlung zu gewährleisten, wurde daher auf der Basis von Sicherheitsdatenblättern eine Stoffliste erarbeitet, in der die gängigsten Werkstoffe, ihre relevanten Inhaltsstoffe und mögliche Reaktionsprodukte aufgeführt sind. Für die Gefahrstoffmessungen in den Produktionsstätten kamen sammelnde IFA-Standardverfahren zum Einsatz. Die anschließende Auswertung der Probenträger erfolgte im Labor des IFA.

Da die Ausgangsmaterialien pulverförmig vorliegen, erfolgte immer eine Ermittlung der alveolengängigen und einatembaren Staubfraktionen. Zusätzlich wurden weitere einzelne Metalle und ihre Verbindungen (Chrom und seine Verbindungen, Chrom(VI)-Verbindungen, Nickel und seine Verbindungen usw.) gemessen. Grundlage für den Einzelstoffnachweis war die oben genannte Stoffliste.

Neben diesen obligatorischen Messungen wurde an einigen additiven Fertigungsanlagen die Anzahlkonzentration ultrafeiner Partikel mit direkt anzeigenden Messsystemen bestimmt. Diese wurden durch Referenzmessungen in der Außenluft ergänzt.

Die Messungen erfolgten in verschiedenen Fertigungsprozessen bzw. Arbeitsschritten.

Der eigentliche Bauprozess findet in geschlossenen Anlagen statt und dauert mehrere Stunden. Bei Laserstrahlschmelzanlagen ist der Bauraum zudem mit Schutzgas (z. B. Stickstoff) zum Aufbau einer Schutzgasatmosphäre geflutet. In der Regel halten sich Beschäftigte nach dem Starten des Bauprozesses nicht mehr vor der Anlage auf. Während der Bauphase erfolgten deshalb die Messungen stationär, direkt an den Fertigungsanlagen ohne Expositionsbezug.

Nach dem Fertigungsprozess werden die Werkstücke aus der Anlage entnommen und das überschüssige Pulver wird entfernt. Beim Postprozess, wie zum Beispiel bei der Reinigung der Anlage, dem Aufbereiten des Pulvers an speziellen Siebanlagen und der mechanischen Nachbearbeitung (z. B. Schleifen und Abstrahlen), ist mit einer höheren Staubbelastung zu rechnen. Bei solchen Tätigkeiten fanden personengetragene Gefahrstoffmessungen unter den vorgefundenen betrieblichen Bedingungen statt. Die Beurteilung der so ermittelten Exposition der Beschäftigten erfolgte gemäß der Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 402 „Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition“ [4].

Bild 4 zeigt die Reinigung des Handhabungsraums einer selektiven Laserstrahlschmelzanlage mit einem Industriesauger, die personengetragen gemessen wurde (links). Anschließend wird der Bauraum mit einer Hebevorrichtung der Anlage entnommen (rechts).

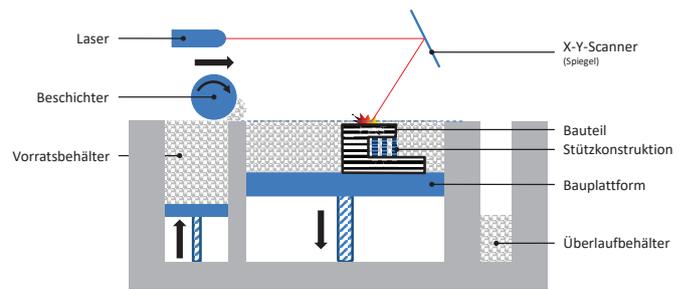


Bild 2. Schematische Darstellung zum Laserstrahlschmelzen [1].

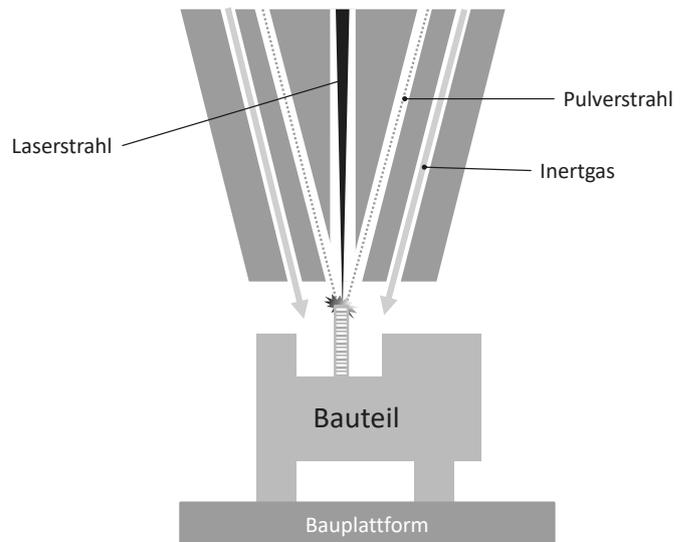


Bild 3. Schematische Darstellung zum Laserauftragschweißen.

3.3 Analytik von Metallen und ihren Verbindungen

Die Probenahmen luftgetragener Staubpartikel erfolgte über verschiedene Probenahmesysteme, abhängig von der zu sammelnden Staubfraktion und dem zu ermittelnden Gefahrstoff. Zur Probenahme von Metallen und ihren Verbindungen in der alveolengängigen und einatembaren Fraktion dienten bei einer Probenahmedauer von mindestens zwei Stunden die Feinstaub- oder Gesamtstaubprobenahmesysteme des IFA, FSP-10 oder GSP-10 [5; 6] bei einem Volumenstrom von 10 l/min. Die metallhaltigen Stäube wurden auf Cellulosenitratfiltern (Porenweite: 8,0 µm, mit Prüfzeugnis über Metallgehalte, z. B. Sartorius, 11301-37-N) mit einem Durchmesser von 37 mm gesammelt. In einigen Fällen wurde vor der quantitativen Analyse der Metalle und ihrer Verbindungen die alveolengängige oder einatembare Fraktion gravimetrisch ermittelt.

Die Bestimmungen der Konzentrationen der Metalle und ihrer anorganischen Verbindungen erfolgten mittels ICP-Massenspektrometrie (ICP-MS) oder Röntgenfluoreszenzspektrometrie (TRFA) als Multielementanalysen quantitativ.

Bei der Analyse der Luftproben mittels ICP-MS wurden diese mithilfe des Standard-Säureaufschlussmittels für den Gesamtmetallgehalt nach den Verfahren der Deutschen Forschungsgemeinschaft [7] aufgeschlossen, verdünnt und analysiert.

Für die Röntgenfluoreszenzanalyse wurden die Proben als Filterdispersion mit Aceton aufgearbeitet und anschließend auf Quarzplatten aufgetragen.



Bild 4. Links: Reinigung des Handhabungsraums einer selektiven Laserstrahlschmelzanlage mit einem Industriesauger; rechts: Bauraum, der mithilfe einer Hebevorrichtung der Anlage entnommen wird.

Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze wurden durch ihre individuelle Bestimmungsgrenze dokumentiert. Diese ist vor allem von der analytischen Methode und dem Probenahmeluftvolumen (Volumenstrom und Probenahmedauer) abhängig. Die Verfahren sind für Messungen entsprechend TRGS 402 [4] geeignet und erfüllen die Anforderungen nach DIN EN 482 [8] und DIN EN 13890 [9].

Folgende Metalle und ihre Verbindungen wurden im Rahmen des Projektes quantitativ bestimmt: Aluminium, Chrom, Cobalt, Eisen, Kupfer, Mangan, Nickel und Titan.

Die Probenahme von Chrom(VI)-Verbindungen erfolgte in der einatembaren Fraktion auf einem 37-mm-Quarzfaserfilter (z. B. Munktell, MK 360) unter Verwendung des Probenahmekopfes GSP-10 mit einem Volumenstrom von 10 l/min. Die Chrom(VI)-Verbindungen werden mit einer Mischung aus Natriumhydroxid und Natriumcarbonat vom Filter gelöst. Die UV-spektrometrische Bestimmung erfolgte nach Ansäuern mit Schwefelsäure/Phosphorsäure und Derivatisierung mit Diphenylcarbazid bei der Messwellenlänge von 540 nm [10]. Das Verfahren ist für Chrom(VI) spezifisch.

4 Ergebnisse

Bei der weiteren Betrachtung der Ergebnisse wird auf die Differenzierung von Laserstrahlschmelzen und -auftragschweißen verzichtet, da sich die Prozessschritte der beiden Verfahren kaum unterscheiden (Bild 1). Allerdings sind insbesondere beim Prä- und Postprozess in den untersuchten Betrieben, bedingt durch die verschiedenen betrieblichen Situationen, teilweise sehr unterschiedliche Arbeitsweisen bei ein und demselben Arbeitsschritt zu verzeichnen. Dies reicht von gekapselten über teilweise abgesaugten/gekapselten bis hin zu nur unzureichend oder nicht abgesaugten Arbeitsschritten. Auch der offene Umgang mit Pulver erfolgte nicht immer unter Beachtung der Regeln für staubarmes Arbeiten [11]. In der Folge ist eine sehr breite Streuung der Messwerte zu beobachten.

In allen Anlagen fand der Bauprozess immer unter Schutzgasatmosphäre statt, die Prozessluft wurde geräteintern in Umluft gefahren.

Die Anwendung der bisher untersuchten Metallpulver im Rahmen additiver Fertigungsverfahren ist aus Sicht des Arbeitsschutzes bezüglich der inhalativen Exposition unterschiedlich zu bewerten.

4.1 Aluminiumbasis-Legierungen

Insgesamt wurden für den Werkstoff auf Aluminiumbasis 21 Messungen durchgeführt (Tabelle 2). Je nach Zusammensetzung der Aluminiumwerkstoffe wurden dabei zum Teil neben Aluminium und seinen Verbindungen unterschiedliche Gefahrstoffe bei den Messungen berücksichtigt.

Bei Verwendung von Aluminiumbasis-Legierungen beim Laserstrahlschmelzen und -auftragschweißen wurde der allgemeine Staubgrenzwert für die alveolengängige und einatembare Staubfraktion immer eingehalten, die Messwerte lagen für die alveolengängige Staubfraktion immer unterhalb der Nachweisgrenze. Für Aluminium und seine Verbindungen gibt es keinen stoffspezifischen Grenzwert. Die Anzahl der ultrafeinen Partikel war mit maximal $5,2 \times 10^5$ Partikel/cm³ unterhalb der Außenluftreferenz.

Alle Arbeitsschritte während des Präprozesses, beispielsweise bei der Pulverbefüllung oder beim Einrichten der Bauplattform, wurden ohne Erfassung an der Entstehungsstelle durchgeführt. Während des Präprozesses wurde keine alveolengängige Staubfraktion (A-Staub) nachgewiesen. Für die einatembare Staubfraktion (E-Staub) liegen zwei der drei Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze. Der Messwert, der über der Nachweisgrenze liegt, ist unterhalb des AGW. Die Konzentrationen für Aluminium und seine Verbindungen im A-Staub in der Luft am Arbeitsplatz liegen bei einem der drei Messwerte unter der Bestimmungsgrenze. Zwei der drei Messwerte liegen bei 0,0017 mg/m³ und 0,049 mg/m³. Im E-Staub wurde etwas mehr an Aluminium und seinen Verbindungen nachgewiesen (Tabelle 2).

Der Bauprozess fand immer unter Schutzgasatmosphäre statt und die Prozessluft wurde in Umluft geräteintern gefahren. Dennoch konnten während des Bauprozesses einige Male E-Staub und Aluminium und seine Verbindungen im A- und E-Staub nachgewiesen werden. Eine mögliche Erklärung ist, dass einige Anlagen durch ihr Alter oder durch den Grad ihrer Wartung nicht mehr ganz dicht abschließen; insbesondere da die Anlagen im leichten Überdruck gefahren werden. Eine weitere Erklärung wäre, dass die Anlagen je nach Hersteller und Typ unterschiedliche Leckageraten aufweisen. Der Postprozess und weitere Arbeitsschritte wie die Pulveruntersuchung und Komplettreinigungen für einen Materialwechsel wurden teilweise ungekapselt, teilweise gekapselt durchgeführt. Darüber hinaus wurde bei der Aufbereitung des Pulvers durch Sie-

Tabelle 2. Gefahrstoffkonzentrationen in der Luft im Arbeitsbereich bei Einsatz des Werkstoffes Aluminium.

Werkstoff: Aluminium			Prozessschritt			
Gefahrstoff	Grenzwert in mg/m ³		Präprozess	Bauprozess	Postprozess	Pulveruntersuchung/ Komplettreinigung
A-Staub	1,25 (AGW)	Anzahl Messwerte	2	9	5	2
		Messwert (mg/m ³)	< 0,22	< 0,21	< 0,24	< 0,25
E-Staub	10 (AGW)	Anzahl Messwerte	3	11	5	2
		Messwert (mg/m ³)	2 Werte < 0,04 0,92	5 Werte < 0,04 0,05 bis 0,89	2 Werte < 0,21 0,07 bis 0,39	< 0,31/0,72
Aluminium u.s.V. (A)		Anzahl Messwerte	3	9	3	2
		Messwert (mg/m ³)	< 0,00075/ 0,0017/ 0,049	5 Werte < 0,083 0,0017 bis 0,014	< 0,00045/ 0,0044/ 0,0045	0,0045/0,018
Aluminium u.s.V. (E)	–	Anzahl Messwerte	2	10	4	2
		Messwert (mg/m ³)	0,0063/0,47	1 Wert < 0,0095 0,0008 bis 0,2	0,0076 bis 0,17	0,079/0,49
UFP	–	Anzahl Messwerte	–	4	–	–
		Messwert (1/cm ³)	–	2,1×10 ³ bis 1,4×10 ⁴	–	–
		Referenz Außenluft (1/cm ³)		8,6 ×10 ³ bis 1,7×10 ⁴		

A = alveolengängige Fraktion, AGW = Arbeitsplatzgrenzwert nach TRGS 900 [12], E = einatembare Fraktion, UFP = Ultrafeine Partikel, u.s.V. = und seine Verbindungen

ben, beim Abtrennen des Bauteils von der Bauplattform und dem Entpulvern des Bauteils (Bild 1) zum Teil offen mit dem Metallpulver gearbeitet. Die bei diesen Prozessschritten ermittelten Gefahrstoffkonzentrationen spiegeln sehr stark die unterschiedlichen technischen Maßnahmen und individuellen Arbeitsweisen wider. Hier wird deutlich, dass die Messungen entsprechend der betrieblichen Situation durchgeführt wurden. Beispielsweise liegen die Werte für Aluminium und seine Verbindungen im E-Staub bei den vier Messungen zwischen 0,0076 und 0,17 mg/m³. Die Reinigung der Anlage erfolgte ebenfalls ohne zusätzliche Absaugung und zeigt mit einem Wert von 0,72 mg/m³ für E-Staub und einem Wert von 0,49 mg/m³ für Aluminium und seine Verbindungen in der E-Staub-Fraktion im Vergleich die höchste Exposition. Im Gegensatz dazu wurden bei der Pulveruntersuchung, bei der in der Regel nur mit wenigen Gramm Pulver gearbeitet wird, deutlich niedrigere Werte ermittelt.

4.2 Legierter Stahl

An Anlagen, die legierte Stähle verarbeiten, wurden 16 Messungen durchgeführt (Tabelle 3). Je nach Zusammensetzung der Stähle wurde bei den Messungen, wie auch schon bei den aluminiumbasierten Werkstoffen, unterschiedliche Gefahrstoffe berücksichtigt. Bei keinem der Prozessschritte wurde A-Staub oder Chrom(VI)-Verbindungen nachgewiesen. Für die Metalle, die nachgewiesen wer-

den konnten, wurden alle Akzeptanz- und Toleranzkonzentrationen beziehungsweise die Arbeitsplatzgrenzwerte eingehalten. Die Anzahl der ultrafeinen Partikel war mit maximal 5,5 x 10⁴ Partikel/cm³ unterhalb der Außenluftreferenz. Bei den nachfolgend dargestellten Messungen (Tabellen 4 bis 6) konnte wegen der Kürze der Arbeitsschritte nicht zwischen Prä- und Bauprozess unterschieden werden, da die analytischen Anforderungen einiger in der Legierung enthaltenen Metalle eine Probenahmedauer von mindestens zwei Stunden voraussetzt. Für den Prä- und den Bauprozess liegen die Messwerte für E-Staub unter der Nachweisgrenze. Für Eisen und seine Verbindungen, die Hauptkomponente der verwendeten Stähle, liegen die Messwerte in der A-Fraktion bei maximal 0,0094 mg/m³ und in der E-Fraktion bei maximal 0,052 mg/m³. Nickel und seine Verbindungen, laut Herstellerangaben anteilig die dritt- oder viertgrößte Komponente in den verwendeten Metallpulvern, liegt bei Werten von maximal 0,00075 mg/m³.

Von den Arbeitsschritten während des Postprozesses und auch den weiteren wie beispielsweise der Reinigung, wurden, je nach betrieblicher Situation, einige Arbeitsschritte abgesaugt oder gekapselt durchgeführt und einige nicht. Daraus resultiert eine breite Streuung der Messwerte für diese Arbeitsschritte. Insgesamt sind die Messwerte in der Regel höher als beim Bauprozess. Die Werte für Eisen und seine Verbindungen in der E-Staub-Fraktion liegen beispielsweise zwischen 0,0053 und 1,3 mg/m³. Für Nickel und

Tabelle 3. Gefahrstoffkonzentrationen in der Luft im Arbeitsbereich bei Einsatz legierter Stähle.

Werkstoff: legierter Stahl			Prozessschritt		
Gefahrstoff	Grenzwert in mg/m ³		Präprozess und Bauprozess	Postprozess	Pulveruntersuchung/ Anlagenreinigung/ Bystander
A-Staub	1,25 (AGW)	Anzahl Messwerte	4	7	2
		Messwert (mg/m ³)	< 0,25	< 0,26	< 0,33
E-Staub	10 (AGW)	Anzahl Messwerte	4	7	2
		Messwert (mg/m ³)	< 0,25	4 Werte < 0,17 0,35 bis 2,87	< 0,31/5,32
Eisen u.s.V. (E)		Anzahl Messwerte	4	4	3
		Messwert (mg/m ³)	< 0,00082/0,0015 bis 0,052	0,0053 bis 0,37	1,3/0,015/0,0011
Eisen u.s.V. (A)		Anzahl Messwerte	5	4	3
		Messwert (mg/m ³)	2 Werte < 0,0012 0,0024/0,0094	0,0014 bis 0,033	2 Werte < 0,0021 0,0062
Chrom u.s.V. (E)	2 (AGW)	Anzahl Messwerte	6	6	3
		Messwert (mg/m ³)	1 Wert < 0,000078 / 0,00029 bis 0,011	0,0011 bis 0,1	0,00019/0,28/ 0,00019
Chrom (VI) (E)	0,001 (BM)	Anzahl Messwerte	6	6	2
		Messwert (mg/m ³)	< 0,00027	< 0,00028	< 0,00036
Nickel u.s.V. (A)	0,006 (AGW/AK/TK)*	Anzahl Messwerte	5	7	2
		Messwert (mg/m ³)	3 Werte < 0,00016 0,00022/ 0,00073	1 Wert < 0,00015 0,00024 bis 0,0059	< 0,00025
Cobalt u.s.V. (A)	0,0005 (AK) 0,005 (TK)	Anzahl Messwerte	1	2	–
		Messwert (mg/m ³)	< 0,00016	0,0013/ 0,0016	–
Mangan u.s. anorg. V. (E)	0,2 (AGW)	Anzahl Messwerte	3	4	–
		(mg/m ³)	0,00047/ 0,00053	0,0047	
UFP	–	Anzahl Messwerte	4	2	
		Messwert (1/cm ³)	2,9·10 ⁴ bis 4,6·10 ⁴	1,4·10 ⁴ bis 5,1·10 ⁴	
		Referenz Außenluft (1/cm ³)	1,6·10 ⁴ bis 2,3·10 ⁴	7,7·10 ³ bis 3,7·10 ⁴	

A = alveolengängige Fraktion, AGW = Arbeitsplatzgrenzwert nach TRGS 900 [12], BM = Beurteilungsmaßstab nach TRGS 561 [13], E = einatembare Fraktion, UFP = Ultrafeine Partikel, u.s.anorg.V = und seine anorganischen Verbindungen, u.s.V. = und seine Verbindungen, *) Für Nickelmetall gilt ein AGW. Für krebserzeugende Nickelverbindungen ist eine Akzeptanz- und Toleranzkonzentration (AK, TK) abgeleitet

Tabelle 4. Gefahrstoffkonzentrationen in der Luft im Arbeitsbereich bei Einsatz von Nickelbasislegierungen.

Werkstoff: Nickelbasis-Legierung			Prozessschritt		
Gefahrstoff	Grenzwert in mg/m ³		Präprozess und Bauprozess	Postprozess	Analytik
A-Staub	1,25 (AGW)	Anzahl Messwerte	5	2	
		Messwert (mg/m ³)	4 Werte < 0,04 0,09	< 0,26/0,32	
E-Staub	10 (AGW)	Anzahl Messwerte	5	1	1
		Messwert (mg/m ³)	1 Wert < 0,02 0,5 bis 0,89	1,64	< 0,04
Nickel u.s.V. (A)	0,006 (AGW/AK/TK*)	Anzahl Messwerte	4	2	–
		Messwert (mg/m ³)	1 Wert < 0,00019 0,0003 bis 0,012	0,018/0,019	–
Nickel u.s.V. (E)		Anzahl Messwerte	4	1	1
		Messwert (mg/m ³)	0,00069 bis 0,28	0,6	0,009
Cobalt u.s.V. (A)	0,0005 (AK) 0,005 (TK)	Anzahl Messwerte	3	2	1
		Messwert (mg/m ³)	< 0,00027	< 0,00016/0,0002	0,000061
Mangan u.s. anorg. V. (E)	0,2 (AGW)	Anzahl Messwerte	3	1	–
		Messwert (mg/m ³)	0,00011 bis 0,0009	0,0026	–
Mangan u.s. anorg. V. (A)	0,02 (AGW)	Anzahl Messwerte	3	2	–
		Messwert (mg/m ³)	< 0,00027/ 0,000066/ 0,00009	< 0,00016/0,0013	–
Chrom u.s.V. (E)	2 (AGW)	Anzahl Messwerte	3	1	1
		Messwert (mg/m ³)	0,0026 bis 0,1	0,21	0,0033
Cr(VI) (E)	0,001 (BM)	Anzahl Messwerte	4	2	1
		Messwert (mg/m ³)	< 0,0006	< 0,00027	< 0,00027

A = alveolengängige Fraktion, AGW = Arbeitsplatzgrenzwert nach TRGS 900 [12], BM = Beurteilungsmaßstab nach TRGS 561 [13], E = einatembare Fraktion, u.s.anorg.V. = und seine anorganischen Verbindungen, u.s.V. = und seine Verbindungen, *) Für Nickelmetall gilt ein AGW. Für krebserzeugende Nickelverbindungen ist eine Akzeptanz- und Toleranzkonzentration (AK, TK) abgeleitet

seine Verbindungen streuen die Konzentrationen von unter der Bestimmungsgrenze bis fast zur Akzeptanz- und Toleranzkonzentration. Hier zeigt sich sehr deutlich der Einfluss einer staubarmen Arbeitsweise, einer wirksamen Erfassung sowie einer gut eingestellten technischen Lüftung auf die Expositionshöhe.

4.3 Nickelbasis-Legierungen

An Anlagen, die Nickelbasis-Legierungen verarbeiteten, wurden acht Messungen durchgeführt. Diese Legierungen sind hinsichtlich der inhalativen Exposition am kritischsten

zu bewerten. Für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Nickelverbindungen oder Tätigkeiten, bei denen diese entstehen, ist eine Akzeptanzkonzentration und eine Toleranzkonzentration von 0,006 mg/m³ in der alveolengängigen Fraktion als Beurteilungsmaßstab heranzuziehen [15]. Die in diesem Abschnitt beschriebenen Pulver enthielten Nickel immer mit einem Anteil von mindestens 50 %. Dies ist möglicherweise der Grund dafür, dass einige Messergebnisse über der Akzeptanz- und Toleranzkonzentration liegen. Bei keinem der Arbeitsschritte wurden Chrom(VI)-Verbindungen nachgewiesen, obwohl Chrom als Legierungs-

Tabelle 5. Gefahrstoffkonzentrationen in der Luft im Arbeitsbereich bei Einsatz von Titan-Legierungen.

Werkstoff: Titan-Legierungen			Prozessschritt	
Gefahrstoff	Grenzwert in mg/m³		Präprozess und Bauprozess	Postprozess
A-Staub	1,25 (AGW)	Anzahl Messwerte	–	1
		Messwert (mg/m³)	–	< 0,67
E-Staub	10 (AGW)	Anzahl Messwerte	1	-
		Messwert (mg/m³)	< 0,06	-
Titan u.s.V. (E)	10 (LIG)	Anzahl Messwerte	1	1
		Messwert (mg/m³)	0,0063	0,028

AGW = Arbeitsplatzgrenzwert (TRGS 900), LIG = niedrigster Internationaler Grenzwert, der in der GESTIS-Liste „Internationale Grenzwerte für chemische Substanzen“ aufgeführt ist, u.s.V. = und seine Verbindungen

Tabelle 6. Gefahrstoffkonzentrationen in der Luft im Arbeitsbereich bei Einsatz von Kupferlegierungen.

Werkstoff: Kupferbasis-Legierung			Prozessschritt	
Gefahrstoff	Grenzwert in mg/m³		Präprozess und Bauprozess	Postprozess
A-Staub (mg/m³)	1,25 (AGW)	Anzahl Messwerte	2	1
		Messwert (mg/m³)	< 0,12/0,16	< 0,33
E-Staub (mg/m³)	10 (AGW)	Anzahl Messwerte	2	1
		Messwert (mg/m³)	< 0,13/0,33	3,13
Kupfer u.s.V. (A) (mg/m³)	0,01 (MAK)	Anzahl Messwerte	2	1
		Messwert (mg/m³)	0,0016/0,03	0,091
Nickel u.s.V. (A) (mg/m³)	0,006 (AGW/AK/TK)*	Anzahl Messwerte	2	1
		Messwert (mg/m³)	< 0,00057/0,0017	0,0014
Nickel u.s.V. (E) (mg/m³)		Anzahl Messwerte	2	1
		Messwert (mg/m³)	0,0023/0,02	0,0014

AGW = Arbeitsplatzgrenzwert (TRGS 900), MAK = Grenzwert aus der Liste der DFG-MAK-Kommission, u.s.V. = und seine Verbindungen,

*) Für Nickelmetall gilt ein AGW. Für krebserzeugende Nickelverbindungen ist eine Akzeptanz- und Toleranzkonzentration (AK, TK) abgeleitet

bestandteil der Metallpulver angegeben war. Die Anzahl der ultrafeinen Partikel war mit maximal $1,4 \times 10^4$ Partikel/cm³ unterhalb der Außenluftreferenz.

Auch bei Einsatz von Nickelbasis-Legierungen konnte bei den Messungen wegen der Kürze der Arbeitsschritte nicht zwischen Prä- und Bauprozess unterschieden werden. Obwohl alle untersuchten Arbeitsschritte gekapselt stattfanden, streuen die Werte stark. Die vier Messwerte für Nickel und seine Verbindungen in der A-Staub-Fraktion

streuen von Werten unter der Bestimmungsgrenze bis hin zur zweifachen Überschreitung der Akzeptanzkonzentration/Toleranzkonzentration. Dies legt den Schluss nahe, dass die eingesetzten Erfassungen und Kapselungen zum Teil nicht ausreichend wirksam waren.

Für die Postprozesse liegen die Messwerte insgesamt etwas höher, da die Arbeitsschritte ohne wirksame Erfassungseinrichtungen stattfanden. Die Akzeptanz- und Toleranzkonzentration werden für Nickel und seine Verbindungen in der A-Staub-Fraktion mit 0,018 und 0,019 mg/m³ überschritten. Die Akzeptanzkonzentration für Cobalt und seine Verbindungen nach TRGS 561 sowie die Beurteilungsmaßstäbe für Mangan und seine Verbindungen, Chrom und seine Verbindungen sowie Chrom(VI)-Verbindungen werden eingehalten. Allerdings wurden hier in jeweils einer von zwei Messungen Cobalt und seine Verbindungen sowie Mangan und seine Verbindungen nachgewiesen.

4.4 Weitere Metall-Legierungen

Neben den bisher beschriebenen Ergebnissen bei der Verwendung von Metallpulvern auf der Basis von Aluminium, legierten Stählen und Nickel beim Laserstrahlschmelzen und Laser-auftragsschweißen kamen weitere Legierungen zum Einsatz. Für diese Anwendungen liegen bisher nur wenige Messergebnisse vor. Der Vollständigkeit halber sollen diese im Folgenden jedoch kurz dargestellt werden.

An einer untersuchten Anlage, die Werkstoffe auf Titanbasis verarbeitete, wurde meist in „offener Anwendung“ gearbeitet. Lediglich der Sieb- und der Bauprozess wurden gekapselt durchgeführt. Die AGW für A- und E-Staub wurden in diesem Fall eingehalten (Tabelle 5). Für Titan und seine Verbindungen gibt es keinen stoffspezifischen AGW, sodass hier der niedrigste Internationale Grenzwert (LIG) herangezogen wird, der ebenfalls eingehalten wurde.

Darüber hinaus wurde in dem Messprogramm eine Anlage untersucht, bei der Werkstoffe auf Kupferbasis beim Laserstrahlschmelzen verarbeitet wurden. Im Betriebsraum der Anlage war keine technische Lüftung installiert. Des Weiteren wurde die Anlage baulich verändert. Möglicherweise führte dies dazu, dass beim Betrieb der Anlage eine signifikante Menge an Prozessgasen aus der Maschine in die Umgebung entweichen konnte. Dies zeigt sich im Vergleich zu den übrigen Messungen in den Tabellen 2 bis 6 an einem

erhöhten A-Staub-Wert. Bei einem von zwei Messwerten wurde der Beurteilungsmaßstab (MAK-Wert der DFG) für Kupfer während des Prä- und Bauprozesses überschritten (Tabelle 6). Der Wert für Nickel und seine Verbindungen in der A-Staub-Fraktion wurde eingehalten. Bei den Arbeitsschritten des Postprozesses wurde länger mit offenem Pulver und teilweise nicht staubarm gearbeitet – hier ist der ermittelte Wert für Kupfer und seine Verbindungen von 0,091 mg/m³ noch etwas höher als im Prä- und Bauprozess.

4 Schutzmaßnahmen und Zusammenfassung

Zusammenfassend kann man zum derzeitigen Stand des Messprogramms festhalten, dass bei den bisher untersuchten Anlagen zum Laserstrahlschmelzen und -auftragschweißen bei Einsatz chromhaltiger Werkstoffe keine Chrom(VI)-Verbindungen in der Luft am Arbeitsplatz nachgewiesen werden konnten. In Anlagen, in denen Metallpulver auf der Basis legierter Stähle, Aluminium- und Titan-Legierungen verarbeitet werden, werden die Beurteilungsmaßstäbe eingehalten. Ein Grund dafür ist, dass hier in der Regel gekapselt oder abgesaugt gearbeitet wurde, um die erforderliche Produktqualität zu erreichen.

Beim Einsatz von Nickelbasis-Legierungen als Werkstoff zeigen die Ergebnisse, dass die bis dato an den untersuchten Anlagen umgesetzten Maßnahmen noch nicht ausreichen. Beim Einsatz solcher Werkstoffe ist jeder Arbeitsschritt mit einer Erfassung der Gefahrstoffe, vorzugsweise direkt an der Entstehungsstelle, zu versehen. Vor dem Einsatz von Nickelbasis-Legierungen sollte über mögliche Alternativen des Baumaterials nachgedacht werden (Substitution).

Unabhängig von der verwendeten Legierung ist in jedem Fall auf staubarmes Arbeiten zu achten [11; 14]. Ist dies gewährleistet, kann bei Prozessschritten, bei denen kein offener Umgang mit Pulver und krebserzeugenden Metallen stattfindet, ohne Atemschutz gearbeitet werden. Beim Einsatz von Legierungen mit krebserzeugenden Metallen und deren Verbindungen ist neben dem Minimierungsgebot der Gefahrstoffverordnung die TRGS 910 [15] sowie die neugefasste TRGS 561 [13] zu beachten, sofern diese

Metalle und deren Verbindungen in der Luft nachgewiesen wurden. Grundsätzlich sind bei der Verarbeitung pulverförmiger Legierungen in Kombination mit beispielsweise heißen Oberflächen Brand- und Explosionsgefahren zu berücksichtigen.

Während der Arbeiten an den beschriebenen Anlagen ist von jedem Beschäftigten Arbeits- bzw. Schutzkleidung zu tragen. Die Arbeitskleidung ist getrennt von der Straßenkleidung aufzubewahren und durch den Arbeitgeber zu reinigen, damit Verschleppungen von Anhaftungen in den Privatbereich vermieden werden. Darüber hinaus sind die gültigen Arbeitsschutzvorschriften zu beachten.

Für die Verfahren Laserauftragschweißen und -strahlschmelzen wurden in dieser Veröffentlichung die bis jetzt aus dem Messprogramm verfügbaren Daten ausgewertet. Eine statistische Auswertung ist aufgrund der Datenlage noch nicht möglich. Die hier dargestellte starke Streuung der Messwerte zeigt, dass individuelle Arbeitsweisen, installierte Erfassungssysteme sowie die lüftungstechnische Situation in den Betrieben erwartungsgemäß großen Einfluss auf die Exposition haben. Derzeit werden noch viele Arbeitsschritte in der Prozessvorbereitung (Präprozess) und Nachbearbeitung (Postprozess) manuell ausgeführt. Eine zunehmende Automatisierung auch dieser Prozesse wird weiteren Einfluss auf zukünftige Expositionshöhen in den untersuchten Arbeitsbereichen der additiven Fertigungsverfahren nehmen.

Aus diesem Grund und als Datenbasis für die geplante Erstellung von Empfehlungen Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger (EGU) als Hilfe für den Unternehmer bei seiner Gefährdungsbeurteilung wird das Messprogramm weitergeführt werden.

Danksagung

Wir danken den autorisierten Mitarbeitern der Unfallversicherungsträger *Stefan Engelhardt, Martin Hummel, Gerhard Lieb, Ralf Nehls, Lars Plambeck* und *Ulrich Sauke-Gensow* für die Durchführung der Probenahmen. Ferner danken wir ganz herzlich allen beteiligten Betrieben, die an diesem Projekt teilnehmen, sowie deren Beschäftigten.

Literatur

- [1] Causemann, S.; Steinmaier, U.: Auf den Partikel kommt es an: Sicherer Umgang mit Pulverstaub! etem – Magazin für Prävention, Rehabilitation und Entschädigung 5 (2017), S. 18-19.
- [2] Das Messsystem Gefährdungsermittlung der UV-Träger (MGU). 7. Aufl. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV). Berlin 2013.
- [3] Gabriel, S.; Van Gelder, R.; Stamm, R.; Koppisch, D.; Arnone, M.; Koch, U.: Drei Millionen Datensätze in der Expositionsdatenbank MEGA. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 76 (2016) Nr. 11/12, S. 422-424.
- [4] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition (TRGS 402). GMBI. (2010) Nr. 12, S. 231-253; zul. geänd. GMBI. (2016) Nr. 43, S. 843-846.
- [5] Riediger, G.: Geräte zur Probenahme der einatembaren Staubfraktion (E-Staub) (Kennzahl 3010). 27. Lfg. 2001. In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin. Berlin: Erich Schmidt 1989 – Losebl.-Ausg. www.ifa-arbeitmappedigital.de/3010
- [6] Siekmann, H.: Geräte zur Probenahme der alveolengängigen Staubfraktion (A-Staub) (Kennzahl 3020). 21. Lfg. 1998. In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin. Berlin: Erich Schmidt 1989 – Losebl.-Ausg. www.ifa-arbeitmappedigital.de/3020
- [7] Analytische Methoden, Luftanalysen: Probenahme und Bestimmung von Aerosolen und deren Inhaltsstoffen: Bestimmung von metallhaltigen Staubinhaltsstoffen. 14. Lfg. 2005. Hrsg.: Deutsche Forschungsgemeinschaft. Weinheim: Wiley-VCH 2005.
- [8] DIN EN 482: Exposition am Arbeitsplatz – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe. Berlin: Beuth 2012.

- [9] DIN EN 13890: Exposition am Arbeitsplatz – Messung von Metallen und Metalloiden in luftgetragenen Partikeln – Anforderungen und Prüfverfahren. Berlin: Beuth 2010.
- [10] DGUV Informationen: Verfahren zur Bestimmung von sechswertigem Chrom (213-505, bisher: BGI 505-5). Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin 2017.
- [11] Gib dem Staub keine Chance! Zehn goldene Regeln zur Staubbekämpfung. VBG-Fachwissen. Hrsg.: VBG – Ihre Gesetzliche Unfallversicherung, Hamburg 2016. www.dguv.de/medien/staub-info/gold/download/regeln_staub.pdf
- [12] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Arbeitsplatzgrenzwerte (TRGS 900). BArbBl. (2006) Nr. 1, S. 41-55; zul. geänd. GMBI. (2017) Nr. 20 S. 368-370.
- [13] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Tätigkeiten mit krebserzeugenden Metallen und ihren Verbindungen (TRGS 561). GMBI. (2017) Nr. 43, S. 786-812.
- [14] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Tätigkeiten mit Exposition gegenüber A- und E-Staub (TRGS 504). GMBI. (2016) Nr. 31, S. 609-622; zul. geänd. GMBI. (2016) Nr. 40, S. 791.
- [15] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Risikobezogenes Maßnahmenkonzept für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen (TRGS 910). GMBI. (2014) Nr. 12, S. 258-270; zul. geänd. GMBI. (2017) Nr. 20 S. 372-373.