

# CARACTERISATION DES EMISSIONS D'AEROSOLS DES PROCÉDES DE METALLURGIE DES POUDRES METALLIQUES A HAUTES TEMPERATURES

S. Dieu<sup>1\*</sup>, L. Meunier<sup>1</sup>, G. Darut<sup>2</sup>, A. Vignes<sup>1</sup>, C. Dutouquet<sup>1</sup>, M. Morgeneyer<sup>3</sup>, F. Lezzier<sup>4</sup>, F. Devestel<sup>5</sup>, A. Vion<sup>6</sup>, C. Berguery<sup>7</sup>, J. Roquette<sup>8</sup>, B. Schnuriger<sup>1</sup>, et O. Le Bihan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>INERIS, 60550, Verneuil-en-Halatte, France

<sup>2</sup>UBFC, ICB-PMDM-LERMPS UMR6303, 90010 Belfort, France

<sup>3</sup>UTC, rue du Dr. Schweitzer, CS 60319, 60203 Compiègne, France

<sup>4</sup>APS Coating, rue de la Mare Blanche, 77186 Noisiel, France

<sup>5</sup>Phosphoris MP-Filter, 4, place Louis Armand, 75012 Paris, France

<sup>6</sup>BV PROTO, Rue de Leupe, 90400 Sévenans, France

<sup>7</sup>TOYAL, route de Lescun, 64490 Accous, France

<sup>8</sup>Blue Industry and Science, 208 B rue La Fayette, 75010 Paris, France,

\*Courriel de l'orateur : sebastien.dieu@ineris.fr

## TITLE

**Emission characterization of aerosols released by high temperature metallurgical processes using metallic powders**

## RESUME

Les procédés métallurgiques à haute température utilisent des poudres le plus souvent micrométriques en tant que matière première. Par leur conception, ces procédés engendrent la production de particules fines mais on manque encore de recul quant à la nature et les caractéristiques de ces émissions. C'est pourquoi le projet CaRPE (de 08/2018 à 01/2023) s'est intéressé à la caractérisation et la maîtrise des effluents des procédés de fabrication tels que la projection thermique, la fabrication additive et l'atomisation de poudre. Deux campagnes de mesures ont été menées dans lesquelles les émissions canalisées, la filtration, les émissions diffuses et l'exposition des opérateurs ont été examinés.

## ABSTRACT

High temperature metallurgical processes use powders (micrometric-sized most of the time) in the manufacturing process. It is well known that these processes generate the production of fine particles. Despite this fact, the nature of these emissions is not well known yet. In this framework, the CaRPE (from August 2018 to January 2023) project was set up to characterize and master the effluent flow from the manufacturing processes such as thermal spraying, additive manufacturing, and atomization. Two campaigns of experiments were carried out where channelled emissions, filtering, diffuse emissions and operator exposure were examined.

**MOTS-CLES** : procédés métallurgiques, émissions canalisées, émissions diffuses, exposition ;

**KEYWORDS**: Metallurgical processes, channelled emissions, diffuse emissions, exposure

## 1. INTRODUCTION

### 1.1. Contexte

Les procédés métallurgiques à haute température (projection thermique, fabrication additive et atomisation de poudre) utilisent des poudres micrométriques comme intrant et génèrent la production de particules nanométriques métalliques (Darut, 2021 ; Bau, 2020 ; Le Bihan 2019). A l'heure actuelle, il existe un manque de connaissances sur les caractéristiques de ces émissions et la manière optimale de les traiter (captation, confinement...) et ce bien que les conséquences des particules ultrafines sur la santé soient déjà bien documentées (Englert, 2004). Ces particules peuvent en effet être inhalées là où les systèmes de protection individuelle et de captation font défaut. Par ailleurs, la réglementation européenne en vigueur requiert la réduction des émissions gazeuses et particulaires dans l'environnement (Directive IED 2010/75/UE transposée au niveau français via les décrets 2013-374 et 2013-375 du 2 mai 2013). Dans ce contexte, le projet CaRPE s'est intéressé plus particulièrement à trois procédés métallurgiques: projection thermique, fabrication additive et atomisation de poudre.

Quel que soit le procédé utilisé parmi les trois présentés, il y a toujours un système de captation et d'évacuation permettant de collecter / traiter les particules produites. Cependant, il existe peu d'informations sur les performances réelles de ces systèmes (INRS ED 695). De plus, les connaissances relatives à ces émissions font encore trop souvent défaut. Par ailleurs, la problématique des émissions de gaz et de particules ne concerne pas seulement le cœur du procédé. L'enjeu est de prendre en compte l'ensemble des étapes de la chaîne de fabrication notamment les étapes de pré- et post-procédé. Le projet CaRPE vise à documenter les connaissances scientifiques et industrielles sur les différentes émissions de ces procédés, en considérant chacune de ces étapes.

## 1.2. Objectifs

Les objectifs du projet CaRPE sont de mieux cerner la nature et les caractéristiques des émissions des procédés métallurgiques que sont la projection thermique, la fabrication additive, l'atomisation de poudre et d'évaluer dans quelle mesure il est possible de réduire celles-ci en agissant en amont sur les procédés et en aval sur les systèmes de captation. Les mesures à mettre en place pour réduire l'exposition des travailleurs et protéger l'environnement sont également à étudier. Les travaux menés ont visé à :

- Obtenir une vue d'ensemble de la filière française des procédés métallurgiques et de sa gestion des effluents par le biais d'une enquête chez les industriels ;
- Mieux comprendre le lien entre les paramètres de production et les caractéristiques des émissions ;
- Proposer des stratégies de mesures permettant d'évaluer l'efficacité de réduction des émissions à la suite de visites de site ;
- Réaliser les mesures d'émissions sur site. Divers instruments ont été déployés afin de mettre en évidence les émissions canalisées, les émissions diffuses et l'exposition (non réglementaire) des travailleurs.

## 1.3. Description des campagnes de mesure réalisées

Deux campagnes de mesures ont été effectuées dans le cadre du projet CaRPE (1 site industriel et 1 site universitaire). La première campagne était relative à la projection thermique. Les émissions canalisées, les efficacités de filtration, l'exposition des travailleurs ont été considérées. La seconde campagne a inclus des expérimentations sur la projection thermique, la fabrication additive et l'atomisation de poudre. Là encore, les émissions canalisées, la filtration et l'exposition ont été étudiées. Les campagnes ont permis de mettre en évidence les différentes émissions de particules dans les différents cas issus des procédés.

## 2. MATERIELS ET METHODE

Ces campagnes ont mis en jeu plusieurs types d'instruments. Des compteurs de particules, des granulomètres (Aerosol Particle Sizer  $0.5 \mu\text{m} < d_p < 20 \mu\text{m}$  avec  $d_p$  diamètre de la particule), DMS 500 (Cambustion  $5 \text{ nm} < d_p < 1 \mu\text{m}$ ) et SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer  $1 \text{ nm} < d_p < 1 \mu\text{m}$ ) ont été utilisés. En plus de ces instruments de mesure en temps réel, des MPS (Mini Particle Sampler, Ecomesure (R'Mili, 2013)) ont été déployés pour des prélèvements sur grilles de microscopie électronique à transmission (MET) et une analyse différée des morphologies et compositions chimiques élémentaires des particules a également été réalisée. Des porte-filtres ont également été utilisés pour mesurer les masses totales de poussières (TSP ou Total Suspended Particles). Pour les mesures de laboratoire, des balances ont été utilisées pour la pesée des filtres et un microscope électronique à transmission a permis d'analyser les grilles échantillonnées à l'aide des MPS. Ces campagnes ont été réalisées sur :

- 2 procédés de projection thermique à plasma atmosphérique situé dans des cabines fermées lors des opérations de projections sur 2 types de site (industriel et pilote) ;
- 2 procédés de fabrication additive par technique de frittage de poudre DMLS (Direct Metal Laser Melting) sur les machines M270 et M280 de la société EOS.

## 3. PRESENTATION DES PRINCIPAUX RESULTATS

Les campagnes de mesure ont été menées sur des procédés de projection thermique, de fabrication additive et d'atomisation de poudre mais seuls les résultats relatifs à la projection thermique et la fabrication additive sont présentés par la suite.

### 3.1. La projection thermique

Pour ce procédé, les émissions canalisées, diffuses, la filtration et l'exposition ont pu être examinées. Le cas présenté ci-dessous est celui de la campagne 1. L'efficacité de filtration des procédés de projection thermique a été évaluée à l'aide de pesées sur filtres quartz. Celles-ci ont mis en évidence des efficacités de filtration supérieure à 90 % en poussière totale. Cependant, le suivi temporel de l'évolution du nombre total de particules ( $5 \text{ nm} < d_p < 1 \text{ }\mu\text{m}$ ) (Figure 1) met en évidence que la concentration en nombre dans cette gamme de tailles est très élevée en aval du caisson de filtres. Ainsi, on relève des concentrations en nombre (analyseur Combustion DMS 500) de l'ordre de  $3 \times 10^6$  particules /  $\text{cm}^3$ .

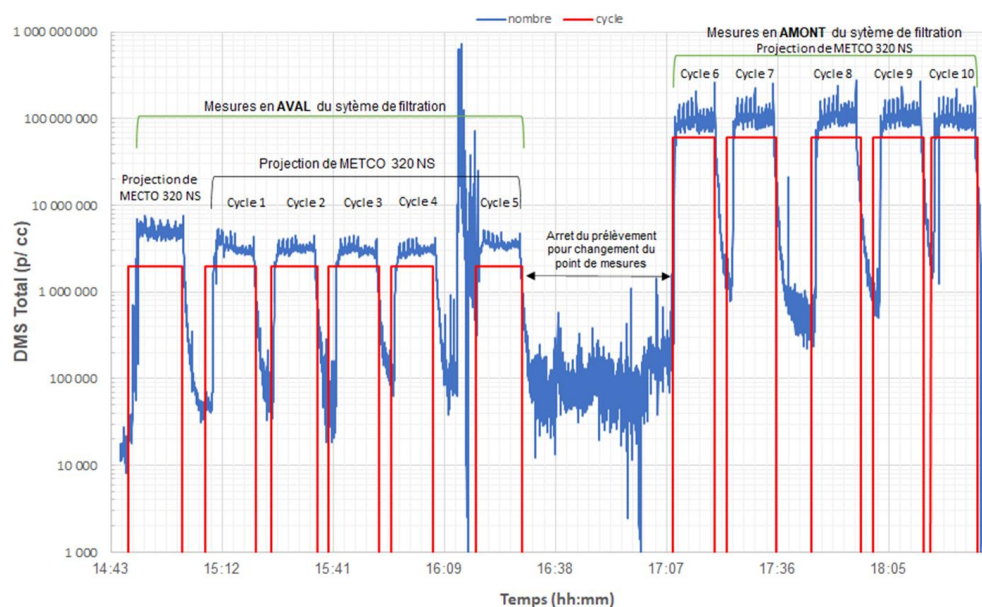


Figure 1. Suivi temporel de la concentration en nombre des particules ( $5 \text{ nm} < d_p < 1 \text{ }\mu\text{m}$ ) lors des phases de projection thermique d'un procédé de production.

Ainsi, la concentration en nombre de particules de tailles inférieures à  $1 \text{ }\mu\text{m}$  apparaît assez élevée (à comparer au fond urbain  $\sim 7300$  particules /  $\text{cm}^3$  (Le Bihan, 2011) en aval du caisson de filtres (Figure 1). Cette information est confirmée par les analyses de microscopie qui montrent un nombre de particules nanostructurées important (Figure 2).

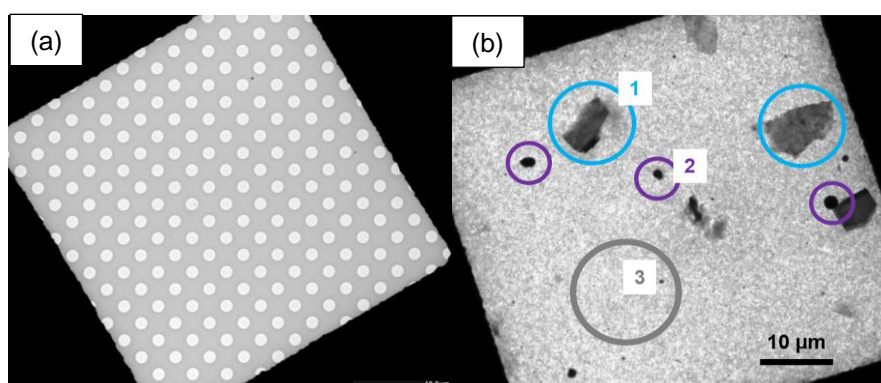


Figure 2. Prélèvement de microscopie en aval du caisson de filtres. (a) grille vierge et (b) On remarque sur le cliché des particules micrométriques sous forme de plaquettes (1), des particules en forme de billes (2) et un fond nanométrique très important (3).

Les mesures ont mis en évidence des émissions diffuses (concentration  $1 \times 10^5$  particules /  $\text{cm}^3$ ) en dehors de la cabine de projection. De plus, les pratiques de maintenance et de nettoyage suggèrent de possibles émissions diffuses sur le site de projection thermique visité. Enfin, l'opérateur peut être exposé aux particules nanostructurées lors de l'entrée dans la cabine sans respect du temps de renouvellement (Kylafis, 2019) d'air (10 minutes) et lors des opérations annexes dans la cabine avec des concentrations en nombre pouvant atteindre  $10^6$  particules /  $\text{cm}^3$ . En effet, les particules résiduelles dans la cabine peuvent être remises en suspension.

### 3.2. La fabrication additive

Dans le cas de ce procédé, seules les émissions canalisées ont pu être étudiées. Les investigations ont porté sur deux machines, la EOS M270 et la EOS M280. Les résultats sont consignés dans le tableau 1.

Tableau 1. Niveau de concentration en particules issues des machines de fabrication additive M270 et M280 en aval des caissons de filtre (type F5, F9 et H13 pour M270 et dépoussiéreur avec F9 et H13 pour M280).

	M270	M280
Gamme de tailles	0.5 $\mu\text{m}$ < $d_p$ < 20 $\mu\text{m}$	0.5 $\mu\text{m}$ < $d_p$ < 20 $\mu\text{m}$
Concentrations	Concentrations très faibles <1 particules / $\text{cm}^3$	Concentrations très faibles <1 particules / $\text{cm}^3$
Gamme de tailles	10 nm < $d_p$ < 1 $\mu\text{m}$	10 nm < $d_p$ < 1 $\mu\text{m}$
Concentrations	Concentrations moyennes <1x10 <sup>4</sup> particules / $\text{cm}^3$ Niveau peu élevé par rapport au fond urbain (~7300 particules / $\text{cm}^3$ ) (Le Bihan, 2011)	Concentrations moyennes < 100 particules / $\text{cm}^3$ Niveau de concentration très faible.

Finalement, les niveaux de concentrations mesurés en aval des systèmes de filtration de ces machines sont assez faibles et plus particulièrement pour la machine M280 plus récente.

## 4. CONCLUSION

Concernant la projection thermique, les mesures mettent en évidence une concentration importante en nombre de particules de tailles inférieures à 1  $\mu\text{m}$  (~ 10<sup>6</sup> particules /  $\text{cm}^3$ ) en aval des filtres (SB filtres & techniques type 909ALU – Polyester - antistatique). De plus, les examens par microscopie montrent un nombre de particules nanostructurées assez conséquent sur les grilles. Les émissions diffuses ont été mesurées autour de la cabine de projection et mettent en évidence des concentrations de l'ordre de 1x10<sup>5</sup> particules /  $\text{cm}^3$ . Les mesures réalisées sur l'opérateur lors de l'entrée dans la cabine à la suite de la projection ont montré que celui-ci était exposé à des concentrations en particules non négligeables (~ 10<sup>6</sup> particules /  $\text{cm}^3$  avec 10 nm <  $d_p$  < 700 nm). Ces résultats suggèrent que la filtration pourrait être améliorée et que toutes les précautions doivent être prises par l'opérateur lors des opérations annexes pour éviter toute contamination. Les mesures de rejets par les machines de fabrication additive montrent que les concentrations en nombre restent très modestes en particulier pour la machine la plus récente.

### Remerciements

Ce travail a été soutenu par l'ADEME dans le cadre du projet CaRPE (n° de contrat 1881C0004).

### Références

- Darut, G., Dieu, S., Schnuriger, B., Vignes, A., Morgener, M., Lezzier, F., Devestel, F., Vion, A., Berguery, C., Roquette, J., Le Bihan, O. (2021) State of the art of particle emissions in thermal spraying and other high energy processes based on metal powders, *Journal of Cleaner Production* 303 126952
- Bau S., Rousset D., Payet R., and Keller F. X., (2020) Characterizing particle emissions from a direct energy deposition additive manufacturing process and associated occupational exposure to airborne particles, *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* Vol 17 n°2-3, 59-72
- Le Bihan, O., Darut, G., Morgener, M., Lezzier, F., Devestel, F., Vion, A., Berguery, C., Morvan, F., Roquette, J., Dieu, S., Schnuriger, B., Vignes, A., (2019) Projet CaRPE : Caractérisation et réduction des émissions des procédés poudres métalliques – hautes énergies, Congrès Français sur les Aérosols
- Englert, N, (2004) Fine particles and human health—a review of epidemiological studies, *Toxicology Letters* 149, 235–242
- Guide pratique de ventilation 09/2022, ED 695, INRS, Carsat, Cramif et CGSS
- R'Mili, B., Le Bihan, O., Dutouquet, C., Aguerre-Chariol, O., and Frejafon, E., (2013) Particle Sampling by TEM Grid Filtration, *Aerosol Science and Technology*, v. 47, p. 767–775
- Le Bihan, O., Malherbe, L., and Ustache, A., (2011) Connaissance du nombre et de la distribution granulométrique des particules submicroniques - Suivi dans le temps, métrologie : bilan des travaux 2003-2011 | LCSQA
- Kylafis, G.F., Tomlin, A.S., Sleight, P.A., Vignes, A., (2019) Evolution of particle interactions between accidentally released aerosol particles generated from powdered engineered nanomaterials into a simulated workplace atmosphere, *Journal of Aerosol Science* 129, 98–115