

Stoffbelastungen bei der additiven Fertigung mit Pulverbettverfahren

R. Hebisch, U. Prott, A. Woznica, J. Walter, M. Hustedt, S. Kaierle

ZUSAMMENFASSUNG Die auch als 3D-Druck bezeichnete additive Fertigung findet zunehmend Verbreitung bei der Herstellung von Prototypen und Werkzeugen sowie industriellen Bauteilen. Daher hat die Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA) die Exposition von Beschäftigten gegenüber den eingesetzten Stoffen und den z. B. als Zersetzungsprodukte freigesetzten flüchtigen organischen Verbindungen (Volatile Organic Compounds, VOC) näher untersucht [1]. Die Untersuchungen fokussierten sich auf die additive Fertigung mittels Pulverbettverfahren und erfolgten in zehn Betrieben, die überwiegend Metallpulver und in geringerem Umfang auch Kunststoffpulver einsetzen. Es wurden sowohl personengetragene als auch ortsfeste Messungen durchgeführt, deren Schwerpunkt auf der Ermittlung der Exposition gegenüber der einatembaren (E-Staub) und alveolengängigen Staubfraktion (A-Staub) sowie deren Inhaltsstoffen lag. Die Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) für E- und A-Staub wurden mit Ausnahme eines Betriebes, der Kunststoffpulver verarbeitet, stets eingehalten. Bei der Verarbeitung von Metallpulvern kam es hingegen mehrfach zu Überschreitungen der Beurteilungsmaßstäbe (BM) metallischer Legierungsbestandteile in den Staubfraktionen. Basierend auf den Messergebnissen und betrieblichen Bedingungen wurden Empfehlungen abgeleitet, um Tätigkeiten mit Gefahrstoffen in dieser aufstrebenden Fertigungsmethode sicher zu gestalten.

Exposure to hazardous substances during additive manufacturing using powder-bed processes

ABSTRACT Prototypes, tools and industrial components are more and more produced by additive manufacturing, which is also known as 3D printing. For this reason, the Federal Institute for Occupational Safety and Health (BAuA) investigated workers' exposure to hazardous substances which originate from the raw materials or may result e.g. as decomposition products such as volatile organic compounds (VOCs). The investigation program was focussed on additive manufacturing using powder-bed processes. Workplace measurements took place in ten enterprises. Most of them used metallic alloy powders and to a lesser extent polymer powders. Both, personal air sampling and stationary sampling was performed. Primarily, exposure to the respirable and inhalable particle fraction and their constituents has been measured. With the exception of one polymer powders processing enterprise, the occupational exposure limit values (OELVs) for both, the inhalable and the respirable particle fraction were adhered to. In some cases, exceedings of the assessment criteria for metals and their compounds as constituents of the released dust have been observed during processing of metal alloy powders. Based on the results of the investigation and the observed working conditions in the enterprises, recommendations have been derived to ensure safe handling of hazardous substances during additive manufacturing.

1 Einleitung

Bei additiven Fertigungsverfahren werden dreidimensionale Objekte computergestützt Schicht für Schicht anhand von vorgegebenen Modelldaten aufgebaut. Im Gegensatz zu den herkömmlichen Produktionsprozessen, bei denen üblicherweise vorgefertigte Teile zusammengefügt werden oder aus einem Materialblock alles „Überschüssige“ entfernt wird, entstehen hierbei Werkstücke quasi aus dem „Nichts“. Es können Teile mit Formen, Strukturen und Funktionalitäten hergestellt werden, die früher nicht realisierbar waren. Diese Fertigungsverfahren werden häufig auch als 3D-Druck bezeichnet.

Mittlerweile haben pulverbettbasierte additive Fertigungsverfahren den Labormaßstab verlassen und sind in vielen Bereichen etabliert, z. B. Automotive, Luftfahrttechnik oder Werkzeugbau. Dabei werden sowohl metallhaltige als auch kunststoffbasierte

Materialien verarbeitet. Die fortschreitende Entwicklung dieser Technologien ist infolge der eingesetzten Materialien allerdings auch mit möglichen stoffbedingten Gefährdungen für die Anwender oder Beschäftigten verbunden, die sowohl von den Eigenschaften dieser Materialien selbst als auch von produktionsbedingt entstehenden Stoffen herrühren können.

Es liegen derzeit nur wenige Informationen zu den möglichen Belastungen der Beschäftigten durch Gefahrstoffe bei der additiven Fertigung vor. Viele Untersuchungen sind auf die Tischgeräte ausgerichtet, die z. B. bei Privatpersonen oder auch in Büros zum Einsatz kommen. Der Fokus bereits durchgeführter Untersuchungen lag häufig auf der Bestimmung ultrafeiner Partikel (UFP) [2 bis 8]. Bei der Verarbeitung von Kunststoffpulvern werden neben Partikeln flüchtige organische Verbindungen – insbesondere als Zersetzungsprodukte – freigesetzt, über die wiederholt berichtet wurde [2, 3, 6, 8]. Neben den bei Tischgeräten dominie-



Bild 1. Reinigung produzierter Bauteile. *Quelle: Autoren*

renden Kunststoffmaterialien werden im industriellen 3D-Druck darüber hinaus die verschiedensten metallhaltigen Pulver eingesetzt. Zu den dabei freigesetzten Partikeln in der alveolengängigen Staubfraktion (A-Staub) und einatembaren Staubfraktion (E-Staub) liegen mittlerweile auch einige Messergebnisse für Arbeitsplätze vor, die insbesondere auf mögliche Probleme durch krebserzeugende Stoffe wie Cobalt und Nickel sowie deren Verbindungen hinweisen [3, 5].

In einer Studie von *Ljunggren et al.* [9] wird von gleichzeitig ermittelter dermalen und inhalativer Exposition sowie einem begleitenden Biomonitoring bei der industriellen additiven Fertigung unter Verwendung von Metallpulvern berichtet. Auch hier wird auf erhöhte Konzentrationen für Cobalt, Nickel und Chrom hingewiesen. Sie konnten nach Umsetzung entsprechender Schutzmaßnahmen bei einer Wiederholungsmessung nach einem Jahr verringert werden – lagen aber dennoch höher als bei der Kontrollgruppe.

2 Beschreibung der untersuchten Betriebe und der Prozesse

Zur Ermittlung der inhalativen Exposition wurden in zehn Betrieben Arbeitsplatzmessungen durchgeführt. Sechs Betriebe verarbeiteten nur Metallpulver, ein Betrieb ausschließlich thermoplastische Kunststoffpulver und drei Betriebe beide Werkstoffarten. Die Metalle und Kunststoffe wurden jeweils im Pulverbettverfahren mittels Laserstrahlschmelzen bzw. Lasersintern verarbeitet.

In den untersuchten Betrieben kamen zwischen drei und mehr als 80 Anlagen zum Einsatz. Drei Betriebe waren Anlagenhersteller für die additive Fertigung. Die übrigen Betriebe produzierten für den Eigenbedarf oder für Kunden. Der Schwerpunkt der Produktion lag in den Bereichen Teileherstellung, Luftfahrttechnik und Werkzeugbau. Während der durchgeführten Arbeitsplatzmessungen war die Auftragslage aller Betriebe sehr gut, so dass die Anlagen im Allgemeinen täglich mit hoher Auslastung im Einsatz waren. Zwei Betriebe arbeiteten im Zwei-Schicht-System, die anderen in einer Schicht mit zum Teil flexibilisierten Arbeitszeiten. Außerhalb der Schichtzeiten liefen die Anlagen im Fertigungsmodus automatisiert und wurden ggf. durch Rundgänge überwacht.

In den Betrieben, die sowohl Kunststoff- als auch Metallpulver verarbeiteten, waren diese beiden Produktionsbereiche jeweils

räumlich voneinander getrennt. Die Anzahl der Anlagen in den Arbeitsbereichen variierte stark und reichte von zwei Anlagen in einem fensterlosen Raum bis hin zu mehr als 20 Anlagen in großen Hallen. Die Nachbearbeitung erfolgte mit Ausnahme zweier Betriebe in abgetrennten Räumen.

Der Fertigungsprozess (Baujob) erfolgte in den vollautomatischen Anlagen stets in einem geschlossenen Bauraum. Die Bauteile wurden jeweils durch konsekutives Auftragen von definierten Pulverschichten und den anschließenden Aufbau mittels punktgenau eingebrachter Laserenergie hergestellt. Während des Fertigungsprozesses befand sich der Bauraum unter Schutzgasatmosphäre (üblicherweise Stickstoff oder Argon) und konnte dabei nicht geöffnet werden. Freigesetzte Stäube oder Rauche wurden innerhalb der Anlagen mit dem Schutzgas im Umluftbetrieb auf Filtern abgeschieden. Gase und Dämpfe blieben im Schutzgas. Vor der Entnahme der Bauteile wurde der Bauraum mit Luft durchströmt, die entweder als Mischung mit dem Schutzgas über ein Auslassventil in die Arbeitsplatzatmosphäre ausströmte oder über eine Absaugung nach außen abgeführt wurde. In einigen Fällen entwich die Schutzgasatmosphäre über die geöffnete Bauraumtür der Anlage. Viele Anlagen der Metallpulververarbeitung verfügten über Handschuhkästen (Gloveboxen), so dass manuelle Tätigkeiten innerhalb des geschlossenen Bauraums bzw. der geschlossenen Entnahmestation ausgeführt werden konnten.

Die produzierten Bauteile wurden nach dem Abkühlen von überschüssigem Pulver befreit (**Bild 1**). Metallteile entfernte man dann von der Grundplatte, im Allgemeinen durch Schlagen, Sägen, Erodieren oder Trennschleifen. Nach Entfernung der Stützstruktur wurde dann erforderlichenfalls noch durch Trennen, Schleifen und Polieren nachbearbeitet. Bauteile aus Kunststoff wurden mit Pinsel, Bürste und Sauger gereinigt. Die Nachbearbeitung erfolgte durch Sandstrahlen oder Schleifen. In einem Fall wurden Bauteile mit Lösemitteln infiltriert, d. h., die Poren wurden in lösemittelhaltigen Tauchbädern verschlossen (vgl. Abschnitt 3). In Einzelfällen wurden Bauteile abschließend miteinander verklebt.

Nach Fertigstellung der Bauteile wurde überschüssiges Pulver entweder zur Wiederverwendung gesiebt oder entsorgt. Zur Entfernung des Pulvers aus dem Bauraum und von den Bauplattformen kamen entweder festinstallierte integrierte Absaugvorrichtungen oder mobile Trocken- und Nasssauger zum Einsatz.

Der Zugang zu den Fertigungsbereichen wurde durch Zutrittsberechtigungen geregelt. In einem Fall war der Zutritt nur durch eine Schleuse möglich. Wenn Anlagen geöffnet wurden, erfolgte teilweise eine Absperrung mit Trassierband, um die Anzahl exponierter Beschäftigter zu begrenzen.

Die Beschäftigten waren in den Betrieben in unterschiedlichem Maße mit persönlicher Schutzausrüstung ausgestattet. So wurden häufig Kittel, seltener Overalls oder Einweg-Schutzanzüge über der (Arbeits-)Kleidung getragen. Allen Beschäftigten standen Schutzbrillen und Gehörschutz zur Verfügung. Je nach Tätigkeit wurden Schutzhandschuhe zum Schutz gegen Hitze, mechanische Risiken oder Chemikalien getragen. Ebenso stand Atemschutz verschiedenster Art zur Verfügung.

3 Verarbeitete Werkstoffe und Hilfsmittel

Bei den verarbeiteten Kunststoffpulvern handelte es sich hauptsächlich um Polyamid (PA) 12, ein teilkristallines Polymer. Daneben kamen PA 11 sowie mit Kohlenstofffasern gefülltes

Polyetheretherketon (PEEK) und Polypropylen (PP) zum Einsatz. Die Korngröße dieser Kunststoffpulver lag jeweils zwischen 20 und 100 μm , mit Ausnahme des mit Kohlenstofffasern gefüllten PEEK mit Korngrößen zwischen 5 und 110 μm . Die während der Fertigung in den Anlagen jeweils vor der Laserbestrahlung aufgebraachte Schichtdicke lag im Bereich von 60 bis 180 μm .

Als Metallpulver kamen im Wesentlichen Metalllegierungen auf Aluminium- oder Titanbasis sowie Edelmetalle zum Einsatz. Letztere wurden entsprechend ihrem Nickelgehalt in solche mit weniger oder mehr als 50 % Nickel eingeteilt. Die verwendeten Metallpulver hatten mit 15 bis 60 μm üblicherweise etwas geringere Korngrößen als die eingesetzten Kunststoffpulver. Während der Fertigung in der Anlage betrug die Schichtdicke dieser Pulver bis zu 100 μm .

In den Betrieben wurden zu Reinigungszwecken geringe Mengen an Lösemitteln – wie Isopropanol, Methanol und Ethanol – sowie Natronlauge eingesetzt. Ebenso fanden vorkonfektionierte feuchte Reinigungstücher Anwendung. In einem Betrieb wurden die Bauteile aus Kunststoff in einem Tauchbad mit einem Lösemittelgemisch aus Aceton, Butan-1-ol und n-Butylacetat zum Verschließen der Poren infiltriert.

4 Durchführung der Arbeitsplatzmessungen

Die Arbeitsplatzmessungen erfolgten gemäß der Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 402 [10]. Dazu wurden bevorzugt personengetragene Probenahmen durchgeführt. Dies war insbesondere bei vorbereitenden Tätigkeiten (Präprozess) und bei der Nachbearbeitung (Postprozess) der produzierten Bauteile der Fall. Die dabei erfassten Tätigkeiten, wie die Reinigung des Bauraumes, das Sieben und Nachfüllen des Pulvers sowie das Schleifen und Strahlen der Werkstücke, erfolgten an geöffneten Anlagen und/oder direkt mit dem eingesetzten Werkstoffpulver und den produzierten Bauteilen. Weil einzelne Tätigkeiten oft nur von kurzer Dauer waren, wurden mehrere Tätigkeiten – auch unterschiedlicher Art – in einer Messung zusammengefasst. Damit konnte eine ausreichend niedrige Bestimmungsgrenze für die Messung gewährleistet werden. Da die Fertigungsanlagen in den Unternehmen keine dauerhaften Arbeitsplätze darstellen, wurde hier überwiegend ortsfest gemessen. Ebenso erfolgten an ausgewählten Punkten – üblicherweise zwischen mehreren sich in Betrieb befindlichen Anlagen sowie zum Vergleich von Tag- und Nachbetrieb – ortsfeste Messungen, die eher Übersichtscharakter hatten.

Die personengetragenen Probenahmen von E- und A-Staub wurden mit Sammelköpfen GSP 10 bzw. FSP 10 in Kombination mit Sammelumpen SG 10-2 (Fa. GSA, Ratingen) bei einem Volumenstrom von 10 l/min durchgeführt. Für ortsfeste Probenahmen kamen die gleichen Sammelköpfe in Verbindung mit Gasprobennehmern GS 312 (Fa. DESAGA, Wiesloch) zum Einsatz (Bild 2). Zusätzlich wurden für die ortsfesten Probenahmen von E- und A-Staub die Probenahmesysteme Gravikon VC 25 (Fa. Ströhlein, Kaarst) bzw. MPG II/III (Fa. Wazau, Berlin) eingesetzt. Die Sammlung erfolgte auf Membranfiltern aus Cellulosenitrat, um sicherzustellen, dass bei der Verarbeitung von Metallpulvern ggf. die metallhaltigen Inhaltsstoffe nach einem entsprechenden Aufschluss atomspektrometrisch bestimmt werden konnten. Zur ortsfesten Probenahme von Chrom(VI) im E-Staub wurden Quarzfaserfilter verwendet.



Bild 2. Arbeitsplatzmessungen an einer Anlage. Quelle: Autoren

Die Sammlung flüchtiger organischer Verbindungen (Volatile Organic Compounds, VOC) erfolgte ausschließlich ortsfest mit DESAGA-Gasprobennehmern GS 312, da z. B. Stefaniak et al. mit Ausnahme der Aldehyde von sehr niedrigen Konzentrationen berichten [2]. Aldehyde und Ketone wurden mittels Sammelröhrchen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (2,4-DNPH) imprägniertem Silicagel (Fa. Supelco, Bellefonte, USA) bei einem Volumenstrom von 2,75 l/min angereichert. Die analytische Bestimmung erfolgte flüssigchromatographisch mit einem Diodenarray-Detektor (DAD). Aromatische Kohlenwasserstoffe wurden bei einem Volumenstrom der Sammelumpen von 0,75 l/min auf Sammelröhrchen mit Aktivkohle des Typs ORBO™32 (Fa. Supelco, Bellefonte, USA) gesammelt, mit Ausnahme von Phenol und Kresolen, für die Sammelröhrchen mit Silicagel des Typs ORBO™52 (Fa. Supelco, Bellefonte, USA) Anwendung fanden. Die gaschromatographische Bestimmung mit massenspektrometrischer Detektion erfolgte nach Desorption mit Schwefelkohlenstoff bzw. Aceton.

Alle eingesetzten Messverfahren sind in den Empfehlungen des Ausschusses für Gefahrstoffe (AGS) bezüglich der Messverfahren für Arbeitsplatzmessungen [11] aufgeführt. Die Probenahmedauer wurde im Regelfall so gewählt, dass die Bestimmungsgrenzen der Messverfahren unterhalb der jeweiligen Beurteilungsmaßstäbe (BM) lagen. In Einzelfällen konnte es verfahrens- oder tätigkeitsbedingt zu kürzeren Probenahmedauern kommen, so dass die daraus resultierenden höheren Bestimmungsgrenzen eine Beurteilung der Exposition nur eingeschränkt oder gar nicht zuließen.

5 Ergebnisse und Diskussion

Die Auswertung der durchgeführten Arbeitsplatzmessungen erfolgte tätigkeitsbezogen. Sofern keine Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) [12] oder aus Exposition-Risiko-Beziehungen (ERB) abgeleitete Akzeptanz- (AK) und Toleranzkonzentrationen (TK) [13] sowie weitere verbindliche BM aus dem technischen Regelwerk [14] existierten, wurden gemäß TRG 402 [10] andere BM aus der Datenbank GESTIS – Internationale Grenzwerte für chemische Substanzen [15] herangezogen. In Tabelle 1 sind die in Deutschland verbindlichen BM für die bei diesen Untersuchungen relevanten Stoffe aufgeführt. Auf weitere Gefahrstoffe wird erforderlichenfalls in den nachfolgenden Abschnitten zur additi-

Tabelle 1. Verbindliche Beurteilungsmaßstäbe für die inhalative Exposition [12 bis 14].

Gefahrstoff	Beurteilungsmaßstab	
	Art	Höhe
alveolengängige Staubfraktion (A)	AGW	1,25 mg/m ³
einatembare Staubfraktion (E)	AGW	10 mg/m ³
Chrom und anorganische Chrom(III)- und (III)-Verbindungen	AGW	2 mg/m ³ (E)
Cobalt und Cobaltverbindungen, als Carc. 1A, Carc 1B eingestuft	AK TK	0,5 µg/m ³ (A) 5 µg/m ³ (A)
Mangan und seine anorganischen Verbindungen	AGW AGW	0,2 mg/m ³ (E) 0,02 mg/m ³ (A)
Nickelmetall	AGW	0,006 mg/m ³ (A)
Nickel und Nickelverbindungen	AGW	0,03 mg/m ³ (E)
Nickelverbindungen, als Carc. 1A, Carc 1B eingestuft	AK TK	6 µg/m ³ (A) 6 µg/m ³ (A)
Chrom(VI)-Verbindungen	BM	1 µg/m ³ (E)
Aceton	AGW	1 200 mg/m ³
Benzol	AK TK	0,2 mg/m ³ 1,9 mg/m ³
Formaldehyd	AGW	0,37 mg/m ³
Phenol	AGW	8 mg/m ³
Styrol	AGW	86 mg/m ³

Tabelle 2. Messwerte für A-Staub bei der Verarbeitung von Kunststoffpulvern.

Tätigkeit	Anzahl	Median in mg/m ³	95-Perzentil in mg/m ³	Maximum in mg/m ³
ortsfest	22	0,13	0,76	0,99
davon:				
Entnahme/Reinigen/Sieben/Rüsten	7			0,99
Nachbearbeitung	6			0,77
Strahlen	2			< 0,07
Sieben (ohne Quellenabsaugung)	1			0,12
Tagbetrieb	2	0,33		0,48
Nachtbetrieb	4	0,13		0,16
personengetragen	15	0,62	2,1	2,8
davon:				
Entnahme/Reinigen/Sieben/Rüsten	8	0,68		2,8
Nachbearbeitung	7	0,58		1,2

Tabelle 3. Messwerte für E-Staub bei der Verarbeitung von Kunststoffpulvern.

Tätigkeit	Anzahl	Median in mg/m ³	95-Perzentil in mg/m ³	Maximum in mg/m ³
ortsfest	22	0,46	2,2	6,8
davon:				
Entnahme/Reinigen/Sieben/Rüsten	7	0,49		2,1
Nachbearbeitung	6	0,58		2,2
Strahlen	2			< 0,52
Sieben (ohne Quellenabsaugung)	1			6,8
Tagbetrieb	2	0,61		0,95
Nachtbetrieb	4	0,27		0,31
personengetragen	15	2,5	6,0	6,8
davon:				
Entnahme/Reinigen/Sieben/Rüsten	8	1,3		6,8
Nachbearbeitung	7	2,8		5,6

ven Fertigung bei Verwendung von Metall- und Kunststoffpulvern eingegangen.

Bei der Auswertung der Arbeitsplatzmessungen wurden Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze mit dem Wert der Bestimmungsgrenze berücksichtigt. Ein Median wurde für die Datenkollektive nur ermittelt, wenn mehr als die Hälfte aller Messwerte eines Gefahrstoffes oberhalb der Bestimmungsgrenze lag. Zur Ermittlung des 95-Perzentils mussten mindestens zehn Messwerte vorliegen und von diesen mindestens ein Fünftel oberhalb der Bestimmungsgrenze liegen. Median und 95-Perzentil wurden nicht ermittelt, wenn das Maximum der Messwerte der höchsten ermittelten Bestimmungsgrenze entsprach.

Bei der Verarbeitung sowohl von Metall- als auch von Kunststoffpulvern war tätigkeitsbedingt in den meisten Fällen eine Trennung der Tätigkeiten Entnahme der Bauteile, Reinigen der Anlage, Sieben der Pulver und Rüsten für den nächsten Baujob insbesondere wegen der kurzen Zeitdauer nicht möglich. Dies führte jeweils zu deren Zusammenfassung als Tätigkeit Entnahme/Reinigen/Sieben/Rüsten, die durch einen gemeinsamen Messwert beschrieben wurde.

5.1 Verarbeitung von Kunststoffpulvern

In vier Betrieben wurden Kunststoffpulver verarbeitet. Die Arbeitsplatzmessungen wurden dabei auf die Ermittlung möglicher Belastungen durch A- und E-Staub fokussiert; Inhaltsstoffe wurden in beiden Staubfraktionen nicht bestimmt. Daneben erfolgte – durch ausschließlich ortsfeste Messungen – die Bestimmung von Lösemitteln und organischen Zersetzungsprodukten.

Staubbelastungen

Bei der Verarbeitung von Kunststoffpulvern wurden 15 personengetragene und 22 ortsfeste Messungen beider Staubfraktionen – jeweils parallel – in vier Betrieben durchgeführt, deren Ergebnisse in den **Tabellen 2** und **3** zusammengefasst sind. Für A-Staub lagen drei und für E-Staub acht Messwerte unter der Bestimmungsgrenze, die bei zweistündiger Probenahme von 1,2 m³ Luft 0,15 mg/m³ betrug.

Mit zwei Ausnahmen lagen die Messwerte beider Staubfraktionen stets unterhalb der AGW. In einem Betrieb lagen bei der Tätigkeit Entnahme/Reinigen/Sieben/Rüsten die ermittelten Konzentrationen von A-Staub zweimal oberhalb des AGW und betragen bis zu 2,8 mg/m³. Als Ursache hierfür wurde im Wesentlichen die individuelle Arbeitsweise des Beschäftigten identifiziert. Insgesamt betrachtet lagen die Messwerte bei den personengetragenen Messungen höher als bei den ortsfesten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Beschäftigten bei ihren Tätigkeiten unmittelbar mit den Kunststoffpulvern umgingen und somit direkt an der Emissionsquelle exponiert waren.

Ein Vergleich der Messwerte für den Tag- und Nachtbetrieb zeigte tagsüber etwa dreifach höhere Staubbelastungen. Dies ist insbesondere darauf zurückzuführen, dass nachts nur die Fertigungsanlagen liefen, am Tage jedoch zusätzlich die staubfreisetzenden Tätigkeiten durch die Beschäftigten ausgeführt wurden.

Lösemitteldämpfe und Zersetzungsprodukte

Lösemitteldämpfe und Zersetzungsprodukte wurden bei denselben Tätigkeiten bestimmt wie die beiden Staubfraktionen in den Tabellen 2 und 3. Bei der Bestimmung von Aldehyden und Ketonen sowie weiteren VOC lagen ein Drittel bzw. die Hälfte der Messwerte unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenzen, die

bei zweistündiger Probenahme für die verwendeten Volumenströme durchgängig weniger als $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ betragen. Relativ am höchsten waren die Belastungen gegenüber Formaldehyd, die bis rund 25 % des AGW ausmachten. Für alle anderen Stoffe wurden maximal 4 % der in Tabelle 1 aufgeführten BM erreicht. Stoffe, für die durchweg Konzentrationen kleiner 1 % der jeweiligen BM gemessen wurden [1], sind aus diesem Grund nicht in Tabelle 1 aufgeführt.

Die für die Lösemitteldämpfe und Zersetzungsprodukte ermittelten Bewertungsindices [10] bei der Verarbeitung von Kunststoffpulvern lagen überwiegend unter 0,1. Nur in zwei Fällen lag der Bewertungsindex mit 0,2 und 0,25 über diesem Wert, wobei Formaldehyd mit über 93 % den höchsten Beitrag lieferte. Während einer Nachtmessung resultierte ein Bewertungsindex $< 0,1$. Aus diesem Grunde wurden keine weiteren Messungen während des Nachtbetriebs der Fertigungsanlagen durchgeführt.

5.2 Verarbeitung von Metallpulvern

Die Arbeitsplatzmessungen bei der Verarbeitung von Metallpulvern erfolgten in neun Betrieben. Neben den in den Tabellen 4 und 5 dargestellten Messwerten für A- und E-Staub wurden Inhaltsstoffe beider Staubfraktionen untersucht. Auch bei der Verarbeitung von Metallpulvern wurde angestrebt, beide Staubfraktionen immer parallel zu bestimmen, was auch in fast allen Fällen realisiert werden konnte.

Staubbelastungen

Die in Tabelle 4 aufgeführten Messwerte für A-Staub lagen durchweg unterhalb des AGW. Die personengetragenen Messungen zeigten im Vergleich höhere Belastungen an als die ortsfesten Messungen. Für E-Staub ergaben sich – wie in Tabelle 5 dargestellt – ebenso in allen Fällen Belastungen unterhalb des AGW. Ein Vergleich beider Staubfraktionen zeigt, dass die Belastungen gegenüber A- und E-Staub bis zu 74 % bzw. 31 % des jeweiligen AGW erreichten. Für die Gefährdungsbeurteilung dieser Betriebe resultiert daraus, dass bei der Durchführung von Arbeitsplatzmessungen bevorzugt A-Staub erfasst werden sollte.

Für beide Staubfraktionen ergaben die personengetragenen Messungen bis etwa um den Faktor drei höhere Belastungen als die ortsfesten Messungen. Dies wird – wie auch bei der Verarbeitung von Kunststoffpulvern – auf den unmittelbaren Umgang mit den Werkstoffen durch die Beschäftigten zurückgeführt.

Die Messwerte für A- und E-Staub lagen während des Tag- und des Nachtbetriebs in den Betrieben in vergleichbarer Höhe. Sie betragen durchweg weniger als 10 % des jeweiligen AGW.

Belastungen gegenüber Staubinhaltsstoffen

Da für einige Inhaltsstoffe der verwendeten Metallpulver BM als AGW nach TRGS 900 [12] oder AK und TK gemäß TRGS 910 [13] aufgestellt wurden, erfolgte deren Bestimmung in der jeweiligen Staubfraktion. Mit Ausnahme von Chrom(VI) wurde immer die Summe aus dem Metall und seinen Verbindungen nach entsprechendem Aufschluss bestimmt. Die erhaltenen Messwerte beschreiben somit eher den „worst case“. Zur Bestimmung von Nickel im A-Staub ist anzumerken, dass eine Unterscheidung zwischen Nickelmetall (AGW) und Nickelverbindungen, als Carc. 1A, Carc. 1B eingestuft (AK/TK), nicht möglich war. Da verfahrensbedingt durch den Lasereinsatz davon ausgegangen werden muss, dass auch Rauche (Nickeloxide) auftreten, wurde die Bewertung für krebserzeugende Stoffe anhand der AK und

Tabelle 4. Messwerte für die A-Staub bei der Verarbeitung von Metallpulvern.

Tätigkeit	Anzahl	Median in mg/m^3	95-Perzentil in mg/m^3	Maximum in mg/m^3
ortsfest	66			$\leq 0,65$
davon:				
Entnahme/Reinigen/Sieben/Rüsten	29	0,10	0,31	0,36
Nachbearbeitung	12			$\leq 0,53$
Sägen	4	0,30		0,44
Sieben	6			$\leq 0,65$
Tagbetrieb	4	0,07		0,11
Nachtbetrieb	11	0,06	0,11	0,11
personengetragen	39	0,18	0,47	0,92
davon:				
Entnahme/Reinigen/Sieben/Rüsten	30		0,34	0,45
Nachbearbeitung	9	0,18		0,92

Tabelle 5. Messwerte für die E-Staub bei der Verarbeitung von Metallpulvern.

Tätigkeit	Anzahl	Median in mg/m^3	95-Perzentil in mg/m^3	Maximum in mg/m^3
ortsfest	70	0,19	0,87	1,5
davon:				
Entnahme/Reinigen/Sieben/Rüsten	32	0,20	0,86	1,3
Nachbearbeitung	13	0,25	1,3	1,5
Sägen	4	0,68	–	0,76
Sieben	6	–	–	$\leq 0,65$
Tagbetrieb	4	0,12	–	0,17
Nachtbetrieb	11	0,14	0,28	0,34
personengetragen	39	0,38	1,9	3,1
davon:				
Entnahme/Reinigen/Sieben/Rüsten	30	0,27	1,6	3,1
Nachbearbeitung	9	0,82	–	2,1

TK herangezogen. Welche Inhaltsstoffe in den Stäuben bestimmt wurden, hing im Wesentlichen von den vorliegenden Informationen zu den eingesetzten Metallpulvern ab.

In Tabelle 6 sind die Messwerte für die Metalle und ihre Verbindungen aufgeführt, für die in Tabelle 1 BM gelistet sind. In vielen Fällen lagen die Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenzen, für einige Tätigkeiten und Gefahrstoffe sogar alle Messwerte. Aufgrund der teilweise nicht planbaren Dauer der Messungen lagen in Einzelfällen, insbesondere für die Bestimmung von Chrom(VI) und Cobalt, wegen zu kurzer Tätigkeitsdauer die Bestimmungsgrenzen oberhalb der BM. Es existierten jedoch immer weitere reale Messwerte, die somit entsprechende Beurteilungen der Exposition der Beschäftigten ermöglichten. In allen Fällen waren die Messwerte bei den personengetragenen Messungen deutlich größer als bei ortsfester Messung.

Beim E-Staub lagen die Messwerte für Chrom und seine anorganischen zwei- und dreiwertigen Verbindungen sowie Mangan und seine anorganischen Verbindungen deutlich unterhalb des je-

Tabelle 6. Tätigkeitsbezogene Messwerte für Inhaltsstoffe von A- und E-Staub bei der Verarbeitung von Metallpulvern.

Gefahrstoff	o = ortsfest p = personengetragen	Tätigkeit			
		Entnahme/ Reinigen/Sieben/ Rüsten in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Nachbearbeitung in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Sägen in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Sieben in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
einatembare Staubfraktion (Anzahl der Messwerte)					
Chrom und anorganische Chrom(II) und (III)-Verbindungen	o	0,23 bis 1,1 (6)	$\leq 0,11$ bis 1,9 (5)	$\leq 0,28$ (1)	0,55 bis 0,66 (2)
	p	$\leq 0,60$ bis 27 (11)	0,31 bis 42 (9)		
Chrom(VI)-Verbindungen	o	$\leq 1,1$ (6)	$\leq 0,35$ (2)		
	p	$\leq 2,4$ (2)	$\leq 1,1$ (2)		
Mangan und seine anorganischen Verbindungen	o	$\leq 2,9$ (3)	$\leq 8,3$ (5)		
	p	0,33 bis 12 (6)	0,12 bis 4,5 (5)	$\leq 0,28$ (1)	1,2 bis 2,0 (2)
Nickel und Nickelverbindungen	o	$\leq 0,30$ bis 230 (12)	0,21 bis 16 (9)		
	p				
alveolengängige Staubfraktion (Anzahl der Messwerte)					
Cobalt und Cobaltverbindungen, als Carc. 1A, Carc. 1B eingestuft	o	$\leq 0,50$ (4)	$\leq 0,52$ (5)		$\leq 0,10$ (1)
	p	$\leq 0,08$ bis 1,1 (7)	0,12 bis 1,1 (7)		
Mangan und seine anorganischen Verbindungen	o	$\leq 2,4$ (2)	$\leq 1,1$ (2)		
	p	$\leq 2,9$ (3)	$\leq 8,3$ (5)		
Nickelverbindungen, als Carc. 1A, Carc. 1B eingestuft	o	$\leq 0,16$ bis 1,3 (6)	0,13 bis 3,1 (5)	$\leq 0,28$ (1)	0,19 bis 0,22 (2)
	p	$\leq 0,30$ bis 42 (12)	$\leq 0,05$ bis 5,3 (9)		

weiligen AGW. Für Chrom(VI) lagen alle Messwerte unter der Bestimmungsgrenze, die bis auf einen Fall stets deutlich geringer als der BM war, so dass hier ebenso von dessen Einhaltung ausgegangen werden kann. Für Nickel und Nickelverbindungen wurden dagegen in zwei Betrieben bei drei Messungen während der Tätigkeit Entnahme/Reinigen/Sieben/Rüsten Überschreitungen des AGW bis zum Achtfachen festgestellt. Dies war immer dann der Fall, wenn es Probleme bei der Fertigung mit nickelhaltigem Edelpulver gab, z. B. bei der Absaugung des Pulvers aus dem Bauraum oder infolge von Materialstau an einer Siebanlage. Die Beschäftigten mussten dann den Bauraum der Anlage öffnen und manuell das Pulver entfernen bzw. den Materialstau durch Öffnen der Siebanlage beheben. Daraus resultierten so hohe Belastungen, dass in solchen Fällen sowohl eine Überschreitung des Kurzzeit- als auch des Schichtmittelwertes zu erwarten ist.

Beim A-Staub lagen die Messwerte für Mangan und seine anorganischen Verbindungen ebenfalls deutlich unterhalb des AGW. Dagegen trat bei Edelpulvern sowohl für die als krebserzeugend eingestuft Nickelverbindungen als auch für Cobalt und Cobaltverbindungen je eine Überschreitung der jeweiligen AK auf. Die Ursachen dafür waren dieselben wie für die Überschreitung des AGW für Nickel im E-Staub. Bei der Nachbearbeitung von Bauteilen aus Edelstahl kam es ebenfalls zu Expositionen gegenüber Cobalt und seinen Verbindungen oberhalb der AK. Die TK für Cobalt wurde dagegen in allen Fällen eingehalten.

Neben den in Tabelle 1 aufgeführten Inhaltsstoffen in beiden Staubfraktionen wurden in Abhängigkeit von den verarbeiteten Metallpulvern noch die Belastungen gegenüber folgenden Gefahrstoffen ohne verbindlichen Beurteilungsmaßstab ermittelt: Aluminium, Eisen, Kupfer, Magnesium, Molybdän, Niob, Vanadium, Tantal und Titan. Eine Vielzahl der Messwerte lag dabei unterhalb der Bestimmungsgrenzen. Bei der Verarbeitung von Metallpulver auf Aluminiumbasis lag der höchste Messwert für Aluminium im A-Staub unterhalb von $430 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Bei Metallpulver auf Titanbasis wurden bis zu $350 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für Titan im E-Staub ermittelt. Wurden Edelpulver verarbeitet, lag der höchste Messwert bei $730 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für Eisen im E-Staub. Alle anderen oben aufgeführten Metalle ohne verbindlichen BM lagen durchweg unterhalb dieser gemessenen Konzentrationen [1].

6 Fazit

Bei der additiven Fertigung mittels Laserstrahlung im Pulverbettverfahren wurden die Belastungen sowohl gegenüber den eingesetzten Kunststoff- als auch Metallpulvern durch Arbeitsplatzmessungen ermittelt. In einem Betrieb wurde bei der Verarbeitung von Kunststoffpulver während der Tätigkeit Entnahme/Reinigen/Sieben/Rüsten zweimal eine Überschreitung des AGW für A-Staub bis zu $2,8 \text{ mg}/\text{m}^3$ ermittelt. Ansonsten lag die Exposition gegenüber A- und E-Staub durchweg unter $1,25 \text{ mg}/\text{m}^3$ bzw. $10 \text{ mg}/\text{m}^3$. Belastungen gegenüber VOC und Zersetzungsprodukten bei der Verarbeitung von Kunststoffpulvern erwiesen sich als gering und lagen stets deutlich unterhalb der BM.

Ungeachtet der durchgehenden Einhaltung der AGW beider Staubfraktionen bei der Verarbeitung von Metallpulvern zeigte sich für die Staubinhaltsstoffe, dass diese deutliche Überschreitungen der BM aufweisen können. Dies kam dann vor, wenn die Fertigungsprozesse nicht wie geplant abliefen. Die Beschäftigten mussten z. B. bei Materialstau oder Ausfall der Pulverabsaugung die Anlagen öffnen und manuell Metallpulver entfernen und die Anlagen reinigen. Dabei erwiesen sich insbesondere die krebserzeugenden Gefahrstoffe Cobalt und seine Verbindungen sowie Nickelverbindungen im A-Staub als Problem, ebenso wie Nickel und Nickelverbindungen im E-Staub. Diese Feststellung bestätigt Ergebnisse anderer Untersuchungen, die ebenfalls Cobalt und Nickel als die kritischen Gefahrstoffe identifizierten [3, 5, 9].

Basierend auf den Ergebnissen der durchgeführten Untersuchungen wurden Empfehlungen für die betriebliche Praxis abgeleitet, um den Schutz der Beschäftigten bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen während der additiven Fertigung zu gewährleisten [1]. Insbesondere sind Verbesserungen bei der Sicherstellung einer staubarmen Arbeitsweise erforderlich. So sind offene Schüttvorgänge zu vermeiden. Auch sollte die Ausstattung aller Anlagen mit integrierter Pulverzufuhr und -absaugung sowie Handschuhkästen zum Standard werden. Wenn Störungen des Fertigungsprozesses bei Verwendung von Edelpulvern auftreten – unabhängig davon, ob der Nickelgehalt kleiner oder größer 50 % ist – sollte partikelfiltrierender Atemschutz zur Verfügung stehen und auch verwendet werden. Werden cobalt- und/oder nickelhaltige Metalllegierungen eingesetzt, sollte in den Betrieben auf je-

den Fall sichergestellt werden, dass die Anforderungen der TRGS 910 [13] und TRGS 561 [14] erfüllt werden. Vergleichbare Empfehlungen resultieren mittlerweile auch als Ergebnis anderer Untersuchungen [3, 16].

Da die additiven Fertigungsverfahren sich gegenwärtig noch immer sehr dynamisch entwickeln, können die hier erhaltenen Ergebnisse nur auf die untersuchten Verfahren übertragen werden. Bei Weiterentwicklungen von Verfahren sind auf jeden Fall weitere Arbeitsplatzmessungen zur Expositionsermittlung und Gefährdungsbeurteilung erforderlich. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen dabei sehr deutlich, dass dazu personengelegene Probenahmen erforderlich sind, da diese die Exposition der Beschäftigten deutlich besser charakterisieren als ortsfeste Messungen.

DANKSAGUNG

Die Autorin und die Autoren danken den beteiligten Betrieben und deren Beschäftigten für die Unterstützung bei der Durchführung der Untersuchungen.

Literatur

- [1] *Walter, J.; Hustedt, M.; Kaierle, S.; Prott, U.; Baumgärtel, A.; Woznica, A.* et al.: Expositionsermittlung bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen bei Additiven Fertigungsverfahren – Einsatz von Pulverbettverfahren. Forschungsbericht zum Projekt F2410. Hrsg.: Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Dortmund, 2021 (*im Druck*).
- [2] *Stefaniak, A. B.; Johnson, A. R.; du Preez, S.; Hammond, D. R.; Wells, J. R.; Ham, J. E.* et al.: Insights into emissions and exposures from use of industrial-scale additive manufacturing machines. *Saf. Health Work* 10 (2019), S. 229-236.
- [3] *Beisser, R.; Buxtrup, M.; Fendler, D.; Hohenberger, L.; Kazda, Y.; von Mering, Y.* et al.: Inhalative Exposition gegenüber Metallen bei additiven Verfahren (3D-Druck). *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 77 (2017) Nr. 11/12, S. 487-496.
- [4] *Beisser, R.; Werner, S.; Heinrich, B.; Pelzer, J.*: Emissionen aus 3D-Tischdruckern – nachstellende Untersuchungen – Teil 1. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 80 (2020) Nr. 1/2, S. 53-60.
- [5] *Graff, P.; Ståhlbom, B.; Nordenberg, E.; Graichen, A.; Johansson, P.; Karlsson, H.*: Evaluating measuring techniques for occupational exposure during additive manufacturing of metals – a pilot study. *J. Indust. Ecol.* 21 (2017) Nr. S1, S. S120 - 129.
- [6] *Zontek, T. L.; Ogle, B. R.; Jankovic, J. T.; Hollenbeck, S. M.*: An exposure assessment of desktop 3D printing. *J. Chem. Health Saf.* 24 (2017) Nr. 2, S. 15-25.
- [7] *Zhang, Q.; Pardo, M.; Rudich, Y.; Kaplan-Ashiri, I.; Wong, J. P. S.; Davis, A. Y.* et al.: Chemical composition and toxicity of particles emitted from a consumer-level 3D printer using various materials. *Environ. Sci. Technol.* 53 (2019), S. 12054-12061.
- [8] *Gu, J.; Wensing, M.; Uhde, E.; Salthammer, T.*: Characterization of particulate and gaseous pollutants emitted during operation of a desktop 3D printer. *Environ. Int.* 123 (2019), S. 476-485.
- [9] *Ljunggren, S. A.; Karlsson, H.; Ståhlbom, B.; Krapf, B.; Fornander, L.; Karlsson, L. E.* et al.: Biomonitoring of metal exposure during additive manufacturing (3D printing). *Saf. Health Work* 10 (2019), S. 518-526.
- [10] Technische Regel 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.
- [11] AGS-Liste geeigneter Messverfahren – Bewertung von Verfahren zur messtechnischen Ermittlung von Gefahrstoffen in der Luft am Arbeitsplatz. Hrsg.: Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA). Dortmund, 2019. www.baua.de/dok/8592142
- [12] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Arbeitsplatzgrenzwerte (TRGS 900). *BArBl.* (2006) Nr. 1, S. 41-55; zul. geänd. *GMBI.* (2020) Nr. 38, S. 815-816.
- [13] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Risikobezogenes Maßnahmenkonzept für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen (TRGS 910). *GMBI.* (2014) Nr. 12, S. 258-270; zul. geänd. *GMBI.* (2019) Nr. 7, S. 120.
- [14] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Tätigkeiten mit krebserzeugenden Metallen und ihren Verbindungen (TRGS 561). *GMBI.* (2017) Nr. 43, S. 786-812.
- [15] Datenbank GESTIS – Internationale Grenzwerte für chemische Substanzen. Hrsg.: Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV), Berlin. www.dguv.de/d6247
- [16] *Glassford, E.; Dunn, K. L.; Dunn, K. H.; Hammond, D.; Tyrawski, J.; Cincinnati, O. H.* et al.: 3D printing with metal powders. Health and safety questions to ask. DHHS (NIOSH) Publication No. 2020-114. Hrsg.: Department of Health and Human Services, Washington D.C., USA. <https://doi.org/10.26616/NIOSH PUB2020114external icon>

Dr. rer. nat. Ralph Hebisch,
Dipl.-Ing. (FH) Ulrich Prott,
Dipl.-Ing. (FH) Anita Woznica,
 Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Dortmund.

Dipl.-Phys. Jürgen Walter,
Dr. rer. nat. Michael Hustedt,
Dr.-Ing. Stefan Kaierle,
 Laser Zentrum Hannover e. V., Hannover.