



HAL
open science

Caractérisation des émissions générées au cours des procédés de fabrication additive métallique

Mohamed Nour Azzougagh

► **To cite this version:**

Mohamed Nour Azzougagh. Caractérisation des émissions générées au cours des procédés de fabrication additive métallique. Génie des procédés. Université de Lyon, 2022. Français. NNT : 2022LY-SEM004 . tel-03900181

HAL Id: tel-03900181

<https://theses.hal.science/tel-03900181v1>

Submitted on 15 Dec 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N° d'ordre NNT : 2022LYSEM004

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
Opérée au sein de
L'Ecole des Mines de Saint-Etienne

Ecole Doctorale N° 488
Sciences, Ingénierie, Santé

Spécialité de doctorat : Génie des procédés
Discipline : Matériaux

Soutenue publiquement/à huis clos le 01/03/2022, par :
AZZOUAGH Mohamed Nour

Caractérisation des émissions générées au cours de la fabrication additive métallique

Devant le jury composé de :

Monsieur Alain Garrigou, Professeur chercheur, Université de Bordeaux	Rapporteur
Monsieur Patrice Coddeville, Professeur chercheur, IMT Nord Europe	Rapporteur
Monsieur Alain Bernard, Professeur, Ecole Centrale de Nantes	Examineur
Madame Isabelle Polaert, Maître de conférence HDR, INSA Rouen Normandie	Examinatrice
Monsieur Jérémie Pourchez, Directeur de Recherche, Ecole des Mines de Saint-Etienne	Directeur de thèse
Monsieur François-Xavier Keller, Responsable d'études, INRS Nancy	Encadrant de thèse
Madame Elodie Cabrol, Maître de conférences, Ecole Centrale de Lyon	Co-encadrante de thèse

Spécialités doctorales

Responsables :

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX K. Wolski Directeur
de recherche MECANIQUE ET INGENIERIE S. Drapier,
professeur
GENIE DES PROCEDES F. Gruy, Maître de
recherche
SCIENCES DE LA TERRE B. Guy, Directeur de
recherche SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT D.
Grailot, Directeur de recherche

Spécialités doctorales

MATHEMATIQUES APPLIQUEES
assistant
INFORMATIQUE
Professeur SCIENCES DES IMAGES ET DES FORMES
Professeur
GENIE INDUSTRIEL
recherche
MICROELECTRONIQUE
Professeur

Responsables

O. Roustant, Maître-
assistant
O. Boissier,
JC. Pinoli,
N. Absi, Maitre de
recherche
Ph. Lalevée,

EMSE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

ABSI	Nabil	MR	Génie industriel	CMP
AUGUSTO	Vincent	CR	Image, Vision, Signal	CIS
AVRIL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
BADEL	Pierre	MA(MDC)	Mécanique et ingénierie	CIS
BALBO	Flavien	PR2	Informatique	FAYOL
BASSEREAU	Jean-François	PR	Sciences et génie des matériaux	SMS
BATTON-HUBERT	Mireille	PR2	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BEIGBEDER	Michel	MA(MDC)	Informatique	FAYOL
BLAYAC	Sylvain	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
BOISSIER	Olivier	PR1	Informatique	FAYOL
BONNEFOY	Olivier	PR	Génie des Procédés	SPIN
BORBELY	Andras	MR(DR2)	Sciences et génie des matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel	FAYOL
BRODHAG	Christian	DR	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BRUCHON	Julien	MA(MDC)	Mécanique et ingénierie	SMS
CAMEIRAO	Ana	MA(MDC)	Génie des Procédés	SPIN
CHRISTIE	Frédéric	PR	Science et génie des matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR1	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	MR	Sciences des Images et des Formes	SPIN
DEGEORGE	Jean-Michel	MA(MDC)	Génie industriel	Fayol
DELAFOSSE	David	PR0	Sciences et génie des matériaux	SMS
DELORME	Xavier	MA(MDC)	Génie industriel	FAYOL
DESRAYAUD	Christophe	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
DJENZIAN	Thierry	PR	Science et génie des matériaux	CMP
BERGER-DOUCE	Sandrine	PR1	Sciences de gestion	FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
DUTERTRE	Jean-Max	MA(MDC)		CMP
EL MRABET	Nadia	MA(MDC)		CMP
FAUCHEU	Jenny	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	SMS
FAVERGEON	Loïc	CR	Génie des Procédés	SPIN
FEILLET	Dominique	PR1	Génie Industriel	CMP
FOREST	Valérie	MA(MDC)	Génie des Procédés	CIS
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR(DR2)	Sciences de la Terre	SPIN
GAVET	Yann	MA(MDC)	Sciences des Images et des Formes	SPIN
GERINGER	Jean	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	CIS
GOEURLOT	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GONDRAN	Natacha	MA(MDC)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
GONZALEZ FELIU	Jesus	MA(MDC)	Sciences économiques	FAYOL
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environnement	SPIN
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	PR1	Génie des Procédés	SPIN
HAN	Woo-Suck	MR	Mécanique et ingénierie	SMS
HERRI	Jean Michel	PR1	Génie des Procédés	SPIN
KERMOUCHE	Guillaume	PR2	Mécanique et Ingénierie	SMS
KLOCKER	Helmut	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et ingénierie	FAYOL
MALLIARAS	Georges	PR1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
MOUTTE	Jacques	CR	Génie des Procédés	SPIN
NAVARRO	Laurent	CR		CIS
NEUBERT	Gilles			FAYOL
NIKOLOVSKI	Jean-Pierre	Ingénieur de recherche	Mécanique et ingénierie	CMP
NORTIER	Patrice	PR1	Génie des Procédés	SPIN
O CONNOR	Rodney Philip	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
PICARD	Gauthier	MA(MDC)	Informatique	FAYOL
PINOLI	Jean Charles	PR0	Sciences des Images et des Formes	SPIN
POURCHEZ	Jérémy	MR	Génie des Procédés	CIS
ROUSSY	Agnès	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)	Mathématiques appliquées	FAYOL
SANAUR	Sébastien	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
SERRIS	Eric	IRD		FAYOL
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SMS
TRIA	Assia	Ingénieur de recherche	Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	PR2	Sciences et génie des matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean Paul	DR	Génie des Procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR0	Génie industriel	CIS
YUGMA	Gallian	CR	Génie industriel	CMP

REMERCIEMENTS

Ces premières pages sont les dernières que j'écris, et elles me permettent de prendre quelques moments essentiels pour remercier chaleureusement toutes les personnes qui ont, d'une façon ou d'une autre, contribué à mon travail de recherche. Je tiens à remercier mon directeur de thèse, Jérémie Pourchez pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, pour ses conseils, sa patience et surtout son soutien. Je remercie François-Xavier Keller pour la transmission de ses savoirs faire et pour son aide précieux apporté en tant qu'encadrant de thèse INRS. Sa bonne humeur, sa gentillesse m'ont bien souvent aidé à donner le meilleur de moi-même tout au long de cette thèse. Je remercie également Elodie Cabrol, ma co-encadrante de thèse ENISE, pour son amitié, son temps et sa bienveillance, aussi bien pour tous ses conseils et propositions. C'est ici le lieu pour exprimer toute ma reconnaissance envers ses encadrants de qualité et de les remercier pour la confiance qu'ils m'ont accordée.

J'en profite également pour remercier tous les collègues de l'INRS, de l'école des Mines de Saint-Etienne et de l'ENISE de m'avoir accueilli avec une grande gentillesse et d'avoir contribué à la réalisation de ce travail. Au sein de l'école des Mines de Saint Etienne, je remercie particulièrement Frédéric Gallice et Marie-Claude Bartholin pour leur aide à la réalisation des mesures qui m'ont été indispensables. Au sein du laboratoire BioPI (Centre ingénierie et santé-EMSE), je tiens à remercier Lara Leclerc, notre ingénieur de recherche de laboratoire et Gwendoline Sarry pour leurs aides dans mes manipulations et essais. A l'INRS j'ai de la gratitude d'avoir rencontré des collègues extraordinaires, qui m'ont donné le coup de pouce et qui m'ont rassuré à chaque fois que je suis sur la bonne voie et dans la bonne direction, et là je peux citer : Romain, Laurence, Jennifer, Noredine, Emmanuel, Sylvain, François, Davy et Hélène.

Je remercie particulièrement mes collègues doctorants et chercheurs, avec qui j'ai passé d'excellents moments et découvert la ville de design St-Etienne : Cyriac, Bastien, Zeineb, Laure, Salma, Afafe, Thierry, Vincent, Ozge et Meryem.

Pour terminer, j'adresse ma profonde reconnaissance à toutes celles et tous ceux que je n'ai pas cité ici et qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Mes plus grands remerciements vont à ma famille, qui devait commencer à se demander quand mes études prendraient fin. A mes chers parents Mme Malika Arfa et Mr Mohamed Azzougagh, qui ont été toujours là pour me consolider et m'encourager malgré la distance qui nous sépare. Ces remerciements vont également à ma sœur aînée Fati et mon petit frère Salah qui ont toujours su faire montrer un intérêt à mon sujet de recherche.

Finalement, je remercie tout particulièrement mes amis Zineb-Iris, Sara, Asmae, Nabil, Safae, Ikram, Alois et Manou qui font partie aujourd'hui de ma famille de cœur, dont la présence m'est indispensable. Coup de chapeau pour leur estime et leur confiance qu'ils ont su m'insuffler.

Sommaire

Liste des Publications.....	11
Liste des Figures.....	13
Liste des Tableaux.....	17
Abréviations.....	18
Introduction générale et objectifs de l'étude	21

Chapitre 1 : Revue de littérature

1. Introduction générale et objectifs de l'étude.....	21
1.1 Historique de l'impression 3D.....	24
1.2 Matières premières de la fabrication additive.....	26
1.3 Domaines applicatifs	29
1.4 Les opportunités offertes par cette technologie de rupture.....	37
1.5 Les challenges à relever en fabrication additive (notamment métallique)	38
2 Les technologies de fabrication additive.....	40
2.1 La photopolymérisation en cuve (stéréolithographie)	42
2.2 La projection de matériau	43
2.3 Projection de liant.....	44
2.4 Fusion laser sur lit de poudre.....	45
2.5 Extrusion de matière fondue.....	46
2.6 Le dépôt de matière sous énergie concentrée	47
2.7 La stratification de couche.....	48
3 Exposition professionnelle aux aérosols	49
3.1 Les aérosols et les contaminants.....	49
3.2 Les mécanismes de dépôt des (nano)particules aérosolisées.....	51
3.3 La toxicité par inhalation	53

3.4	Exemple des fumées de soudage	55
4	Nature des émissions et caractérisation de l'exposition aux aérosols en fonction du procédé de fabrication additive métallique	58
4.1	Danger potentiel des aérosols	58
4.2	Dangers et exposition aux émissions de fabrication additive	59
5	Problématiques d'hygiène et sécurité lors de la fabrication additive	63
5.1	Principaux risques des procédés de fabrication additive métallique	63
5.2	Mesures préventives de gestion des risques des procédés de fabrication additive métallique	66
6	Conclusion de l'étude bibliographique	69
7	Bibliographie.....	70

Chapitre 2 : Matériels & Méthodes

1	Introduction.....	76
2	Les techniques de mesure des aérosols en temps réel et intégré.....	76
2.1	Détection des particules aérosolisées en temps réel	76
2.1.1	NanoScan SMPS	76
2.1.2	Compteur optique de particules (OPS).....	77
2.1.3	Compteur de noyaux de condensation (CPC)	79
2.1.4	Testo DiSCmini.....	80
2.1.5	Lighthouse	81
2.1.6	Préleveur de nanoparticules (MPS).....	82
2.2	Détection des particules en temps intégré	83
2.2.1	Cassettes de prélèvement	83
2.2.2	Impacteur DLPI+.....	84
2.2.3	Cyclone d'échantillonnage.....	85
3	Analyse physico-chimique.....	86
3.1	Granulométrie Laser	86

3.2	Microscopie à électronique à balayage (MEB)	88
3.3	Microanalyse aux rayons X à dispersion d'énergie (EDX).....	89
3.4	Surface spécifique BET	90
3.5	Spectrométrie d'émission plasma (ICP).....	91
3.6	Gravimétrie	93
4	Tests toxicologiques.....	93
4.1	Macrophages alvéolaires	93
4.2	Réponses cellulaires étudiées	94
5	Machine Laser- Powder Bed Fusion (L-PBF)	96
5.1	Présentation du système de PROX 200	96
5.2	Description de la machine L-PBF	97
5.3	Etapes de préparation de la machine Pro X200.....	97
5.3.1	Initiation de la machine de fabrication additive	97
5.3.2	Lancement de fabrication	97
5.3.3	Déchargement de la machine	98
5.3.4	Arrêt de la machine	99
6	Les postes de travail et la stratégie de mesure adoptée.....	99
6.1	Points de mesure	99
6.2	Opérations réalisées autour de la machine L-PBF.....	101
7	Conclusion	104
8	Références.....	105

***Chapitre 3 : Exposition professionnelle pendant la fabrication additive
métallique : une étude de cas de la fusion laser sur lit de poudre
d'un alliage d'aluminium***

1	Introduction	107
2	Article publié numéro 1	109
3	Conclusions et discussion	125

***Chapitre 4 : Mesure des aérosols lors des phases transitoires avec instrument
de métrologie en temps réel appliqué à un processus de nettoyage
de la machine de fabrication additive L-PBF***

1	Introduction	126
2	Article publié numéro 2	128
3	Conclusions et discussion	139

***Chapitre 5 : Effet de la réutilisation de l'alliage Al 6061+Zr sur le changement
des propriétés physico-chimiques, mécaniques et toxicologiques***

1.	Introduction.....	141
2.	Matériaux & méthodes expérimentales.....	143
2.1	Matériaux.....	143
2.2	Méthodes de caractérisation	144
-	Caractérisation physico-chimique des poudres métalliques	137
-	Caractérisation toxicologique des poudres métalliques.....	139
-	Caractérisation des pièces imprimées.....	140
2.3.	Méthodologie de réutilisation des poudres et séquences d'impression des pièces ...	149

3.	Résultats & discussion	151
3.1	Modification des caractéristiques physico-chimiques de la poudre réutilisée	151
-	Morphologie et taille des particules.....	152
-	Lit de poudre métallique.....	155
-	Taux d'oxygène	157
-	Composition chimique (analyse ICP-AES) de la poudre	159
3.2	Effets sur les pièces imprimées	160
-	Densité.....	160
-	Rugosité.....	161
-	Propriétés mécaniques et thermiques	162
-	Composition chimique de la poudre utilisée (analyse ICP-AES).....	164
-	Effet sur la toxicité	165
4.	Conclusion	166
5.	Références bibliographiques	169
6.	Conclusion générale et perspectives	172

Publication 1 : Occupational exposure during metal additive manufacturing: a case study of laser powder bed fusion of aluminum alloy.

Mohamed Nour Azzougagh, Francois-Xavier Keller, Elodie Cabrol, Mehmet Cici & Jérémie Pourchez (2021) Occupational exposure during metal additive manufacturing: A case study of laser powder bed fusion of aluminum alloy, Journal of Occupational and Environmental Hygiene, 18:6, 223-236, DOI: [10.1080/15459624.2021.1909055](https://doi.org/10.1080/15459624.2021.1909055)

- Présentée dans le chapitre 3, page 109.

Publication 2 : Ultrafine aerosol transient phase measurement with real-time monitoring instrument applied to cleaning process of L-PBF machine.

Mohamed Nour Azzougagh, François-Xavier Keller, Elodie Cabrol, Mehmet Cici & Jérémie Pourchez. Ultrafine aerosol transient phase measurement with real-time monitoring instrument applied to cleaning process of L-PBF machine. Toxicol. Environ. Health Sci. (2021). <https://doi.org/10.1007/s13530-021-00117-2>

- Présentée dans le chapitre 4, page 128.

Liste de Figures

Chapitre 1

Figure 1 : Évolution des techniques de fabrication additive.....	24
Figure 2 : Les principaux matériaux par grande famille.....	27
Figure 3 : Répartition de l'utilisation des procédés de fabrication additive par secteur.....	29
Figure 4 : Solution de fabrication additive pour l'aérospatiale.....	30
Figure 5 : Utilisation de la fabrication additive dans l'aéronautique.....	32
Figure 6 : Dentures réalisées par impression 3D.....	31
Figure 7 : Modèle anatomique scanné et imprimé en 3D.....	32
Figure 8 : Exemple d'orthèses plantaires fabriquées sur mesure.....	33
Figure 9 : Application de l'imprimante 3D dans l'industrie automobile.....	34
Figure 10 : Impression en 3D de bijoux en or.....	35
Figure 11 : Figurine en chocolat réalisé avec une imprimante 3D.....	36
Figure 12 : Impression 3D des produits alimentaires.....	36
Figure 13 : Les technologies utilisées pour application industrielle et matériaux associés.....	41
Figure 14 : Principe de la photopolymérisation en cuve.....	42
Figure 15 : Principe de projection de la matière.....	44
Figure 16 : Principe de la technique de projection du liant.....	45
Figure 17 : Principe de la fusion sur lit de poudre.....	46
Figure 18 : Principe de l'extrusion des matériaux.....	47
Figure 19 : Principe de la technique de dépôt sous énergie concentrée.....	48
Figure 20 : Principe de la fabrication d'objets laminés.....	49
Figure 21 : Exemple d'aérosol naturel, nuage.....	56
Figure 22 : Les voies respiratoires et le dépôt de particules chez un sujet.....	56
Figure 23 : Soudeur utilisant une ventilation aspirante locale.....	56
Figure 24 : Les étapes du procédé d'impression 3D SLM.....	61
Figure 25 : Equipements de protection intérieurs en fabrication additive.....	68

Chapitre 2

Figure 1 : Schéma du principe de fonctionnement du NanoScan SMPS 3910.....	77
Figure 2 : Schéma du principe de fonctionnement de l'OPS 3330	78
Figure 3 : Schéma de principe d'un compteur de noyaux de condensation.....	79
Figure 4 : Compteur de particules de condensation (CPC 3007).....	79
Figure 5 : schéma du principe de fonctionnement d'un DiSCmini	80
Figure 6 : Testo DiSCmini portable.....	80
Figure 7 : Compteur de particules Lighthouse HH3016 IAQ.....	81
Figure 8 : Mini Particle Sampler.....	82
Figure 9 : Composants d'une cassette de prélèvement.....	84
Figure 10 : Impacteur en cascade.....	85
Figure 11 : Schéma de fonctionnement d'un cyclone.....	85
Figure 12 : Granulomètre Laser de type Malvern	88
Figure 13 : Microscope électronique à balayage.....	88
Figure 14 : Spectre EDX de la croûte minérale pour la crevette ventouse <i>Rimicaris exoculata</i> .	89
Figure 15 : Analyseur de surface spécifique BET	92
Figure 16 : Représentation schématique d'un montage ICP-MS	92
Figure 17 : Schéma structural des alvéoles pulmonaires	95
Figure 18 : Représentation schématique de l'apoptose	96
Figure 19 : Machine Pro X200.....	98
Figure 20 : Versement de la poudre dans le piston d'alimentation	98
Figure 21 : Lit de poudre correct.....	98
Figure 22 : Sens de balayage de la poudre non frittée	98
Figure 23 : Couplage lié à la machine en utilisant un flow splitter.....	100
Figure 24 : Diviseur de flux utilisé au niveau de la source	100
Figure 25 : Stratégie adoptée lors des campagnes de mesure à l'Addifab	101
Figure 26 : Opération du tamisage de la poudre métallique	102
Figure 27 : Modèle de tamiseuse RETSCH sieve shaker as 200	102
Figure 28 : Déballage del'enceinte de la machine de fabrication	103
Figure 29 : aspiration et nettoyage de la pièce fabriquée en 3D	104
Figure 30 : nettoyage du plateau de fabrication	104

Chapitre 3

Figure 1 : Instruments de mesure autour de la machine de fabrication additive	113
Figure 2 : Observation MEB de AlSi10Mg à P ₀	116
Figure 3 : Observation SEM de l'AlSi10Mg à P ₁	116
Figure 4 : Observation SEM de l'AlSi10Mg à P ₂	116
Figure 5 : Distribution granulométrique de la poudre d'AlSi10Mg à P ₀ , P ₁ et P ₂	117
Figure 6 : Changements du rapport élémentaire Al/Si (A), Si/Mg (B) et Al/Mg (C) de la poudre AlSi10Mg à P ₀ , P ₁ et P ₂	118
Figure 7 : Mesure au niveau de la source avec CPC dilué pendant la phase de fabrication.....	118
Figure 8 : Distribution de la taille de l'aérosol émis de la source et déterminée par DLPI+.....	119
Figure 9 : Evolution de la concentration en nombre de particules générées par la machine L-PBF, collectées par les instruments en temps réel	120
Figure 10 : Observations au MEB des particules collectées sur les filtres de la cassette	121

Chapitre 4

Figure 1 : Vue d'ensemble de l'installation de fabrication additive	133
Figure 2 : Installation de fabrication additive	133
Figure 3 : Stratégie de mesure des aérosols dans l'installation de fabrication additive	134
Figure 4 : Concentration en nombre de particules avant la phase de nettoyage	134
Figure 5 : Concentration en nombre de particules pendant la phase du nettoyage.....	135
Figure 6 : Concentration mesurée sur l'opérateur pendant la phase de nettoyage	135
Figure 7 : Concentration en nombre de particules après la phase de nettoyage	136
Figure 8 : Concentration des particules après amélioration de l'entrée d'air de l'installation de fabrication additive (sans ventilation)	136

Chapitre 5

Figure 1 : Conception des gourdes pour analyse du lit de poudre	145
Figure 2 : Méthode du dosage de la LDH par un test colorimétrique.....	146
Figure 3 : Méthode du dosage de la cytokine TNF- α par test ELISA	147
Figure 4 : Schéma du mécanisme de pollution pendant la L-PBF.....	150

Figure 5 : Séquences d'impression pendant l'étude de la réutilisation.....	150
Figure 6 : Impressions de lamelles.....	151
Figure 7 : Schéma de notre étude sur la réutilisation de poudre.....	151
Figure 8 : Évolution du diamètre équivalent pendant l'étude de la réutilisation.....	152
Figure 9 : Images EBM de poudre vierge, de poudre réutilisée 6 fois et de poudre résiduelle après tamisage	153
Figure 10 : Sphéricité et granulométrie de la poudre neuve, recyclée et résidu de tamisage	154
Figure 11 : Étude de l'évolution de la surface spécifique pendant la réutilisation.....	154
Figure 12 : Taille des particules sur lit de poudre.....	155
Figure 13 : Images des particules de poudre affectée thermiquement.....	156
Figure 14 : Densité du lit de poudre pendant le recyclage.....	156
Figure 15 : Teneur en oxygène de la poudre neuve, de la poudre	157
Figure 16 : (a) Images EBM de la poudre affectée; (b) Analyse MEB de l'oxygène..	158
Figure 17 : Images EBM de la poudre affectée et analyse MEB.....	158
Figure 18 : Perte de masse de la poudre vierge et de la poudre réutilisée	159
Figure 19 : Evolution de la composition chimique de la poudre pendant l'étude de la réutilisation de la poudre.....	160
Figure 20 : Pycnomètre et analyse d'images de l'évolution de la densité	161
Figure 21 : Evolution de la rugosité latérale des pièces après réutilisation	161
Figure 22 : Évolution de l'allongement à la rupture, à la résistance ultime à la traction, et à la limite d'élasticité conventionnelle $R_{p0.2}$	162
Figure 23 : Images MEB de la fracture de l'essai de traction	162
Figure 24 : Résultats du test de résilience après 6 réutilisations.....	163
Figure 25 : Résultats de la conductivité thermique lors de l'étude de la réutilisation.....	164
Figure 26 : Evolution de la composition chimique des pièces imprimées.....	165
Figure 27 : Histogramme Lactate Deshydrogénase (LDH)	165
Figure 28 : Histogramme de TNF (facteur de nécrose tumorale).....	166

Liste des Tableaux

Chapitre 1

Tableau 1 : Principaux polymères utilisés dans la fabrication additive 29

Tableau 2 : Principaux matériaux métalliques utilisés dans la fabrication additive 29

Tableau 3 : Les 7 familles de procédés et les matériaux associés 41

Chapitre 3

Tableau 1 : Résumé de la stratégie de mesure adoptée dans la campagne de mesure 114

Tableau 2 : Influence de la sonication ($t= 180$ sec) sur les trois poudres (P_0, P_1, P_2) en fonction de D_{50} ; granulométrie laser 117

Tableau 3 : Surface et diamètre BET de la poudre AlSi10Mg pour P_0, P_1 et P_2 117

Chapitre 4

Tableau 1 : Evolution de la concentration en nombre des particules en fonction des différentes phases 136

Liste des Abréviations

- AES** : Atomic Emission Spectroscopy « spectroscopie d'émission atomique »
- APSD** : Aerodynamic Particle Size Distribution « distribution de la taille aérodynamique des particules »
- ASA** : Acrylonitrile Styrene Acrylate « Acrylonitrile Styrène Acrylate »
- ATEX** : Atmosphere Explosive « Atmosphère Explosif »
- BET** : Brunauer–Emmett–Teller
- BJ** : Binder Jetting « Projection de liant »
- CLIP** : Continuous Liquid Interface Production « interface de production du liquide continue »
- COV** : Volatile organic compound « composés Organiques Volatils »
- CPC** : Condensation Particle Counter « compteur de particules de condensation »
- DLP** : Digital Light Processing « traitement numérique de la lumière »
- DLS** : Digital Light Synthesis « synthèse lumineuse numérique »
- DMLS** : Direct Metal Laser Sintering « frittage direct de métaux par laser »
- DPP** : Daylight Polymer Printing « impression polymère à la lumière du jour »
- EBM** : Electron-beam additive manufacturing « fabrication additive par faisceau d'électrons »
- EDX** : Energy-dispersive X-ray spectroscopy « spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie »
- EDXMA** : Energy Dispersive X-ray Micro Analysis « Microanalyse par rayons X à dispersion d'énergie »
- FDM** : Fused Deposition Modeling « modélisation par dépôt fondu »
- ICP** : Inductively coupled plasma « plasma à couplage inductif »
- ICP-MS** : Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

ISO : International Organization for Standardization « organisation internationale de normalisation »

LBA : Bronchoalveolar lavage « lavage broncho-alvéolaire »

LDSA : Lung Deposited Surface Area « surface du poumon déposée »

LOM : Laminated Object Manufacturing « fabrication d'objets laminés »

Lpm : Liter per minute (litre par minute)

L-PBF : Laser Powder Bed Fusion

MJ : Melting Jetting « Jet de fusion »

MJF : Multi Jet Fusion « fusion à jets multiples »

MPS : Mini Particle Sampler « mini-échantillonneur de particules »

NP : Nanoparticules « nanoparticules »

OES : Inductively Coupled plasma Optical emission spectrometry

OPS : Optical Particle Sizer « calibreur optique de particules »

Polyjet : Material Jetting in 3D printing « jet de matériau dans l'impression 3D »

PUF : Ultrafine particle « particule ultrafine »

SEM : Scanning electron microscope « microscope électronique à balayage »

SLA : Stereolithography « stéréolithographie »

SLM : Selective Laser Melting « fusion sélective par laser »

SLS : Selective Laser sintering « frittage sélectif au laser »

SSA : Specific surface « surface spécifique »

SMPS : Scanning Mobility Particles Sizer « analyseur mobile de taille des particules »

TSI : Manufacturer name « nom du fournisseur »

QAI : Quality Air Indoor « qualité de l'air intérieur »

#/cm³ : particle number per cubic centimeter « nombre de particule par centimètre cubique »

Introduction générale et objectifs de l'étude

❖ Contexte et problématique

Ce travail est la conséquence d'un besoin croissant de matériaux fabriqués de manière additive, et plus particulièrement d'alliages fondus sélectivement au laser. La fabrication additive est une technologie qui permet de fabriquer des objets en 3D couche par couche selon une conception assistée par ordinateur (CAO). Le SLM ou bien le L-PBF est une technique de fabrication additive qui utilise un laser à haute puissance pour faire fondre une partie de la poudre métallique et produire des objets en 3D. Cette technique est encore en phase de développement et présente encore de nombreuses limites, notamment la disponibilité et le prix des poudres, le choix limité de matériaux, les questions sanitaires et les problèmes de réutilisation des poudres. Une question très importante est l'exposition aux aérosols générés par la machine de fabrication additive qui n'est toujours pas claire et n'a pas été entièrement exploitée. Ce verrou représente le point d'intérêt dans cette étude de doctorat.

❖ Introduction générale

Les procédés de fabrication additive sont de plus en plus présents dans la société. Si le grand public les connaît depuis une dizaine d'années sous la forme d'imprimantes 3D à vocations principalement ludiques et récréatives, les mondes industriel et scientifique les côtoient depuis près de trente ans. Au cours des dernières décennies, les développements de ces moyens et l'apparition de nouvelles technologies ont permis leur essor au sein du monde industriel. Cet essor suscite de nombreuses interrogations, notamment celle de l'évolution de la fabrication industrielle de masse vers une production plus décentralisée et plus personnalisée. Il met également en lumière des problématiques très actuelles, que ce soit celle des performances des procédés, de leur impact énergétique et environnemental ou celle de leur bonne utilisation par les concepteurs. Ces questions sont particulièrement importantes pour les procédés de fabrication additive qui permettent de réaliser des pièces en alliages métalliques, compte tenu des fortes attentes des secteurs médicaux, aéronautiques et automobiles.

La présente étude, réalisée dans le cadre de ce travail de thèse en collaboration entre l'Ecole des Mines de Saint-Etienne (EMSE), l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Saint-Etienne (ENISE) et l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), se compose de cinq chapitres.

Le premier chapitre présente un état de l'art des différentes technologies de la fabrication additive, avec un focus sur les procédés de fabrication additive métallique. Nous verrons ensuite les applications industrielles actuelles et les méthodes de conception qui sont utilisées pour tirer parti de ces technologies. Nous concluons sur les risques liés à l'exposition aux procédés de fabrication additive métallique.

Dans le deuxième chapitre, nous expliquerons les méthodes et matériels utilisés pour mener cette étude. En particulier, nous détaillerons les instruments de métrologie en temps réel et intégré qui ont été utilisés pour quantifier les émissions particulières. Enfin nous décrirons les techniques d'analyses que nous avons adoptées pour obtenir les résultats.

Le chapitre 3, concerne la caractérisation des émissions générées au cours de la fabrication additive métallique. Il s'agit d'une étude de cas en travaillant avec des poudres métalliques d'alliage d'aluminium (AlSi10Mg), neuves et réutilisées. L'objectif est ici de mettre l'accent sur la caractérisation de l'exposition professionnelle aux aérosols au cours de la fabrication additive de métaux de type fusion laser sur lit de poudre. Les aérosols de bruit de fond avant la fabrication, le tamisage de la poudre, le chargement de la machine, la fabrication, le déchargement de la machine, le déballage de la poudre et le nettoyage de la machine sont les différentes phases de travail qui ont été analysées durant plusieurs cycles de fabrication successifs. Les mesures ont été effectuées en suivant une stratégie de mesurage simultanément à la source, au niveau du champ proche et sur l'opérateur. Des dispositifs de mesure des aérosols et des techniques physico-chimiques ont été utilisés pour déterminer le nombre de particules ou leur concentration massique, la distribution de la taille des particules, ainsi que la morphologie et les compositions chimiques des particules inhalables.

Le chapitre 4 aborde différents problèmes liés à la ventilation et à la concentration d'aérosols présents dans le local de fabrication additive métallique utilisant la même machine de fabrication additive de type fusion laser à lit de poudre (L-PBF) étudié au chapitre 3. La surveillance de la qualité de l'air nécessite de quantifier les émissions potentiellement générées dans les différentes zones et pendant les différentes phases du procédé L-PBF. Un protocole pratique d'évaluation de la qualité de l'air intérieur (QAI) est proposé dans ce chapitre en s'interrogeant sur le type d'émissions à mesurer et sur la manière de les mesurer. La concentration en nombre de particules d'aérosol a ainsi été évaluée dans la pièce où se trouve la machine L-PBF : (i) avant la phase de nettoyage, (ii) pendant la phase de nettoyage, et (iii) après la phase de nettoyage. L'objectif est donc dans ce chapitre d'examiner si la ventilation locale joue un rôle dans

la remise en suspension des particules à partir des surfaces. Cette étude permet également d'étudier la pertinence de la nécessité de porter des équipements de protection individuelle pendant certaines opérations de maintenance et de nettoyage de la salle comprenant la machine L-PBF.

Pour finir, le chapitre 5 traite de la question de la réutilisation des poudres métalliques lors du procédé L-PBF. En particulier nous nous intéressons aux questions scientifiques concernant principalement l'impact de la modification des propriétés physico-chimiques des poudres sur (i) les propriétés mécaniques des pièces et (ii) l'activité biologique in vitro. L'enjeu est alors de déterminer le nombre de réutilisation "acceptable" en tenant compte des modifications des propriétés physico-chimiques des poudres métalliques à la fois sur les propriétés mécaniques mais aussi toxicologiques. Pour répondre à cette question, nous avons mené une étude pluridisciplinaire et collaborative avec un autre doctorant qui a permis de caractériser : les modifications des propriétés physico-chimiques des poudres lors du recyclage, les modifications des propriétés mécaniques des pièces réalisées à partir de poudres ayant subies différents cycles de réutilisation, et enfin les modifications des propriétés toxicologiques de poudres ayant subies différents cycles de réutilisation.

Chapitre 1 : Revue de littérature

1. Introduction

1.1 Historique de l'impression 3D

Les premiers concepts de fabrication additive remontent à François Willeme, qui avait développé en 1859 une méthode appelée « sculpture photographique ». Cette technologie permettait de capturer des modèles 3D de sujets humains à l'aide de 24 caméras placées à différents angles (Imprimantes 3D, 2020). Ce n'est toutefois qu'au début des années 1980 que la technologie d'impression 3D a vraiment commencé à démarrer. Le Dr Hideo Kodama de l'Institut municipal de recherche industrielle (Nagoya, Japan) a été le premier à inventer un procédé de prototypage rapide de photopolymères couche par couche. Cependant, sa méthode n'a pas été commercialisée et l'américain Charles Hull est devenu le premier à obtenir avec succès un brevet pour son appareil de stéréolithographie en inventant d'ailleurs le terme « stéréolithographie ». Des dizaines d'autres techniques ont ensuite été inventées sous le vocable commun d'impression 3D comme l'illustre la figure 1.

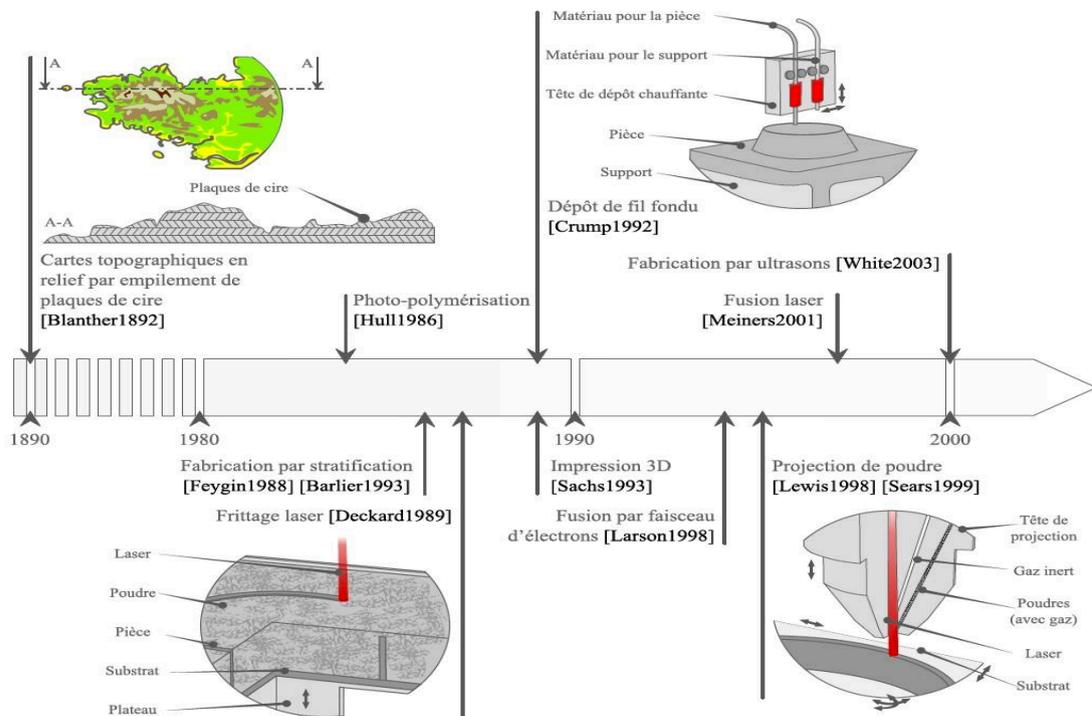


Figure 1 : Évolution des techniques de fabrication additive (Source : Muller, 2013)

L'impression 3D est ainsi devenue une technologie de fabrication relativement populaire, utilisée pour créer des objets à partir de conceptions numériques, en superposant différentes couches de matière pour construire un objet 3D. Pour répondre simplement à la question « Pourquoi l'appelle-t-on fabrication additive ? », c'est parce que le processus de fabrication ajoute de la matière pour construire l'objet, au lieu d'enlever de la matière à un bloc de matière première (correspondant au concept de fabrication soustractive qui consiste à retirer des parties d'un bloc de matière afin de créer la forme souhaitée). Les deux termes impression 3D et fabrication additive sont ainsi synonymes. L'impression 3D est plutôt une appellation employée pour les applications grand public. En revanche, le terme de fabrication additive est plus utilisé par les professionnels, industriels et scientifiques.

Il existe sept principaux types de technologies de fabrication additive (ISO/ASTM 52900, 2021), à savoir : la photopolymérisation en cuve, l'extrusion de matériau, la projection de matériau, la projection de liant, la fusion sur lit de poudre, le dépôt de matière sous énergie concentrée et la stratification de couches. Les principaux avantages de la fabrication additive (par rapport à la fabrication soustractive traditionnelle) sont : une économie sur la quantité de matière première, un gain énergétique, un prototypage rapide autorisant la réalisation de formes géométriques complexes, et enfin l'opportunité de fabriquer des petites séries (de manière peu onéreuse avec allègement de structures), etc.

Toutefois, la fabrication additive présente également de nombreuses contraintes. Deux des principales limites de cette technologie, par rapport à la fabrication soustractive traditionnelle, sont sans doute la durée importante de fabrication ainsi que la dimension des objets qu'il est possible de fabriquer. En effet, les dimensions des pièces réalisables sont limitées par la dimension de la chambre de fabrication, et la quantité de matériau disponible pour la fabrication. De plus, les matériaux qui peuvent être utilisés pour la fabrication additive joueront également un rôle important dans l'utilisation du procédé en engendrant potentiellement des contraintes spécifiques. Ainsi, pour la fabrication additive métallique, la fabrication est généralement effectuée sous vide ou sous atmosphère inerte, afin d'éviter l'oxydation pendant le processus de frittage ou de fusion. Par ailleurs, une épaisseur minimale des parois des pièces construites doit être respectée, avec la présence d'un support nécessaire dans le processus de fabrication additive. Ce support est communément appelé « plateau de construction ». Il s'agit d'une plaque élaborée avec un matériau correspondant au matériau de la pièce à construire. Par exemple, le plateau de construction pour la fabrication de pièces en alliage d'aluminium doit être réalisé en alliage

d'aluminium. La raison en est la compatibilité des deux matériaux à l'interface, qui conduira d'une part à une meilleure liaison entre les pièces construites par impression 3D et le plateau de construction, d'autre part à minimiser les problèmes de dilution (effet causé par une refusion successive des interfaces qui marquent la séparation entre deux dépôts de nature différente). Cette plaque a en fait un double rôle. Le premier rôle est de maintenir la pièce en position fixe et de permettre une construction précise d'une couche sur l'autre. Le second rôle est d'évacuer la chaleur de la pièce construite. Enfin, le procédé de fabrication additive peut également générer des contraintes résiduelles dans les pièces construites (*e.g.* lorsque la fusion et la solidification du matériau se font dans un petit volume durant un laps de temps très court (Nagahanumaiyah & Ravi, 2014)). Si les contraintes résiduelles dépassent la limite de la contrainte de traction du matériau, des microfissures peuvent apparaître. Pour que la pièce ne se déforme pas, une bonne liaison entre la pièce et le plateau de construction est obligatoire. Dans certains cas, les contraintes résiduelles peuvent être réduites, voire éliminées, grâce à un traitement thermique ou à un pressage isostatique à chaud. Pour éviter le détachement des pièces du plateau, l'interface de support entre la pièce et le plateau doit être suffisamment solide. De fortes contraintes résiduelles peuvent induire des fissures sur la structure de support.

Compte tenu de tout ce qui a été présenté jusqu'à présent, et malgré toutes les limites que nous venons de décrire, il semble que la fabrication additive soit une technologie possédant un énorme potentiel, en se positionnant comme une technique très complémentaire par rapport à la fabrication soustractive traditionnelle. La production en couches permet de réaliser des objets de formes complexes, même si un usinage post-fabrication semble toujours nécessaire notamment au regard d'une qualité de la surface souvent perfectible.

1.2 Matières premières de la fabrication additive

La fabrication additive permet d'utiliser une diversité très importante de matériaux qui peuvent être classifiés en 5 grandes familles : les métaux, les polymères, les composites, les céramiques, et les matières organiques. Toutefois, les deux principaux marchés concernent la fabrication additive utilisent les polymères et les métaux (Figure 2).

Les principaux polymères utilisés en fabrication additive sont :

- L'ABS (acrylonitrile butadiène styrène), qui est un matériau très utilisé pour sa résistance aux choc, sa flexibilité, son usinabilité et également pour son prix. Sa gamme est disponible selon trois catégories : ABSi (type d'ABS avec haute résistance

aux chocs), ABS-M30 (25 à 75 % plus résistant que le matériau ABS standard), et ABS-ESD7 (matériau dissipatif, durable et électrostatique).

- Le PLA (acide polylactique), qui est un thermoplastique créé à partir de la transformation de produits végétaux comme le maïs, les pommes de terre ou les betteraves à sucre.
- Le PC (polycarbonate), qui est un polymère connu pour sa durabilité et sa stabilité lors de l'impression des pièces solides.

Dans la fabrication additive, nous pouvons rencontrer également des matériaux comme le polyphénylsulfone (PPSU), qui est un thermoplastique possédant les résistances thermique et chimique les plus élevées de tous les matériaux de la technologie d'extrusion. Le PA (polyamide), le polymère le plus couramment utilisé dans de nombreuses technologies. Le TPU (polyuréthane thermoplastique) est le polymère le plus compétitif (offre ténacité, résistance et élasticité). Finalement, nous pouvons utiliser des matériaux support solubles comme le PVA (alcool polyvinylique) ou caoutchouteux comme le SOFT PLA (acide polylactique). Les polymères peuvent se trouver sous forme de résines, de filaments (bobines) ou de poudres. Les polymères constituent les matériaux dont l'impression 3D est la plus fréquente au niveau du grand public. Ces principaux matériaux sont expliqués dans le Tableau 1 ci-dessous.

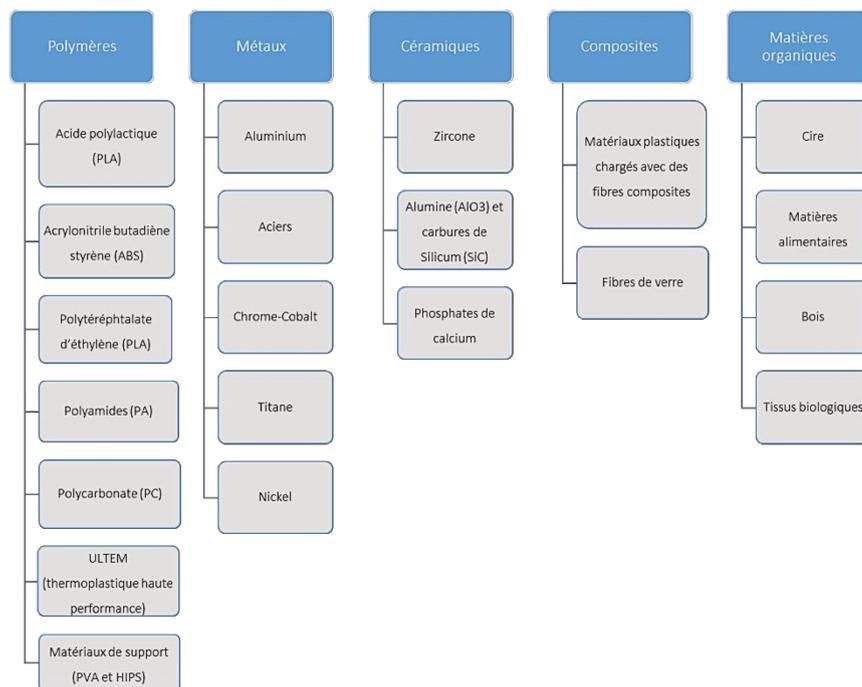


Figure 2 : Les principaux matériaux par grande famille (source : D & Consultants, 2016)

Tableau 1 : Description des principaux polymères utilisés dans la fabrication additive (source : madeeli, 2017)

Principaux matériaux	Propriétés	Température de fusion	Etat
ABS (acrylonitrile butadiène styrène)	+ Résistance à l'eau et à la chaleur + Bon état de surface - Plateau chauffant nécessaire pour éviter qu'il ne se rétracte en refroidissant	Entre 200° C et 250°C	Bobines de filament Polymères Liquides
PET (téréphtalate d'éthylène)	+ Robustesse et flexibilité + Pas besoin d'un plateau chauffant	De l'ordre de 220°C	Bobines de filament
PA (polyamide)	+ Résistance et élasticité + Pas besoin d'un plateau chauffant + Compatibilité avec un contact alimentaire	Entre 235°C et 260°C	Bobines de filament
PC (polycarbonate)	+ Résistance à la chaleur + Grande résistance à la traction et à la flexion - Sensible aux UV et à l'eau	Entre 260°C et 290°C	Bobines de filament Poudres
ULTEM (polyetherimide)	+ Ignifuge + Légèreté + Hautes performances mécaniques	De l'ordre de 220°C	Bobines de filament Poudres
Résine	+ Solidité + Impressions très détaillées, sur des formes complexes + Bon état de surface	343°C max	Liquides

Les métaux utilisables en fabrication additive sont de plus en plus nombreux. Nous pouvons citer par exemple : les aciers (à outils comme H13 et inoxydables comme 316L), le titane sous forme pur ou allié (*e.g.* TA6V), les alliages d'aluminium (*e.g.* AlSi10Mg), les alliages base nickel (*e.g.* Inconel 625 ou 718), les alliages cobalt-chrome (*e.g.* Co28Cr6Mo), les alliages base cuivre, les différents métaux précieux (*e.g.* or, argent, platine, palladium) et enfin les métaux réfractaires (*e.g.* tantale, tungstène) (voir Tableau 2).

Les alliages métalliques les plus intéressants pour les technologies de fabrication additive peuvent également être développés de manière spécifique. Les aciers et les superalliages à base de nickel sont les catégories les plus avancées en termes de fabrication additive, notamment par une fréquence d'utilisation importante en ce qui concerne les aciers, et par un gain de mise en œuvre par rapport aux superalliages à base de nickel qui sont plus difficiles à utiliser avec des procédés conventionnels (en particulier par usinage). Les alliages d'aluminium, malgré leur moindre coût et leur moindre soudabilité, représentent également un potentiel important en fabrication additive, notamment pour la fabrication de pièces aéronautiques de petites dimensions de géométrie complexes, et donc non facilement réalisables par les procédés de fabrication soustractive. Dans les machines de fabrication additive, les alliages métalliques sont principalement utilisés sous forme de poudre ou de fil. Les matériaux en poudre sont

généralement fabriqués par atomisation au gaz ou à l'eau. Ce type de procédé de production de poudre est coûteux et ne permet d'obtenir qu'une fraction limitée de poudre utilisable.

Tableau 2 : Principaux matériaux métalliques utilisés dans la fabrication additive (source : madeeli, 2017)

Principaux matériaux	Propriétés	Exemples d'alliages	Applications principales
Alliage d'aluminium	- Résistant - Léger	AISI10Mg associe l'aluminium au silicium et au magnésium	Pièces de structure dans l'industrie aérospatiale ou dans les moteurs pour l'automobile car combine de bonnes propriétés thermiques et une faible densité
Aciers	- Bonnes propriétés mécaniques	Maraging Steel MS1 (développé par la société EOS) : alliage très résistant et utilisé dans l'outillage Acier inoxydable (Inox)	Dans l'aérospatial pour le prototypage rapide des pièces solides et hautement résistantes
Cobalt-chrome	- Solide - Résistance à l'usure - Résistance à la chaleur - Aspect de surface lisse et brillant	Co28Cr6Mo	Dans le secteur médical pour la fabrication de prothèses ou de couronnes dentaires Fabrication de turbines
Alliage de titane	- Solide - Léger - Résistance à la corrosion - Résistance à haute température	Ti6Al4V alliage très couramment utilisé notamment en aéronautique	Dans la santé pour la fabrication de prothèse Dans l'aérospatial pour des pièces complexes et/ou multifonctions

1.3 Domaines applicatifs

Aujourd'hui, les procédés de la fabrication additive sont essentiels pour l'industrie 4.0. De nombreux pays européens particulièrement la France, sont bien positionnés dans les secteurs les plus utilisateurs de cette technologie. (Figure 3)

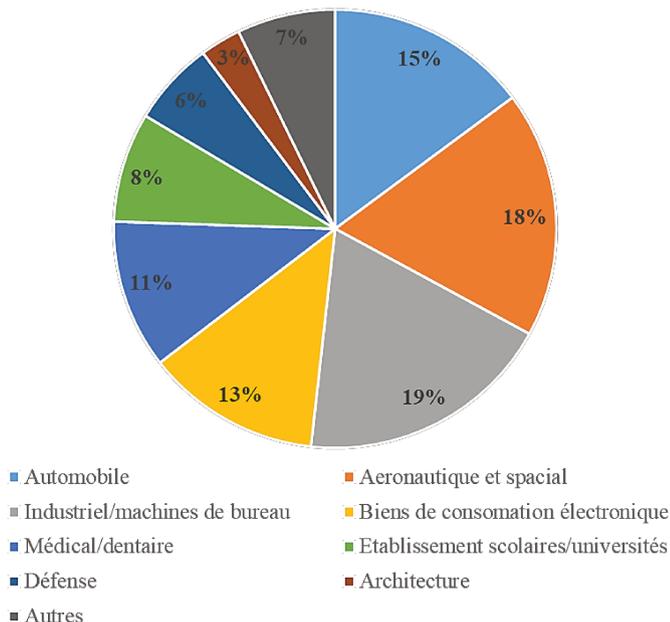


Figure 3 : Répartition relative de l'utilisation des procédés de fabrication additive par secteur (source Wöhler Associates Inc., 2017)

Applications aéronautiques

La fabrication additive est beaucoup utilisée dans le secteur du transport. En particulier, l'un des plus grands potentiels d'application de la fabrication additive se trouve peut-être dans l'industrie aéronautique. La fabrication additive permet justement de répondre, au moins partiellement, à ce type de cahier des charges sur la fabrication de structures métalliques complexes avec un haut niveau de performance. Par exemple, pour le développement et la fabrication des aubes de turbine, la technologie de fabrication additive métallique a commencé à être irremplaçable en raison de la fabrication de ce type de pièces complexes et à fortes valeurs ajoutées. En effet, cette technologie offre de nombreux avantages à cette industrie. Traditionnellement, les conceptions optimisées pour la topologie sont rarement réalisables en raison de formes complexes. Les ingénieurs imaginaient les géométries dans le respect des possibilités et des limites des procédés conventionnels mis en œuvre (fraisage, fonderie, forgeage, tournage, soudage, etc...). L'industrie aéronautique a déjà réussi à fabriquer de manière additive certaines pièces aérospatiales avec des géométries complexes (Figure 4 et 5), faites de matériaux tels que le TA6V et l'Inconel 718, qui sont traditionnellement difficiles à façonner sans compromettre leurs propriétés excellentes (et souhaitées).



Figure 4 : Solution de fabrication additive pour l'aérospatiale (source : voestalpine Additive Manufacturing)



Figure 5 : Utilisation de la fabrication additive dans l'aéronautique (3D natives, 2018)

Applications médicales

La fabrication additive pour les dispositifs médicaux continue de prendre de l'ampleur.

Dentisterie :

Le plus grand marché pour la fabrication additive en médecine à l'heure actuelle est la dentisterie (et l'orthodontie associée), telles que les ponts, les couronnes, les appareils orthodontiques et les prothèses dentaires (Figure 6). Actuellement, la dentisterie numérique est une industrie de 2,5 milliards de dollars au niveau mondial et cela devrait plus que doubler dans quelques années (Finances Biotech, 2017).



Figure 6 : Dentures réalisées par impression 3D (Biotech Finances, 2017)

La dentisterie numérique est un processus qui commence généralement par un modèle ou une impression numérisable qui est ensuite converti en données numériques 3D. De nombreux appareils dentaires imprimés en 3D sont facilement personnalisés pour un ajustement précis tout en étant également imprimables sur une variété de substrats, des polymères flexibles au titane rigide (Williams, 2019).

Modèles anatomiques :

Le corps humain est complexe et chacun est unique. Par conséquent, lorsque les médecins doivent envisager des traitements personnalisés, il est extrêmement utile de voir un modèle précis du sujet en question, qu'il s'agisse d'un os, d'un organe, d'une tumeur ou d'un membre. De grands progrès ont été réalisés dans la technologie d'imagerie médicale, y compris la numérisation 3D couleur de haute précision jusqu'au niveau vasculaire. Les ingénieurs biomédicaux peuvent utiliser des imprimantes 3D pour créer des modèles réalistes à analyser, à partir desquels les médecins peuvent ensuite concevoir des stratégies chirurgicales telles que l'endroit où faire des incisions. En outre, les modèles assemblés à partir de plusieurs pièces peuvent être démontés pour révéler des structures à l'intérieur qui auraient autrement pu être cachées à la vue d'un chirurgien (Figure 7).

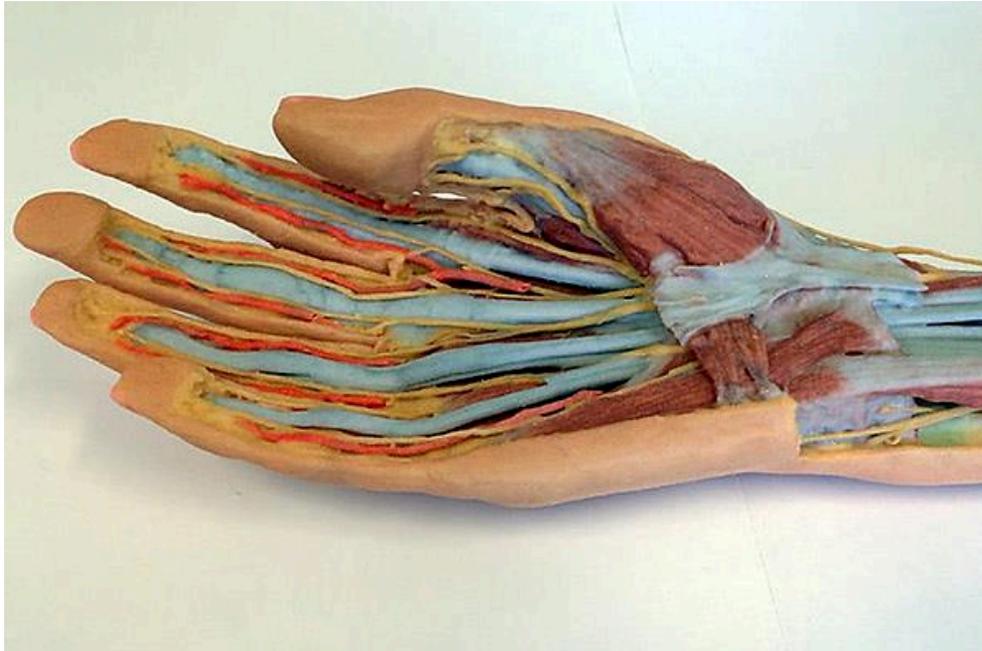


Figure 7 : Modèle anatomique scanné et imprimé en 3D (source : STAR RAPID)

Outils médicaux et chirurgicaux :

Il s'agit d'une vaste catégorie d'équipements auxiliaires qui seraient coûteux et longs à développer en plus petits volumes. Il comprend des pinces ou des poignées conçues pour l'anatomie d'un patient individuel, éventuellement pour faciliter les examens, les traitements ou les interventions chirurgicales.

Prothèses et orthèses :

La technologie de fabrication additive a contribué à élargir les options pour les patients en matière de prothèses et d'orthèses en termes d'ajustement, de fonction et d'esthétique (Figure 8). Une prothèse peut être un remplacement d'une partie du corps, soit à l'intérieur (*e.g.* l'articulation de la hanche) soit à l'extérieur (*e.g.* un membre manquant).



*Figure 8 : Exemple d'orthèses plantaires fabriquées sur mesure
(source : Chen, 2016)*

Surveillance de la santé et transport de médicaments

Un autre avantage de la fabrication additive pour les dispositifs médicaux est la possibilité de fabriquer des pièces complexes qui fonctionnent à l'intérieur du corps pour administrer des médicaments ou surveiller la santé d'un patient.

Applications automobiles

Les utilisations les plus courantes de la fabrication additive dans l'industrie automobile restent le prototypage, l'outillage, les gabarits et les montages. Cependant, les deux dernières décennies ont permis de grands progrès, et la fabrication additive dans l'automobile s'étend au-delà de ces applications. Parmi les constructeurs automobiles de premier plan utilisant la fabrication additive, il y a par exemple Ford Motor Company, qui a investi 45 millions de dollars dans son centre de fabrication avancé. Ce centre est dédié au développement de la transformation numérique et à l'intégration de la fabrication additive et d'autres technologies de l'industrie 4.0 à leurs lignes de production. Ensuite, il y a BMW qui a utilisé une imprimante 3D métal pour imprimer des étriers de frein, en conservant le concept de design élégant. Après, il y a Volkswagen qui a utilisé principalement la technologie de fabrication additive pour des applications telles que l'outillage, le montage et le prototypage. La quasi-totalité de sa production d'outillage a été basculée et repose aujourd'hui sur la fabrication additive, ce qui a permis à

l'entreprise d'économiser des centaines de milliers de dollars chaque année. L'automobile est le secteur applicatif à la croissance la plus rapide utilisant la fabrication additive. Son application de la technologie de fabrication additive représente environ 16 % de l'ensemble du secteur. Néanmoins, il s'agit de l'un des marchés les plus avancés où de nombreuses applications sont déjà utilisées et la concurrence entre les constructeurs automobiles est très marquée (Valdivieso, 2021). Aujourd'hui, la plupart des constructeurs automobiles investissent des efforts importants pour quantifier le potentiel de la fabrication additive sur la production future. A cet instar, la Figure 9 ci-dessous montre que l'entreprise BMW utilise actuellement la fabrication additive métallique pour l'assemblage et l'essai des pièces d'automobiles. La fabrication additive a bien pris une importance croissante en tant que méthode de fabrication alternative, pour les composants fabriqués en petits nombres aussi.



Figure 9 : Application de l'imprimante 3D dans l'industrie automobile (Source : BMW Group)

Joallerie

Nous avons déjà évoqué le fait que l'une des principales limites de la fabrication additive (par rapport à la fabrication soustractive traditionnelle) est sans doute la dimension maximale des objets qu'il est possible de fabriquer. Néanmoins cet inconvénient peut aussi se révéler un avantage. En effet, il peut être préférable que la dimension du volume de la construction soit faible, pour la production de pièces à petite échelle (en raison du coût plus faible et de la vitesse de production plus élevée). Nous pouvons citer l'exemple de la production de bijoux en or, car l'or est un matériau très onéreux (prix de 51 000 € au kg) et les bijoux sont des pièces plutôt petites (Figure 10). Dans ce cas précis de la joaillerie, les machines à grand volume de

construction ne sont pas adaptées pour deux raisons. La première raison est la quantité de matériau qui serait nécessaire pour la production de la pièce qui a un petit volume. La seconde est que la durée de production peut être assez longue. Un compromis pourrait être la technologie de fabrication additive utilisant la projection de poudre ou l'alimentation en fil, permettant de réaliser des pièces uniques et personnalisées (même si que le rendement n'est pas de 100% non plus avec les procédés de projection de poudre).



Figure 10 : Impression en 3D de bijoux en or (source : A3DM additive manufacturing)

Prototypage

Dans le cadre de la démarche d'innovation, certaines entreprises ont acheté des machines de fabrication additive pour faire des prototypes avant de commencer l'industrialisation à grand échelle. Le prototypage rapide permet de créer plus rapidement des prototypes plus réalistes et d'y apporter instantanément des modifications, ce qui améliore le processus d'essais et d'erreurs. Une preuve de concept doit être simple, et être tout juste capable d'imiter le fonctionnement du produit. Par exemple, la Figure 11 ci-dessous représente la preuve de concept d'un socle de charge et qui se résume à un boîtier fabriqué en 3D, relié à un câble de charge USB standard.



*Figure 11 : Socle de charge réalisé avec une imprimante 3D
(Source : Formlabs)*

Applications culinaire

Aujourd'hui, plusieurs entreprises (start-ups et quelques leaders de machines de fabrication additive) se sont lancées sur le marché d'imprimantes 3D, en s'orientant vers l'impression des matières alimentaires (Figures 12) tout en visant les particuliers ainsi que les professionnels (restaurateurs, artisans...etc). Parmi ces fabricants, on peut citer 3D Systems (fabricant américain), Structur 3D (fabricant canadien), StoreBound (fabricant norvégien) et XYZ Printing (fabricant chinois). Ainsi l'entreprise Poult (fabricant de Montauban de tartelettes, fourrés, etc.) a pu acquérir une imprimante 3D, reposant sur la même technologie que celle du procédé dit FDM. Le but était de pouvoir gagner du temps en créant des prototypes rapides (Figure 11).



Figure 12 : Impression 3D des produits alimentaires (Source : Veolia Planet)

1.4 Opportunités offertes par cette technologie de rupture

La plupart des avantages de la fabrication additive sont génériques et s'appliquent à de nombreux matériaux et types de procédé : géométrie complexe et personnalisées, allègement de pièces (réalisation d'évidements), réduction du nombre d'assemblage et donc réduction du nombre de pièces pour assurer une même fonction, ajout de fonctions nouvelles.

Liberté de conception

La modélisation en Conception Assistée par Ordinateur (CAO) en 3D, combinée à la fabrication additive, offre une vaste gamme d'opportunités aux concepteurs. En effet, elle permet de créer des géométries très complexes qu'il serait difficile (ou impossible) de faire sans l'apport de la fabrication additive. Donc, en raison de sa flexibilité inhérente, la fabrication additive présente de nombreuses possibilités en termes de personnalisation des produits.

Pièce monobloc

Avec la fabrication additive, il est devenu possible de remplacer un sous-ensemble composé de plusieurs pièces par un corps monobloc assurant les mêmes fonctions. À résistance égale, la pièce monobloc pourra être plus légère qu'un assemblage, ce qui représente un atout appréciable dans des secteurs comme l'aéronautique.

Intégration de fonctions

La capacité à profiter d'une optimisation topologique adaptée à l'intégration de fonctions intelligentes permet en particulier un meilleur suivi des pièces en fonctionnement et au cours de leur cycle de vie. Cette possibilité d'intégration de fonctions contribue ainsi, par exemple, aux opérations de maintenance prédictive dans une approche d'éco-innovation. Il est également possible d'introduire des canaux internes pour le refroidissement, dans le but de garantir la valeur ajoutée de la pièce à produire, d'améliorer la fiabilité et de faciliter la conception.

Réutilisation de la matière

La matière utilisée peut être réutilisable plusieurs fois après refroidissement (cela peut dépendre aussi des matériaux, des conditions d'utilisation, les procédures variables selon les producteurs), ce qui représente un enjeu pour les matériaux, surtout ceux dont le prix est élevé,

sans oublier le volet environnemental et l'approvisionnement. C'est une valorisation de la matière première, vu qu'il y a peu de pertes.

Gain de masse

La conception de la pièce est un facteur important à optimiser. En tenant compte des limites de fabrication, toute matière déposée a besoin de support pour ne pas s'affaisser. La fabrication additive peut permettre ainsi un gain de masse qui peut atteindre jusqu'à 70%, ce qui est intéressant surtout pour le secteur des transports, vu que cela permet d'économiser beaucoup d'énergie, et en d'autres termes de diminuer l'impact environnemental. Les points cités précédemment représentent des avantages clés, permettant de diminuer le ratio « Buy-to-Fly » (ratio mesurant le rapport entre la masse de matière mise en œuvre pour réaliser une pièce et la masse qui vole effectivement) dans le secteur aéronautique et de gagner en compétitivité dans de nombreux secteurs.

1.5 Challenges à relever en fabrication additive (notamment métallique)

Le principal inconvénient de la fabrication additive est la lenteur du procédé qui peut la rendre inadaptée à la production en grande série dans l'état actuel de certaines technologies. Les temps de cycle des procédés conventionnels de fabrication soustractive se mesurent en minutes (voire en secondes), et en heures pour la fabrication additive. Dans le cas spécifique de la fabrication additive métallique, un autre inconvénient majeur est qu'une partie importante du coût final de la pièce réalisée est liée à la post-fabrication et au contrôle (sans oublier la poudre ou le fil). Enfin certains obstacles doivent également être levés dans certaines situations : absence de poudre métalliques résiduelle dans les formes internes (ou impossibilité de vider une cavité fermée) (Kety, 2019), ou pour certain secteur applicatif (pièces hydrauliques, secteur médical) il ne faut pouvoir garantir que les particules ne peuvent se détacher. Aujourd'hui, la fabrication additive présente de nouveaux défis et de manière schématique, nous pouvons relever 4 challenges majeurs :

- Un verrou scientifique et technologique
- Un verrou réglementaire et de normalisation
- Un verrou économique
- Un verrou sanitaire

Verrou scientifique/technologique

Il s'agit d'une meilleure compréhension des phénomènes se déroulant lors de la fabrication additive. Nous pouvons citer par exemple une meilleure compréhension des interactions matériau/laser dans le cas de la fabrication additive métallique de type L-PBF (selective laser melting). Ce type d'étude doit être réalisé en vue d'une optimisation des conditions opératoires du procédé de fabrication additive. Certains procédés de fabrication additive peuvent faire intervenir des densités de puissance très élevées ($>> \text{MW/cm}^2$) sur les poudres statiques ou projetées, susceptibles de générer différentes sources d'instabilité lors de la fusion de matière, qui sont à l'origine de défauts dans les pièces solidifiées. La complexité des pièces réalisées par la fabrication additive rend l'accès à certaines zones compliquées notamment au niveau des cavités. D'où l'importance de comprendre l'origine physique des problèmes rencontrés afin d'y apporter des solutions concrètes. Enfin, un autre sujet concerne l'optimisation du procédé de fabrication additive aux contraintes industrielles (la contrainte de ne pouvoir utiliser que des matériaux dédiés à un type de machines, le progrès à réaliser en termes de rugosité et parfois d'étanchéité des pièces).

Verrou réglementaire et de normalisation

L'un des instruments clés pour l'application étendue des nouvelles technologies est lié à l'adoption extensive de normes et de règles de certification largement acceptées. En effet, les normes sont importantes car elles fournissent des exigences, des spécifications, des lignes directrices qui peuvent faciliter le transfert de technologie et contribuent à assurer la sécurité des produits, ce qui affecte la vie quotidienne des citoyens. L'utilisation des technologies de fabrication additive est amenée à croître, nécessitant des travaux réglementaires de normalisation. De nombreux organismes nationaux ou européens de normalisation couvrent le secteur de la fabrication additive comme l'AFNOR en France avec le comité UNM 920 Fabrication additive, le VDI en Allemagne avec la GPL Commission sur la production et la logistique, l'AENOR en Espagne avec le comité AEN / CTN 116, le SIS en Suède avec le comité SIS / TK 563 et le BSI au Royaume-Uni avec le comité AMT / 8.

Verrou économique

Ce verrou reflète le coût et l'obsolescence potentiellement rapide des machines de fabrication additive. On parle bien ici du prix et de la productivité des machines (puissance, volume, débit, etc.), du prix des poudres (structuration filières d'approvisionnement), etc. Les coûts de la fabrication additive pour les grandes productions restent toujours élevés. La réduction des coûts d'obsolescence est un atout pour le déploiement de la fabrication rapide, tout en améliorant la productivité.

Verrou sanitaire

Nous nous intéressons ici à la maîtrise préventive des risques, potentiellement nouveaux, induits par le déploiement de la fabrication additive. L'essor de la fabrication additive dans l'industrie s'accompagne d'une prise de conscience des risques liés à cette technologie. Ils posent plusieurs défis à la filière : trouver des solutions de sécurité adaptées aux différents procédés de fabrication additive. A titre d'exemple, le procédé de fusion par laser en utilisant les poudres métalliques ultrafines (inférieures à 100 nm) présente réellement un risque respiratoire quand elles sont en suspension dans l'air. Il est requis de respecter les valeurs limites admissibles de concentration de poussières, gaz, aérosols, ou vapeurs pour préserver la santé et la sécurité des travailleurs. D'où la nécessité d'une maîtrise préventive de tous les risques qui peuvent avoir lieu dans le local de la fabrication additive.

2. Les technologies de fabrication additive

La fabrication additive regroupe aujourd'hui sept familles de procédés normalisées (NF E67001; ISO 17296-2 : 2014E). Le choix des procédés dépend de la typologie de matériaux à imprimer (Tableau 3). La figure 13 décrit les technologies les plus industrialisables selon la typologie des matériaux.

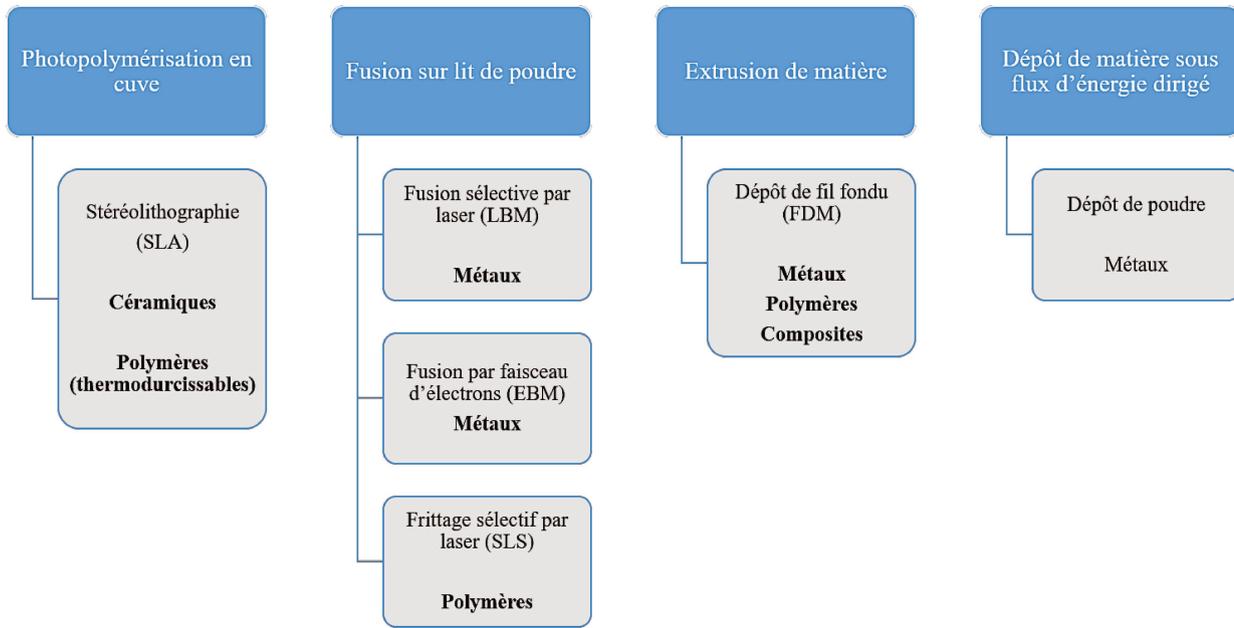


Figure 13 : Les technologies les plus utilisées – et ou prometteuses pour une application industrielle et matériaux associés (Source : D & consultants, 2016)

Tableau 3 : Les 7 familles de procédés et les matériaux associés (Source : D& consultants, 2016)

Matériaux	Photopolymérisation en couches	Projection de matière	Projection de liant	Fusion sur lit de poudre	Extrusion de matière	Dépôt de matière sous flux d'énergie dirigée	Stratification de couches
Polymères	x	x	x	x	x		x
Métaux		x	x	x	x	x	x
Céramiques	x		x	x			
Composites	x	x	x	x	x		
Cires	x	x			x		
Bois							x

2.1 Photopolymérisation en cuve (stéréolithographie)

La photopolymérisation en cuve est une famille de procédé de fabrication additive qui crée des objets 3D en durcissant sélectivement une résine liquide par une polymérisation ciblée. Cette polymérisation est activée par une lumière ultraviolette (UV), à partir de laquelle l'objet est construit couche par couche.

Les technologies de fabrication additive par photopolymérisation en cuve incluent : la stéréolithographie (SLA) (c'est le premier procédé de fabrication additive breveté et commercialisé), le traitement numérique de la lumière (DLP), la production par interface de liquide continu (ou CLIP) et l'impression de polymère en lumière du jour (ou DPP).

Les étapes de la polymérisation peuvent se présenter comme suivant. La plateforme de construction est abaissée du haut de la cuve de résine vers le bas par l'épaisseur de la couche. Ensuite, la lumière UV durcit la résine couche par couche. La plateforme continue de se déplacer vers le bas et des couches supplémentaires sont construites au-dessus de la précédente. Certaines machines utilisent une lame qui se déplace entre les couches afin de fournir une base de résine lisse sur laquelle construire la couche suivante. Après achèvement, la cuve est vidangée de la résine et l'objet retiré. Le procédé de polymérisation en cuve utilise des polymères (Figure 14). La polymérisation peut-être aussi utilisée pour les céramiques, composites et cire.

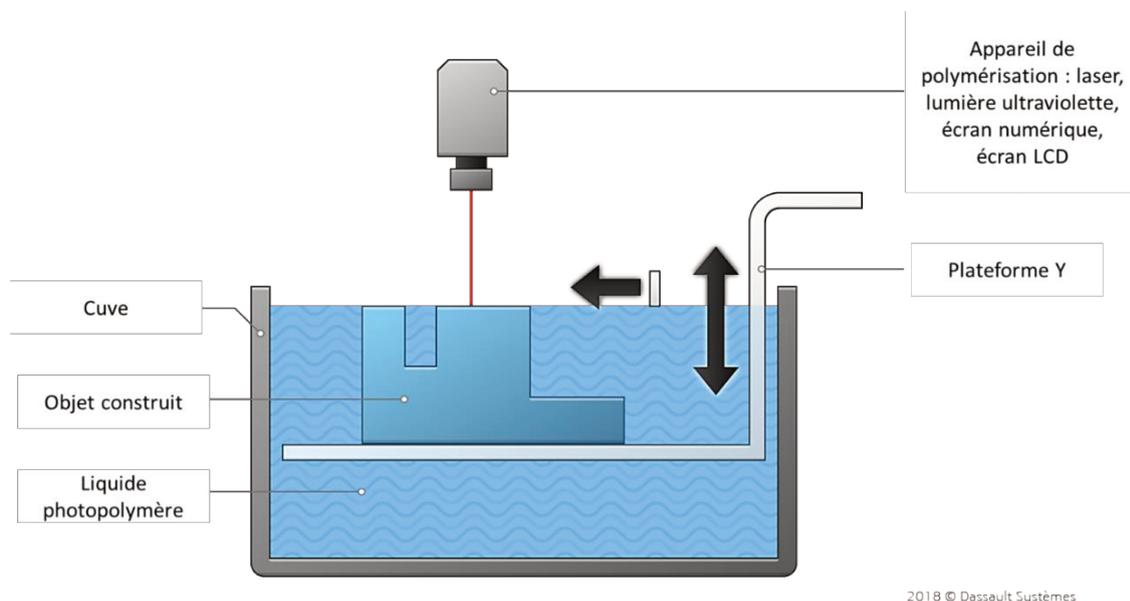


Figure 14 : Principe de la photopolymérisation en cuve (Source : Dassault Systèmes)

2.2 Projection de matériau

Contrairement aux autres technologies d'impression 3D, il n'y a pas d'inventeur unique pour le MJ (melting jet). En fait, jusqu'à récemment, il s'agissait davantage d'une technique que d'un véritable procédé d'impression. C'est une technique utilisée par les bijoutiers depuis des siècles. Le moulage en cire (fabrication en 3D des modèles en cire) est un procédé traditionnel qui permet à l'utilisateur de produire des bijoux de haute qualité et personnalisables. Aujourd'hui, les imprimantes 3D MJ produisent des pièces de haute résolution, principalement pour les industries dentaires et de la bijouterie.

Il existe actuellement sur le marché quelques imprimantes 3D professionnelles pour mettre en œuvre des résines liquides de haute qualité. A partir d'un modèle 3D (fichier CAO) téléchargé sur l'imprimante, l'imprimante ajoute de la matière fondue (chauffée) en couches contrôlées sur la plateforme de construction en aluminium. Pour ce faire, elle utilise des buses qui balayent uniformément la zone de construction. Dès que le matériau chauffé est déposé sur la plaque de construction, il commence à refroidir et à se solidifier (la lumière UV aide à durcir les couches). Au fur et à mesure que la pièce 3D se construit, un gel aide à soutenir les parties imprimées de géométries complexes. Comme tous les matériaux de support de l'impression 3D, il est facile de retirer ce gel par la suite, soit à la main, soit à l'aide de puissants jets d'eau. Une fois la pièce terminée, elle est utilisable immédiatement, sans qu'il soit nécessaire de procéder à un post-traitement supplémentaire.

Il existe également des imprimantes 3D qui utilisent des résines photopolymères plutôt que des cires synthétiques (Polyjet MJ). La technologie Polyjet offre également une très bonne résolution et une finition optimale (Lefevre, 2015). Contrairement aux imprimantes à cire numérique, les appareils Polyjet sont utilisés pour créer des pièces destinées à un large éventail d'industries (Figure 15).

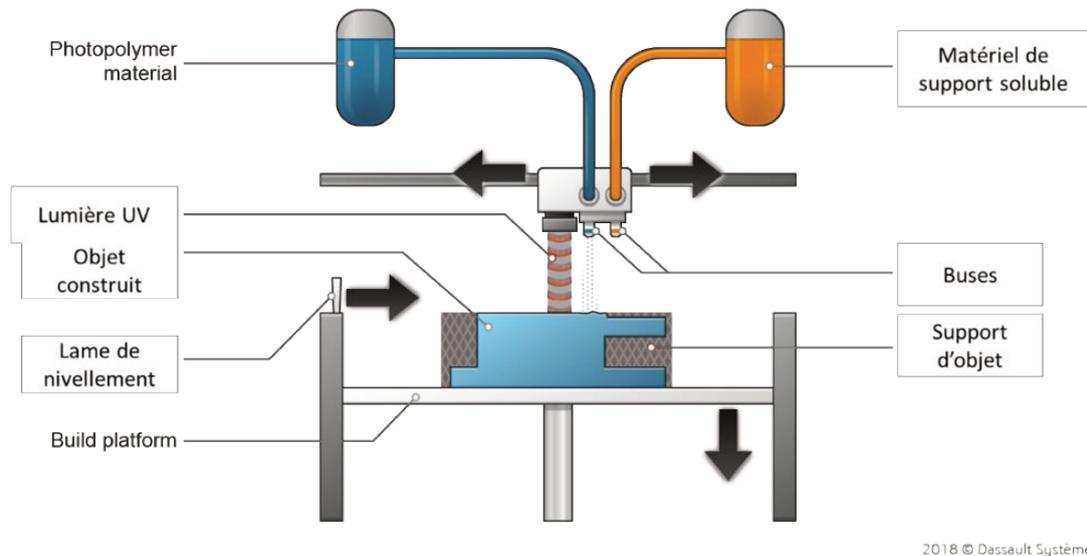


Figure 15 : Principe de projection de matériau (Source : Dassault Systèmes - 2018)

2.3 Projection de liant

Le « Massachusetts Institute of Technology » (MIT) a été le premier à inventer l'impression 3D BJ (Binder Jetting). Cette technologie est également appelée impression sur lit de poudre, impression 3D à jet d'encre ou jet de liant. C'est ce dernier nom qui est le plus populaire et c'est donc celui que nous utiliserons pour y faire référence.

Le BJ est un procédé de fabrication additive qui utilise deux types de matériaux pour construire des objets : un matériau en poudre et un agent de liaison liquide. Comme son nom l'indique, l'agent "liant" agit comme un adhésif puissant pour fixer (coller) les couches de poudre ensemble. Les buses de l'imprimante extrudent le liant sous forme liquide, comme dans une imprimante à jet d'encre 2D ordinaire. Une fois chaque couche terminée, la plaque de construction s'abaisse légèrement pour laisser place à la suivante. Ce processus se répète jusqu'à ce que l'objet atteigne la hauteur voulue. Les quatre matériaux utilisés dans l'impression BJ sont les suivants : céramique, métaux, sable et plastiques.

L'impression BJ (Figure 16) ne permet pas d'obtenir des objets 3D à très haute résolution, mais elle présente d'autres avantages. Par exemple, ces imprimantes permettent d'imprimer des pièces en couleur en utilisant des pigments de couleur (généralement noir, blanc, cyan, jaune ou magenta) au liant. Cette technologie est encore en train de progresser. À l'heure actuelle, les applications de l'impression 3D BJ incluent le prototypage rapide et diverses utilisations dans les industries aérospatiale, automobile et médicale.

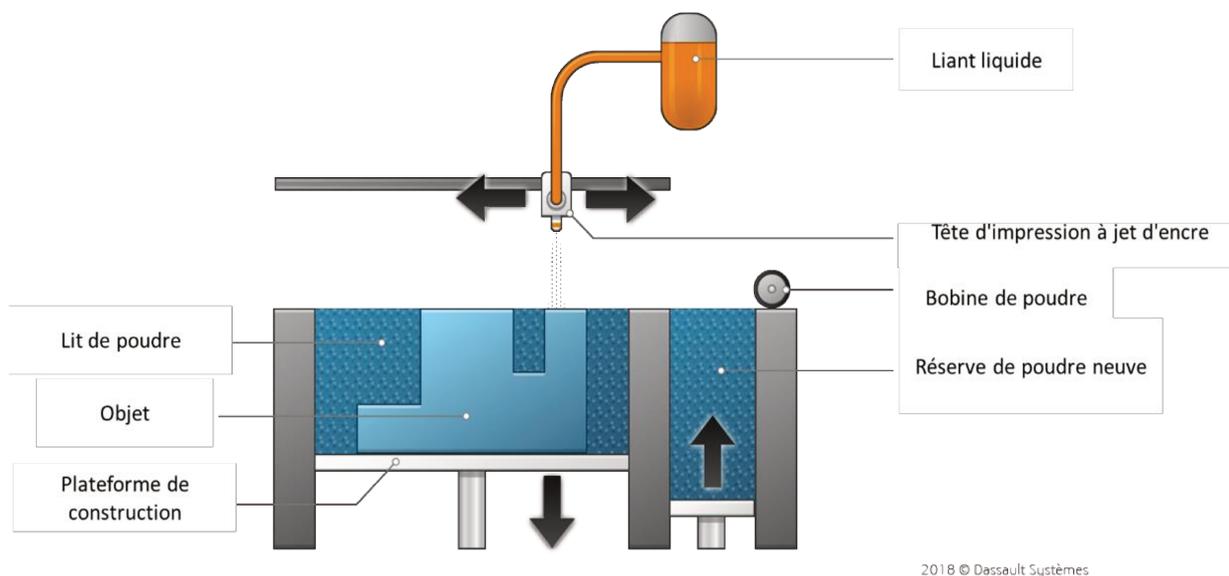


Figure 16 : Principe de la projection de liant (Source : Dassault Systèmes – 2018)

2.4 Fusion sur lit de poudre

La technologie d'impression 3D par fusion sur lit de poudre (PBF) génère des produits de précision (bonne qualité). Cette technique (Figure 17) permet de fabriquer les produits à géométrie complexe les plus divers à l'aide d'une source de chaleur, en général un rayon laser. Les particules de poudre sont fusionnées couche par couche pour former une pièce solide. Les fabricants bénéficient d'une grande liberté de conception, car le procédé PBF présente plusieurs matériaux et technologies viables. Les principales méthodes de fusion sur lit de poudre sont : le frittage sélectif par laser (SLS) qui consiste à créer une structure solide à partir des matériaux en poudre, en utilisant les rayons laser pour frittage ou agglomération ; la fusion sélective par laser (SLM), qui permet d'obtenir la fusion de la poudre, de sorte que les métaux à composant unique, tel que l'aluminium, puissent être utilisés pour créer des pièces de rechange et des prototypes légers et solides ; la fusion par faisceau d'électrons (EBM) qui utilise moins d'énergie et génère des contraintes résiduelles moindre.

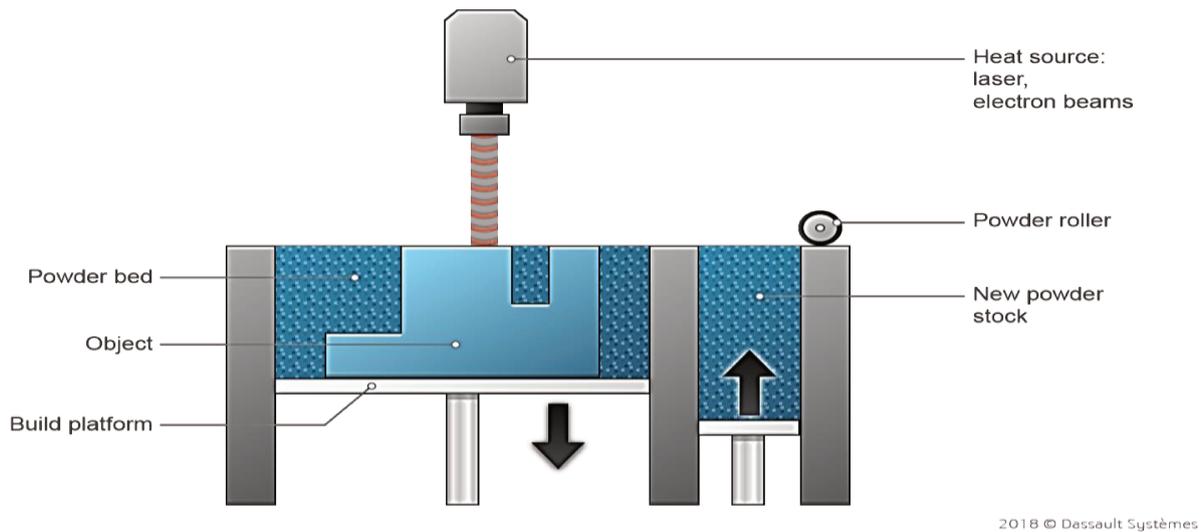


Figure 17 : Principe de la fusion sur lit de poudre (Source Dassault Systèmes -2018)

2.5 Extrusion de matériau

Selon l'organisation de normalisation internationale ASTM, l'extrusion est le nom officiel donné au procédé de fabrication additive pour lequel le matériau (thermoplastique, composite, céramiques ou métal) est distribué sous forme de filament de manière sélective à travers une buse ou un orifice. Après avoir été acheminé à travers la buse d'extrusion, le filament est chauffé, fondant dans la tête d'impression de l'imprimante 3D, ensuite déposé sur la plateforme de construction couche par couche jusqu'à la formation de l'objet. Cette technique est également appelée dépôt de fil fondu.

La FDM (Fused Deposition Modeling) utilise des matériaux solides et de qualité technique comme l'ABS, le polycarbonate et la résine ULTEM™ 9085. La FDM peut créer des pièces de production et des prototypes fonctionnels avec une résistance thermique et chimique exceptionnelle et d'excellents rapports résistance/poids. Ce qui veut dire que les avantages de ce procédé d'extrusion se résument principalement en sa rapidité et efficacité pour produire des formes continues de différentes longueurs. Les produits peuvent être fabriqués en grandes quantités et le gaspillage est minime. Par contre les inconvénients majeurs de l'extrusion sont les variations de la taille du produit et la configuration à coût initial élevé (entre 1000 € à 10 000 €) (Figure 18).

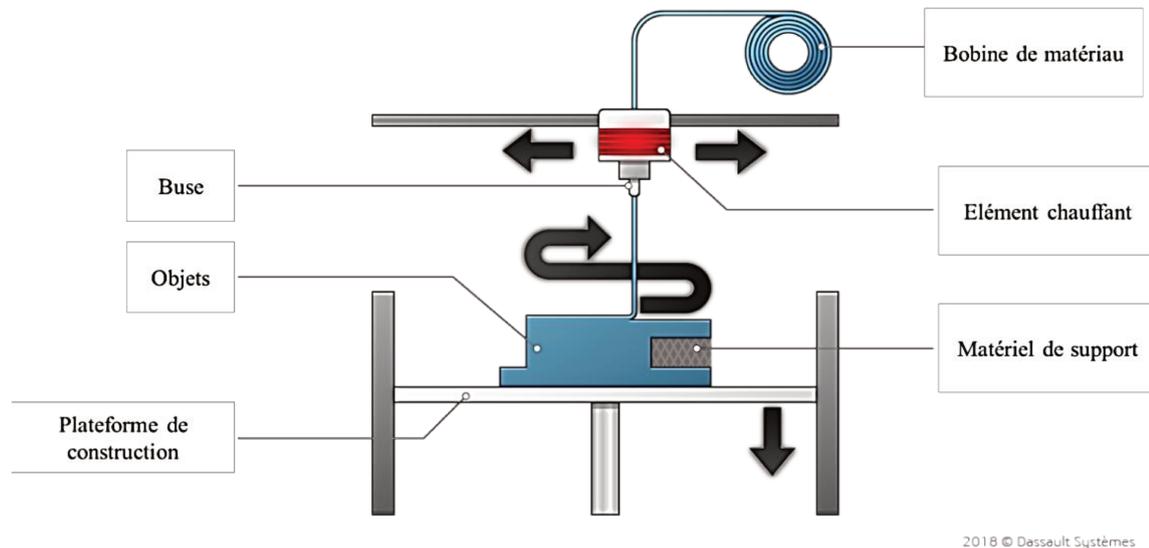


Figure 18 : Principe de l'extrusion des matériaux (Source : Dassault Systems 2018)

2.6 Dépôt de matière sous énergie concentrée

Le dépôt d'énergie directe (DED) est un procédé de fabrication additive qui utilise un bras robotisé, et une fusion par faisceau d'électrons ou par faisceau laser. Le dépôt d'énergie directe est plus rapide que les autres méthodes de fabrication additive (5 kg/h) et est extrêmement précis (RAMLAB, 2021).

Le dépôt d'énergie dirigé fonctionne en déposant un matériau qui a été fondu sur une surface spécifiée où il se solidifie, en fusionnant les matériaux pour former une structure. Le DED utilise une source de chaleur pour faire fondre une poudre ou un fil lorsqu'il est déposé sur la surface d'un objet. En raison de la complexité accrue du procédé de production et de la taille des imprimantes, les imprimantes 3D à dépôt d'énergie dirigée sont beaucoup plus chères (plus de 500 000 euros, bien qu'il en existe quelques-unes à moins de 100 000 euros) que les imprimantes Powder Bed Fusion (L-PBF) (ordre de prix entre 100 000 et 350 000 euros).

Des métaux tels que l'aluminium, le cuivre, le titane, l'acier inoxydable, l'acier à outils peuvent être imprimés en 3D via la technique de fabrication additive DED (Figure 19).

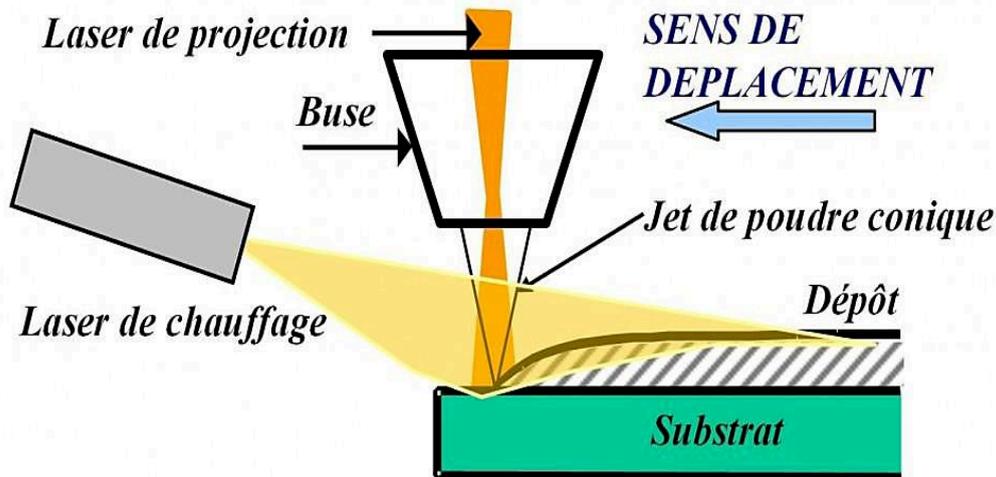


Figure 19 : Principe de la technique de dépôt sous énergie concentrée (Source : A3DM-magazine)

2.7 Stratification de couches

La stratification de couches est un procédé de fabrication additive où de fines feuilles de matériau (généralement fournies par un système de rouleaux d'alimentation) sont collées ensemble couche par couche pour former une seule pièce qui est découpée en un objet 3D. La fabrication d'objets laminés (LOM) et la consolidation par ultrasons (UC) sont deux exemples de techniques de stratification de couches (Figure 20).

La stratification de feuilles peut utiliser une variété de matériaux tels que le papier, le polymère et le métal, mais chacun nécessite une méthode différente pour lier les feuilles de matériau ensemble. Les feuilles de papier sont généralement liées à l'aide de chaleur et de pression pour activer une couche d'adhésif qui est pré-appliquée sur les feuilles. Pour certains polymères, la même application de chaleur et de pression est utilisée pour fondre les feuilles ensemble. Les tôles sont liées par des vibrations ultrasonores sous pression (alias : soudage par ultrasons), par opposition à la fusion ou au frittage. La stratification de feuilles est l'une des méthodes de fabrication additive les moins précises, les fabricants l'utilisent comme un moyen rapide et peu coûteux d'imprimer en 3D des prototypes non fonctionnels, des moules de coulée et d'autres conceptions simples à partir de matériaux faciles à manipuler. La stratification permettant de changer les matériaux de construction en cours d'impression, elle est également utilisée pour fabriquer des matériaux composites. Parmi ceux qui continuent à utiliser les imprimantes LOM aujourd'hui, on trouve des architectes, des artistes et des développeurs de produits.

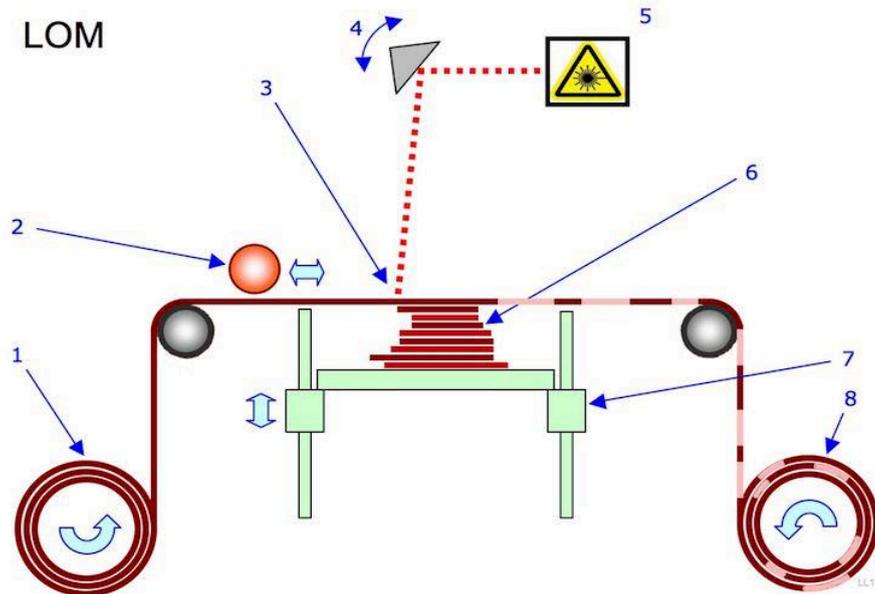


Figure 20 : Principe de la stratification de couches
(Source : HiSoUR)

1) Rouleau d'alimentation en matériau ; 2) Rouleau chauffant ; 3) Contour des couches et hachures croisées ; 4) Optique ; 5) Laser ; 6) Blocage de la pièce ; 7) Plateforme de construction ; 8) Matériel excédentaire

3. Exposition professionnelle aux aérosols

3.1 Les aérosols et les contaminants

Un aérosol est un ensemble de fines particules solides ou liquides, en suspension dans un gaz et présentant une vitesse de chute négligeable. Il s'agit d'un système diphasique composé d'une phase gazeuse et d'une phase particulaire. Habituellement, la phase gazeuse est l'air, qui est un mélange majoritairement constitué d'azote et d'oxygène. En ce sens, l'environnement atmosphérique de l'homme est un aérosol. La phase particulaire détermine le nom de l'aérosol. Par exemple, si un aérosol est produit par nébulisation d'une solution saline, il transporte soit des gouttelettes salines, soit, après évaporation de la vapeur d'eau, des particules solides de chlorure de sodium. Les exemples d'aérosols naturels sont la poussière, les exsudats forestiers et la vapeur des geysers. Les exemples d'aérosols anthropiques sont les polluants atmosphériques particuliers et la fumée.

Une particule d'aérosol est un corps dont la frontière solide ou liquide est définie par rapport à son environnement gazeux. La taille couverte par les particules d'aérosol est d'environ 5 nm jusqu'à 100 μm (soit dans la gamme 10^{-9} - 10^{-4} m).

Une particule est caractérisée par sa taille, sa forme, sa masse volumique, sa charge et sa composition chimique. Cependant, dans un aérosol, cet ensemble complet de données n'est généralement pas disponible pour chaque particule. Dans ce cas, les fonctions de distribution de fréquence sont utilisées pour caractériser la phase particulaire de l'aérosol en termes de taille, de densité et de charge des particules (Choi & al., 2017). Une fonction de distribution peut être utilisée pour calculer le mode, la médiane, la moyenne et l'écart type.



Figure 21 : Exemple d'aérosol naturel, nuage

Le mode est la valeur de la caractéristique de la particule considérée (taille, densité, charge) qui apparaît le plus souvent. La moyenne représente la moyenne arithmétique de toutes les valeurs et la moitié des particules sont caractérisées par des valeurs inférieures ou supérieures à la valeur médiane. Quant à l'écart-type, il sert à mesurer la dispersion, ou l'étalement, d'un ensemble des valeurs des particules autour de leur moyenne. Lorsque la concentration en nombre de particules est connue, la fonction de distribution de fréquence massique du diamètre des particules peut être utilisée pour calculer la concentration massique des particules dans les aérosols.

Parmi les principales caractéristiques des particules, il y a le diamètre aérodynamique qui est une grandeur équivalente utilisée pour décrire le comportement de particules solides ou liquides dans un fluide gazeux. Il est défini comme étant le diamètre d'une sphère de masse volumique 10^3 kg.m^{-3} dont la vitesse limite de chute en air calme est identique à celle de la particule dans les mêmes conditions de pression, humidité relative et température. L'utilisation

du diamètre aérodynamique permet aux experts en hygiène du travail de comparer des particules de différentes tailles, formes et densités pour ce qui est de la façon dont elles sont propulsées dans l'air. La définition du diamètre nous conduit à parler de la taille, qui est une caractéristique unique quand la particule est sphérique. Mais, dès lors qu'elle ne l'est plus, on a le choix entre travailler avec plusieurs paramètres. On peut prendre, par exemple, un diamètre recalculé à partir de la masse de la particule supposée sphérique. On a alors :

$$d = \left(\frac{6m}{\rho \pi} \right)^{1/3} \quad \text{Avec } m : \text{masse de particule ; } \rho : \text{densité ; } d : \text{diamètre aérodynamique}$$

Une autre formule mathématique pour calculer le diamètre aérodynamique en fonction du diamètre géométrique et la densité est : $d_a = d_p \cdot \left(\frac{\rho_p}{\rho_0 \chi_f} \right)^{1/2}$. Cette relation permet d'estimer le diamètre équivalent lorsque le facteur de forme χ_f est connu.

3.2 Les mécanismes de dépôt des (nano)particules aérosolisées

Le dépôt pulmonaire des particules est important pour l'identification des dangers induits par les particules inhalées. Nous discuterons ici des mécanismes de dépôt des particules inhalées de taille nanométrique par rapport à celles de taille micrométrique (Figure 22).

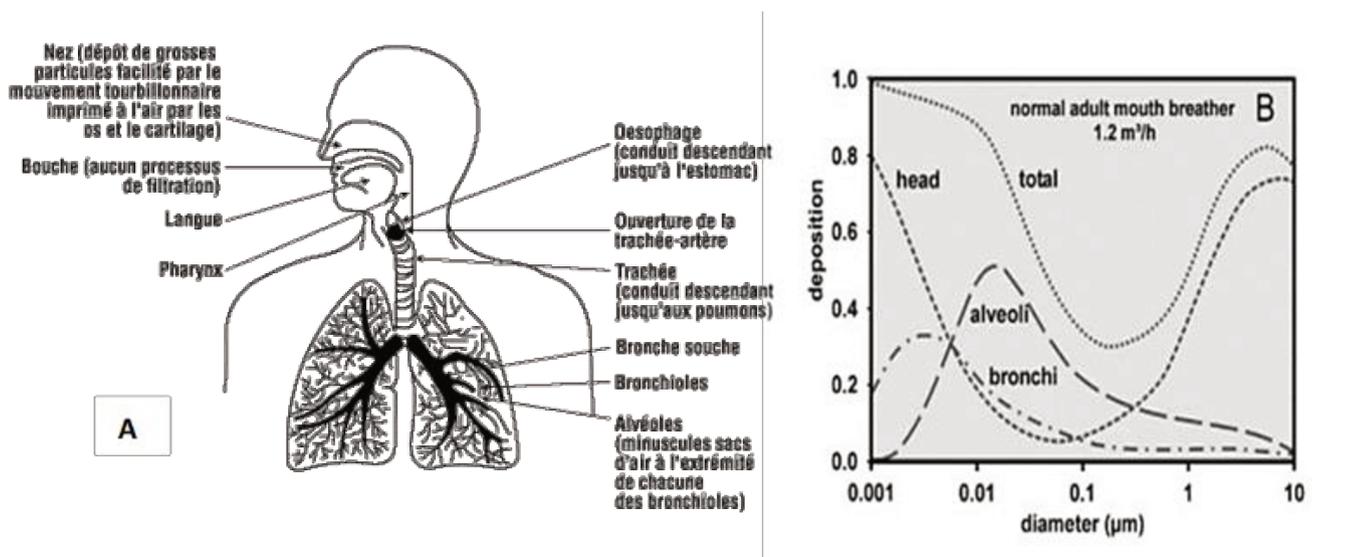


Figure 22 : Les voies respiratoires (A) et le dépôt de particules chez un sujet humain mâle adulte normal respirant par la bouche au repos, en fonction du diamètre aérodynamique (B).

(Source : centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail CCHST)

Les mécanismes, le profil et l'efficacité du dépôt des particules dans les voies respiratoires dépendent largement du diamètre aérodynamique des particules inhalées. Les nanoparticules peuvent se déposer dans les voies respiratoires jusqu'aux alvéoles par mécanisme de diffusion. Le diamètre aérodynamique est la grandeur physique la plus pertinente pour prédire les dépôts dans les voies respiratoires.

Pour les mécanismes de dépôt des particules dans les poumons, il existe quatre façons possibles : interception, impaction, sédimentation et diffusion.

- **Interception** : Une particule est interceptée ou se dépose quand elle se déplace si près de la surface des voies aériennes qu'une de ses extrémités y touche. La longueur de la fibre détermine le lieu de son interception. Par exemple, les fibres d'1 μm de diamètre et de 200 μm de long se déposeront probablement dans l'arbre bronchique.
- **Impaction** : Les particules en suspension dans l'air ont tendance à suivre leur trajectoire initiale. Toutefois, lorsqu'elles atteignent une courbe dans les voies aériennes, de nombreuses particules, plutôt que de suivre l'écoulement d'air, continuent tout droit et frappent la surface placée dans leur trajectoire, parfois en y adhérant. La probabilité d'impaction dépend de la vitesse de l'air et de la masse de la particule. Généralement, la plupart de particules de plus de 10 μm (diamètre aérodynamique) se déposent dans le nez ou la gorge et ne peuvent pénétrer dans les tissus inférieurs des voies respiratoires. Le diamètre aérodynamique est une grandeur équivalente (longueur) utilisée pour décrire le comportement de particules solides ou liquides dans un fluide gazeux.
- **Sédimentation** : Au cours du déplacement des particules dans l'air, l'attraction gravitationnelle et la résistance de l'air finissent par annuler leur flottabilité (tendance à demeurer dans l'air), ce qui entraîne leur dépôt à la surface des poumons. Ce type de dépôt est très commun dans les bronches et les bronchioles. La sédimentation n'est pas un facteur important pour les particules dont le diamètre aérodynamique est inférieur à 0,5 μm .
- **Diffusion** : comme cité précédemment, le mouvement aléatoire des particules (aussi appelé « mouvement brownien ») est semblable à celui des molécules de gaz dans l'air dans le cas des particules de moins de 0,5 μm . Plus la particule est petite, plus cette agitation est énergique. Lorsque des particules sont agitées par un mouvement aléatoire, leur dépôt sur les parois des poumons se fait surtout au hasard. La diffusion est le mécanisme de dépôt le plus

important dans les voies aériennes fines et dans les alvéoles. Les particules très fines de 0,01 μm ou moins sont emprisonnées également dans les voies aériennes supérieures.

En général, les microparticules (0,5 - 10 μm) restent à la surface des voies respiratoires jusqu'aux alvéoles. Ces particules sont accessibles au lavage broncho-alvéolaire, comme cela a été démontré expérimentalement chez les rongeurs (Kuempel & al., 2008). Leur temps de rétention dépend du site anatomique de dépôt et de l'interaction des particules avec la surface interne du poumon. Alors que la rétention des microparticules ne dépasse généralement pas 24 à 48 heures dans les voies respiratoires des rongeurs. Il existe des preuves de rétention prolongée des microparticules dans les voies respiratoires des chiens (Kreyling & al., 1999) et des micro et nanoparticules dans les petites voies respiratoires des humains (Kreyling & Scheuch, 2000). Globalement il apparaît que la probabilité de rétention est inversement corrélée à la taille des particules. Dans ces dernières études, un maximum de rétention à long terme allant jusqu'à 80 % a été trouvé pour des particules ≤ 100 nm. D'autres preuves d'une corrélation entre le diamètre géométrique des particules et la rétention prolongée des particules dans les voies respiratoires ont été récemment obtenues à partir d'une étude ciblant des particules de carbone de 100 nm dans les voies respiratoires. Selon l'étude de Möller (Möller & al., 2008), seulement 25 % des nanoparticules de taille inférieure à 100 nm ont été éliminées par la clairance mucociliaire en 24 h, alors que 75 % ont été retenues pendant plus de 48 h.

Il n'existe que peu de données *in vivo* sur les nanoparticules retenues dans le tissu pulmonaire. Il a été constaté aussi que des nanoparticules de TiO_2 de 20 nm, bien qu'une petite fraction, pénétraient dans les cellules et plus profondément dans le tissu pulmonaire en seulement 1 h après l'inhalation d'un aérosol chez le rat. Au microscope électronique, il n'y a peu de données montrant une accumulation substantielle de nanoparticules dans le tissu pulmonaire dans les 24 heures suivant l'inhalation de l'aérosol. Des preuves d'une relocalisation des particules dans le tissu pulmonaire sur une plus longue période ont cependant été observées dans une étude de six mois chez des rats qui avaient inhalé des particules d'iridium de 20 nm pendant 1 h (Möller & al., 2008).

3.3 La toxicité par inhalation

Une question importante concernant la toxicité d'un aérosol inhalé est de déterminer si l'aérosol atteindra toute partie des voies aériennes ou de la zone de dépôt pulmonaire (cf section précédente), puis de définir le devenir biologique des particules qui se sont déposées dans le

tractus respiratoire (dissolution des particules déposées, translocation à travers la barrière alvéolo-capillaire et passage systémique sanguin ou lymphatique, biopersistance des particules au niveau pulmonaire, etc.). Les particules de 1 à 2 μm de diamètre pénètrent profondément dans l'arbre trachéobronchique, se déposant dans les alvéoles pulmonaires, où ils peuvent endommager les tissus, et perturber les mécanismes de clairance/défense (Hatch & al., 1964). Au contraire, certaines nanoparticules peuvent franchir la barrière alvéolo-capillaire, se distribuer dans l'organisme au niveau systémique, et s'accumuler dans certains organes (rein, foie, cerveau) à distance importante du poumon (Ostiguy & al., 2008).

Pour les particules micrométriques inhalées, les effets de la toxicité semblent corrélés à la dose massique auquel le sujet (animal ou homme) est exposé. Ce résultat est confirmé dans le domaine de la recherche en toxicologie (ou en éco-toxicologie des particules) (Krewski & al., 2010). En ce qui concerne les nanoparticules, ce n'est pas obligatoirement le cas. Les effets obtenus par les nanoparticules ne sont pas toujours reliés à la dose massique inhalée, ce qui a créé un bouleversement scientifique par rapport à l'interprétation classique des mesures de la toxicité (importance de la dose exprimée en nombre ou en surface des particules plutôt que de la dose massique qui représente l'énergie déposée par unité de masse). En effet, plusieurs études ont trouvé une corrélation entre les effets toxiques et la surface spécifique des nanoparticules, mais cela ne signifie pas que c'est le seul paramètre sur lequel la toxicité des particules inhalées se reposera.

Les effets toxiques potentiels de l'exposition à l'aérosol peuvent inclure :

- 1) une irritation des poumons, entraînant une gêne et/ou une altération respiratoire et d'absorption d'oxygène ;
- 2) une irritation de la peau, de la zone nasale et/ou des muqueuses de l'œil, entraînant une gêne et/ou une altération de la capacité visuelle ;
- 3) une concentration élevée en aérosol, affectant la fonction pulmonaire ;
- 4) une diminution de l'absorption d'oxygène.

Aujourd'hui dans la communauté scientifique, il y a un consensus sur le fait que plusieurs facteurs interagissant peuvent affecter la toxicité de cette nouvelle génération de produits appelés les nanoparticules. Sans réelle connaissance de leurs importances, les paramètres qui sont reliés aux effets observés de la toxicité des nanoparticules sont : la surface spécifique, le nombre de particules, la taille et la distribution granulométrique, la concentration, le degré d'agglomération

des particules et le site de déposition pulmonaire, la charge de surface, la forme, la porosité, la structure cristalline, le potentiel d'attraction électrostatique, le caractère hydrophile/hydrophobe, la composition chimique volumique et surfacique.

Les contaminants d'origine métallique sont également importants, car ils peuvent favoriser des inflammations (Borm & al., 2006). Chez l'animal, plusieurs effets ont déjà été démontrés dont des effets toxiques au niveau pulmonaire, cardiaque, reproducteur, rénal, cutané et cellulaire, de même que de la génotoxicité et de la cytotoxicité.

3.4 Exemple historique des fumées de soudage

Le soudage est l'un des cas d'écoles les plus intéressants pour étudier le risque induit par les aérosols de (nano)particules métalliques dans le cadre d'une exposition professionnelle. C'est donc un point de repère qui peut être utile dans le cadre de l'étude de l'exposition générée par la fabrication additive métallique. Le soudage est un procédé de fabrication qui est généralement utilisé pour assembler deux pièces métalliques (Figure 23). Ce processus est effectué en faisant fondre les deux pièces et en ajoutant du matériau de remplissage. Lorsque ce matériau fondu se refroidit, il devient un joint solide. Différentes sources d'énergie peuvent être utilisées, mais la plus courante est l'arc électrique. Les différents types de soudage sont : le soudage à l'arc (ou soudage à l'électrode enrobée), le soudage TIG (arc électrique établi entre une électrode non fusible en tungstène et la pièce à souder), le soudage MIG-MAG (mise en œuvre d'un arc sous une protection gazeuse), le soudage plasma (jet plasma obtenu grâce à un arc électrique créé entre une électrode infusible et la pièce à souder). Ce procédé concerne plusieurs métaux, comme de la fonte, du cuivre, de l'aluminium, de l'acier (particulièrement de l'inox), de l'or et même du plastique.

Les fumées de soudage sont un mélange complexe d'oxydes métalliques, de silicates et de fluorures. Des fumées se forment lorsqu'un métal est chauffé au-dessus de son point d'ébullition et que ses vapeurs se condensent en particules très fines pour former un aérosol. Les fumées de soudage contiennent généralement des particules provenant de l'électrode et du matériau à souder. Les aérosols qui se dégagent lors de la soudure sont composés de particules dont le diamètre est compris généralement entre 0,01 μm et 1 μm . En termes de concentrations en nombre, une valeur de $1,9 \cdot 10^7 \text{ \#/cm}^3$ a été mesurée par l'impacteur en cascade (ELPI) et $4 \cdot 10^7 \text{ \#/cm}^3$ mesurée par le FMPS (Fast Mobility Particle Sizer) (Rousset & al., 2019). L'exposition

secondaire aux fumées de soudage à une distance de 2 m de l'arc de soudage peut être aussi élevée que l'exposition directe.

Les fumées de soudage sont constituées de métaux, d'oxydes métalliques, de gaz, de particules fines ($< 2,5 \mu\text{m}$) et ultrafines ($< 100 \text{ nm}$) en suspension dans l'air (Antonini & al., 2003). Il a été démontré que la concentration particulaire enregistrée sur les lieux de travail et induite par ce procédé, peut atteindre plusieurs dizaines de mg/m^3 (Ricaud, 2017). Alors que directement au-dessus de l'arc, il a été collecté entre 100 et $400 \text{ mg}/\text{m}^3$.



Figure 23 : Soudeur utilisant une ventilation aspirante locale (OSHA, 2005)

On distingue 3 phases lors de la formation des fumées de soudage : la nucléation, la croissance et la coagulation. La nucléation est l'étape de la formation des embryons (puis précipitation de ces embryons) lorsqu'une taille critique est atteinte, pour la formation ultérieure de particules. La phase de croissance vient lorsque les particules commencent à perdre de l'hydrogène et à recevoir du carbone de la phase gazeuse. Une partie de ce matériau peut à son tour rentrer en phase gazeuse ou être incorporée dans la particule carbonée. La phase de la coagulation arrive lorsque les particules entrent en collision et fusionnent, réduisant ainsi leur densité numérique et augmentant le diamètre moyen.

Si les particules primaires en collision sont à l'état liquide, leur association produit une particule sphérique. Si la collision a lieu entre des particules solides, elles forment des agglomérats. Il est difficile de définir expérimentalement les tailles réelles des agglomérats, car leur forme et leur structure spatiale sont très complexes. Par conséquent, les méthodes existantes pour étudier la distribution des particules des fumées de soudage sont basées sur la mesure du

diamètre équivalent au lieu de la taille réelle (par exemple mobilité aérodynamique, optique, électrique), c'est-à-dire le diamètre de la sphère qui a la même valeur d'une propriété physique particulière que l'agglomérat réel.

Des études réalisées (Ennan & al., 2013) ont montré que lorsque le mélange gaz-vapeur (des fumées de soudage) se refroidit avec une vitesse de refroidissement $\sim 0,5 \text{ K}/\mu\text{s}$ (Tashiro & al., 2010), la coagulation assure la formation de gouttelettes dont le diamètre moyen est de $\sim 25 \text{ nm}$, et leur concentration en nombre est de $\sim 10^{11} \text{ \#/cm}^3$. Le diamètre moyen des gouttelettes devient $\sim 20 \text{ nm}$, et leur concentration en nombre devient de $\sim 2 \times 10^{11} \text{ \#/cm}^3$, dès l'instant lorsque la température de fusion de l'électrode est atteinte.

Il y a deux fractions dans le mélange gaz-vapeur au moment du changement de phase. La première fraction est constituée des particules primaires naturelles sous forme de petites gouttelettes d'un diamètre de $\sim 2 \text{ nm}$ et d'une concentration en nombre de $\sim 10^{14}-10^{15} \text{ \#/cm}^3$, qui n'ont pas eu le temps de s'associer entre elles. La deuxième fraction est constituée de gouttelettes d'un diamètre $\sim 20 \text{ nm}$ et une densité $\sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, qui se transforment en particules solides sphériques uniformes.

Par exemple une étude (Ennan & al., 2013) a démontré que les particules inhalables des fumées de soudage ont une distribution granulométrique tri-modale. La prise en compte de la nucléation, la croissance des noyaux et leur coagulation a montré que le premier mode (teneur de 80-90%), le plus probable, est représenté par les agglomérats de petites particules primaires. Ces dernières qui se forment à la suite de la nucléation et de la croissance des noyaux dans la phase liquide. Le deuxième mode (teneur de 10-20%) est un produit de l'association des petites particules avec les grandes particules primaires, qui sont formées à la suite de la nucléation et de la croissance des noyaux dans la phase liquide. Le troisième mode (teneur de 0,02- 0,2%) est constitué par les grosses particules de fumées.

Le niveau d'empoussièrement dans les ateliers de soudage peut atteindre plusieurs dizaines de mg/m^3 . En France, la valeur limite d'exposition professionnelle (VLEP) sur une journée nominale (8 heures) pour la totalité des particules composant les fumées de soudage est de $5 \text{ mg}/\text{m}^3$. Les valeurs limites d'exposition professionnelle de chaque constituant des fumées doivent également être respectées. Le soudage est donc une activité à risques, puisque ses fumées sont classées dans la catégorie 1 (l'agent est cancérigène pour l'homme - Le centre international de recherche sur le cancer (CIRC)).

Des études toxicologiques ont démontré qu'une exposition prolongée aux fumées de soudage peut causer des effets néfastes sur la santé, provoquer des lésions pulmonaires et divers types de cancer, notamment celui du poumon, du larynx et des voies urinaires (OSHA, 2005). Les effets sur la santé de certaines fumées peuvent inclure la fièvre des fondeurs, des ulcères d'estomac, des lésions rénales et des lésions du système nerveux. C'est pour cette raison que la fumée de soudage est considérée comme « cancérigène probable » d'après le centre international de recherche sur le cancer (CIRC, 2017) et selon des chercheurs internationaux (Sorensen & al., 2007).

Les facteurs qui affectent l'exposition des travailleurs à la fumée de soudage (OSHA FactSheet, 2013) sont : le type de procédé de soudage, le métal de base et métaux d'apport utilisés, la composition du fil à souder, l'emplacement (extérieur, espace clos), les pratiques de travail des soudeurs, le mouvement d'air et l'utilisation de commandes de ventilation. Les fumées, mélangées à de l'air chaud, sont formées, en proportions variables suivant le procédé de soudage, de gaz et de poussières dont les dimensions sont en quasi-totalité inférieures au micromètre. Du fait de leur très petite taille, ces poussières sont susceptibles d'atteindre la région alvéolaire de l'appareil respiratoire.

4. Nature des émissions et caractérisation de l'exposition aux aérosols en fonction du procédé de fabrication additive métallique

4.1. Dangers potentiels des aérosols

Le risque est l'éventualité d'une rencontre entre l'homme et un danger auquel il est exposé (risque = danger x exposition). Cette définition reste la même pour ce qui concerne la fabrication additive. Les effets des aérosols sur la santé se traduisent à la fois par des symptômes aigus à court terme, comme l'asthme et la bronchite, et par une irritation et une inflammation chroniques à long terme des voies respiratoires, qui peuvent potentiellement conduire au cancer.

De nombreuses études internationales se sont penchées sur la relation entre les aérosols et l'augmentation de la mortalité. Selon une récente conférence internationale du Commonwealth Science Council, la pollution atmosphérique tue huit mille personnes par jour dans le monde entier (Cross, 2001). Des études épidémiologiques sur l'impact des aérosols sur la santé humaine ont eu tendance à se concentrer sur des événements particuliers. En outre, au cours de cette période relativement courte, on a constaté une augmentation significative des hospitalisations pour des infections des voies respiratoires supérieures (15 %) et des bronchites (49 %).

Certains aérosols déclenchent aussi des symptômes et des baisses de la fonction pulmonaire chez certaines personnes asthmatiques (Salome & al., 2000). En outre, ces aérosols peuvent également augmenter l'hyperréactivité des voies respiratoires, bien que le mécanisme de cet effet n'ait pas été déterminé. L'asthme présente un intérêt particulier. L'asthme est un trouble inflammatoire chronique des poumons caractérisée par des symptômes épisodiques et réversibles d'obstruction du flux d'air (NIH). En 1993-1994, on estime que 13,7 millions de personnes aux États-Unis ont déclaré souffrir d'asthme et, de 1980 à 1994, la prévalence de l'asthme autodéclaré dans ce pays a augmenté de 75 %.

4.2 Dangers et exposition aux émissions de fabrication additive

Les machines d'impression 3D peuvent émettre des substances chimiques ou métallique dans l'atmosphère intérieure (le local de fabrication). La compréhension des facteurs qui influencent l'émission de ces contaminants par les imprimantes 3D est nécessaire pour développer des stratégies d'évaluation et de contrôle de l'exposition.

L'exposition cutanée à des liants et des poudres, est désormais considérée comme étant parmi les risques sanitaires les plus importants associés à la fabrication additive. Plus précisément, l'exposition aux particules ultrafines pose un problème de santé publique pour les hygiénistes du travail qui sont habitués à des mesures d'exposition basées sur la masse. Les particules ultrafines, en raison de leur petite taille, ont une faible masse et sont donc caractérisées en termes de concentration en nombre. Il a été démontré que l'exposition aux particules ultrafines peut induire des effets cardiovasculaires indésirables (par exemple l'hypertension) chez l'homme et les animaux de laboratoire. En outre, en raison de leur petite taille, ces particules peuvent pénétrer jusqu'à la partie la plus profonde du poumon et se rendre jusqu'à des sites extra pulmonaires (en dehors des poumons) où elles peuvent donner lieu des effets toxiques (Elder & al., 2006).

Actuellement, il n'existe pas de limites d'exposition professionnelle (VLEP) basées sur le nombre de particules, ce qui fait que les hygiénistes de travail et les toxicologues ne disposent d'aucune norme à laquelle nous pouvons comparer les mesures pour déterminer si les expositions sont acceptables ou non. Certains chercheurs ont pu caractériser les émissions basées sur le nombre de particules pour les imprimantes de filaments fondus (FFF) comme étant faibles ($< 10^9$ #/min), moyennes (10^9 #/min), et élevées ($> 10^9$ #/min). Pour les machines de fabrication par laser, ces classifications ne sont pas les mêmes, puisque les risques pour la santé sont liés clairement aux types d'émissions.(Stefaniak & al., 2021).

Les autres dangers de la fabrication additive sont les suivants : électrique, les brûlures thermiques, les blessures mécaniques (lors de l'entretien et les dysfonctionnements), le bruit, le contact avec des agents biologiques (par exemple, la bio-impression 3D), la fatigue, l'anxiété et la dépression (longues durées de travail), le stress psychosocial et les tâches manuelles répétitives (ergonomie/facteurs humains) (Petretta & al., 2019 ; Roth & al., 2019).

Parmi les technologies de fabrication additive métallique les plus importantes pour produire des pièces en 3D, nous avons la fusion laser sur lit de poudre (L-PBF). Précédemment appelée la fusion sélective par laser (SLM), c'est une technique de fabrication additive permettant la production de pièces en métal grâce à un laser haute puissance qui fusionne une poudre métallique de l'ordre de quelques dizaines de micromètres.

Alors que la fabrication 3D elle-même se produit dans une chambre fermée, les activités liées à ce processus peuvent potentiellement libérer des particules métalliques nocives dans l'environnement de travail intérieur via la remise en suspension de la poudre de fabrication ou via des nanoparticules générées lors de cette dernière. Ce qui rend la compréhension de l'exposition aux particules dans les processus de travail associés à la machine SLM intéressante.

Dans ce cadre, la libération et la dispersion directes de particules dans tout l'espace de travail à partir du processus lié à la fabrication métallique ont été peu étudiées. Il est essentiel de comprendre les différents paramètres et matériaux de la machine SLM, ainsi que les propriétés qui déterminent la qualité des produits finaux.

Les métaux utilisés dans le SLM sont généralement de l'acier inoxydable, de l'acier maraging, du cobalt-chrome, du Ti6AlV4, de l'Inconel 625 ou de l'Inconel 718. De nombreux autres métaux sont compatibles avec ce procédé de fabrication additive comme l'aluminium et ses alliages (Zhou & al., 2017). Des sociétés travaillent également sur l'impression de cuivre à l'aide d'un laser vert, ou encore de zircone. Les étapes de fabrication additive métallique dans une machine SLM sont représentées dans la Figure 24.

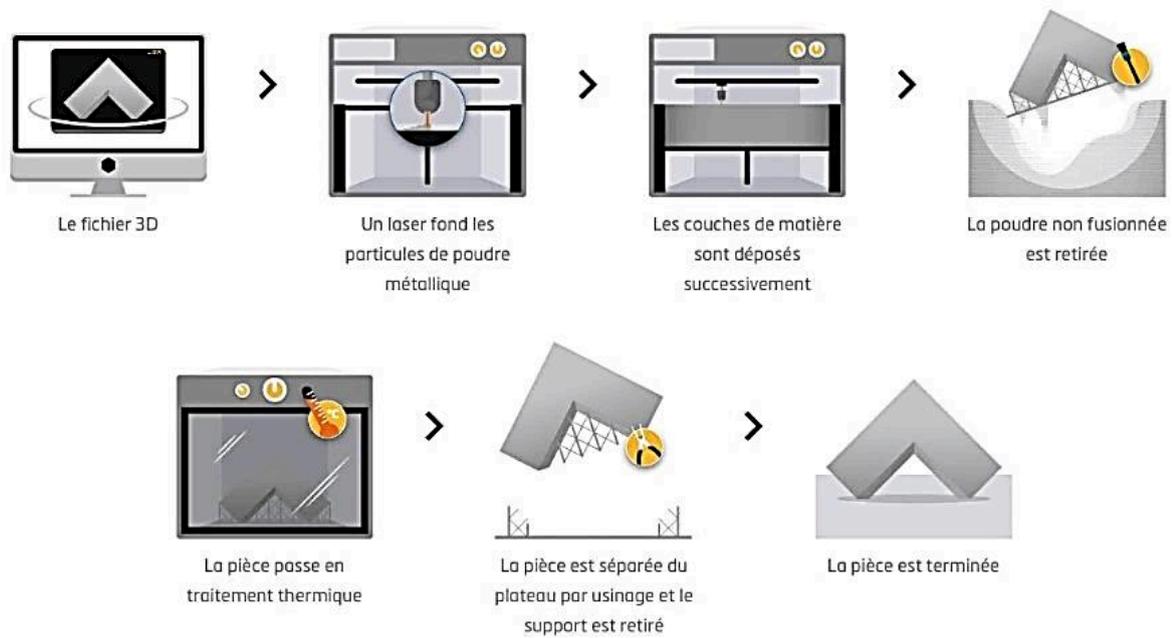


Figure 24 : Les étapes du procédé d'impression 3D SLM

Caractérisation des émissions générées par le SLM

Il existe deux principaux types de procédés L-PBF, la fusion sélective par laser (SLM) qui utilise un laser comme source d'énergie et la fusion par faisceau d'électrons (EBM), qui utilise un faisceau d'électrons comme source d'énergie (Zhang & al., 2018). Nous étions intéressés particulièrement par le procédé SLM (L-PBF), car c'est la technologie la plus utilisée et étudiée à ce jour. Ainsi nous sommes basés sur une machine de ce type pour la réalisation de la présente étude.

Les émissions et les expositions se produisent tout au long du processus de la fabrication, qui inclut les tâches de pré-fabrication (nettoyage de la chambre de fabrication, le chargement des matières premières dans la machine L-PBF, etc.), la phase de fabrication, les tâches post-fabrication (récupération de la pièce imprimée, déchargement de de la poudre, etc.), ainsi que les tâches de post-traitement (nettoyage, polissage, usinage et autres manipulations des pièces fabriquées).

Selon l'article de Stefaniak (Stefaniak & al., 2021), les volumes des locaux où se trouvent les machines L-PBF variaient de 100 m³ (laboratoire universitaire) à 1100 m³ (usine de fabrication). Les concentrations moyennes des particules (données par le CPC - instrument de

mesure des particules) pendant la fabrication L-PBF et les tâches connexes étaient entre 1100 \#/cm^3 et $1,7 \times 10^4 \text{ \#/cm}^3$. De nombreux chercheurs ont utilisé des instruments de métrologie en temps réel pour mesurer la concentration massique des particules. Les valeurs moyennes mesurées à l'aide d'un photomètre d'aérosol à diffusion DustTrak DRX (mesure simultanément les fractions massiques et granulométriques) se situaient entre 39 et $1,5 \times 10^5 \text{ \mu g/m}^3$. Les concentrations massiques des composés volatils totaux pendant la fabrication, en utilisant une poudre de nylon (compatible avec l'imprimante 3D SLS), étaient de 113 \mu g/m^3 à 1285 \mu g/m^3 .

Dans le cadre de la quantification en termes de nombre de particules mesurées pendant toutes les phases du L-PBF, les concentrations maximales ont été observées principalement pendant les tâches manuelles effectuées par l'opérateur de la machine L-PBF. En effet, selon l'article (Graff & al., 2017), ils ont constaté que les pics de la concentration en nombre des particules dont la taille est comprise entre 10 à 300 nm étaient plus élevés que celle ayant une taille supérieure à 300 nm. La concentration en nombre des particules appartenant à la plage [10 nm ; 300 nm] était de $1,6 \times 10^4 \text{ \#/cm}^3$ lors du nettoyage de la machine L-PBF. Par la suite, ils ont conclu que la génération de particules inférieures à 300 nm était limitée sur le lieu de travail. Ils ont également mesuré les particules dans la gamme de taille [300 nm ; 10 \mu m] et ont noté que les concentrations maximales en nombre de particules aux endroits d'ouverture de la machine, d'aspiration, de manipulation du plateau de construction, de tamisage, de nettoyage et de remplissage de la machine avec de la poudre, allaient de $< 50 \text{ \#/cm}^3$ à un peu plus de 100 \#/cm^3 . Quelques premières études ont ensuite démontré que les concentrations élevées de particules étaient généralement plus évidentes pendant les tâches de post-fabrication avec des métaux tels que l'Inconel 781, le Ti64, l'AlSi₁₀Mg, et l'acier inoxydable martensitique.

Väisänen a montré quant à lui, que lors de la post-fabrication, les concentrations des aérosols variaient de 0,1 à $2,57 \text{ mg/m}^3$ (mesurées à l'aide d'un instrument DustTrak™). Les échantillons ont atteint un pic de 5200 \mu g/m^3 pendant la fabrication L-PBF. Les concentrations de particules ($1,5 \times 10^4$ à $2,2 \times 10^4 \text{ \#/cm}^3$) dépassaient les niveaux du bruit de fond (Väisänen & al., 2019).

Graff & al. ont effectué une mesure de l'exposition individuelle pendant 45 minutes au cours de tâches liées à la machine L-PBF : l'ouverture de la machine, l'aspiration du plateau de construction, le tamisage de la poudre métallique, le nettoyage de la machine et son remplissage avec de la poudre. La mesure de l'exposition individuelle des opérateurs à plusieurs métaux

inhalables a confirmé l'exposition aux particules métalliques ($210 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Cr ($< 44 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Ni ($< 99 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Co ($< 38 \mu\text{g}/\text{m}^3$) et Fe ($< 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (Graff & al., 2017).

Sur une autre étude, les expositions des opérateurs aux poudres d'Inconel 718 et Ti6AlV4 ont été étudiées simultanément, afin de déterminer leurs niveaux lors des différentes tâches de la fabrication métallique (Ljunggren & al., 2019). Les résultats des fractions de particules inhalables et respirables provenant d'un échantillonnage personnel ont indiqué que les opérateurs étaient exposés à des niveaux détectables de Ni, Cr, Fe et Ti. Toutes les données d'exposition personnelle étaient conformes à leurs VLEP respectives, à l'exception de l'exposition personnelle inhalable au Co d'un opérateur ($28,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

5. Problématiques d'hygiène et sécurité lors de la fabrication additive

5.1 Principaux risques des procédés de fabrication additive métallique

L'essor de cette technologie doit aller de pair avec la prise en compte des risques éventuels pouvant être repérés et leur réduction au niveau le plus faible possible. Les principaux risques rencontrés en fabrication additive sont notamment ceux liés à l'exposition à des produits dangereux, les risques d'incendie et d'explosion, les risques liés à l'utilisation de machines, de lasers, de lampes UV ou de faisceau d'électrons. Cette liste n'est pas exhaustive et d'autres risques tels ceux liés à la manutention d'éléments lourds (plateaux, pièces, cassettes de chargement par exemple) peuvent exister.

- Risque chimique

Quel que soit le procédé, il importe de prendre en compte le risque chimique. De nombreux matériaux peuvent être utilisés, organiques ou inorganiques (métalliques, minéraux). Les poudres et les liants sont spécifiquement formulés pour la fabrication additive ; différents additifs leur sont incorporés, sélectionnés parmi une très vaste gamme en fonction du procédé et du matériau.

Les étapes post-fabrication, de traitement, de finition et de nettoyage nécessitent également l'emploi de produits chimiques.

Sous l'action de la chaleur, lors de la fabrication elle-même ou lors des traitements ultérieurs, de nombreux composés gazeux se dégagent, notamment les monomères ou les composés de base, des composés organiques volatils du monoxyde de carbone, du cyanure d'hydrogène, etc., provenant du début de décomposition des matériaux. Leur nature et leur

quantité dépendent du matériau et du procédé mis en œuvre. La présence de particules ultrafines a par ailleurs été relevée.

L'exposition, via l'inhalation ou par contact cutané, à la poudre métallique ou bien aux produits de traitement et de nettoyage utilisés peut avoir des conséquences sur la santé comme des irritations, des allergies, des atteintes du système nerveux, voire même des tumeurs ou des effets sur la reproduction. La surcharge pulmonaire peut être produite lorsqu'on utilise de la poussière en grande quantité, même si elle n'est pas considérée toxique, ce qui peut conduire aussi à des maladies chroniques comme la fibrose pulmonaire. Afin d'identifier les dangers associés aux produits manipulés, il est important de consulter leur fiche de données de sécurité (FDS - INRS).

Pour réduire les expositions et les maintenir en dessous des valeurs limites d'exposition professionnelle (lorsqu'elles existent), des installations de captage des poussières, des aérosols, des gaz doivent être prévues avec une évacuation à l'extérieur des locaux. Pour une meilleure efficacité, le dispositif de captage devrait être intégré à la machine dès sa conception. Toutes les machines n'en sont pas encore équipées et il importe d'être vigilant sur ce point.

À l'ouverture de la machine, l'extraction de la pièce fabriquée est une opération qui expose particulièrement l'opérateur. Sur certaines machines, de grandes quantités de poussières sont émises. De plus, cela arrive parfois de voir l'opérateur dégager la pièce à mains nues ou à l'aide d'une balayette ou d'une soufflette à air comprimé. Ces pratiques doivent être proscrites vu la présence du risque. L'ouverture de la machine en fin de processus devrait commander la mise en route d'un système d'aspiration des poussières émises. Il est important de veiller au port des gants et à l'utilisation d'un aspirateur (adapté filtre HEPA). D'autres opérations comme le chargement de la machine, les traitements après fabrication, le nettoyage fin après traitement peuvent également être à l'origine d'expositions.

Peu d'études ont encore été menées sur les expositions individuelles et ambiantes et les effets sur la santé des produits utilisés ne sont pas tous connus. Néanmoins, l'observation des installations montre que des situations exposantes sont rencontrées. L'évaluation du risque chimique doit impérativement être réalisée, au cas par cas, en incluant l'intégralité des étapes. Les pratiques et les moyens à mettre en place sont similaires à ceux recommandés pour toute activité exposante à des agents chimiques dangereux.

- **Risque d'explosion**

Les poussières de matières plastiques, les poudres métalliques (titane, aluminium, etc.), les poussières de bois forment en mélange avec l'air des atmosphères explosives. Ce risque d'explosion est encore plus élevé dans un appareil fermé et mal ventilé. De plus, les matières plastiques isolantes peuvent provoquer l'accumulation de charges électrostatiques capables de s'évacuer sous forme de décharge électrostatique dont les conséquences peuvent être désastreuses dans une atmosphère explosive.

Il convient d'être particulièrement vigilant sur ces points et de prendre en compte ces éléments lors de la conception de la machine et de son implantation.

- **Risque machines**

La prévention des risques s'appuie sur des exigences réglementaires de conception et d'utilisation des machines. Pour respecter ces exigences de conception, le fabricant ou le concepteur de machines peut s'appuyer sur des normes harmonisées. Dans le domaine de la fabrication additive, les normes spécifiques restent à élaborer, les fabricants ne disposent donc pas, à l'heure actuelle, de référentiel donnant présomption de conformité pour ces machines. Pour garantir la sécurité des utilisateurs, une importance toute particulière doit être donnée à l'analyse des risques afin de supprimer ou réduire les risques dès la conception. La directive européenne « Machines » exige d'ailleurs que l'évaluation des risques tienne compte des situations normales d'utilisation mais également des situations anormales prévisibles (par exemple, éviter le risque de brûlure provoquée par un plateau chaud en cas d'intervention en cours de fabrication sur une imprimante 3D (procédé fil fondu)). Un travail conjoint entre le fournisseur et l'utilisateur lors de l'achat de la machine permet de mieux appréhender les différents cadres d'utilisation et d'intégrer la sécurité à la conception. Par ailleurs, l'utilisateur de machines doit veiller au maintien en état de conformité de ses machines et mettre en œuvre des mesures pour assurer la sécurité du personnel et sa formation.

Malgré son apparente simplicité, la fabrication additive ne doit pas amener à négliger l'évaluation des risques qu'elle peut faire courir pour la santé et la sécurité des opérateurs ainsi que la mise en place de dispositifs de prévention adaptés. De manière générale, il convient d'être vigilant quant à la manipulation des poudres organiques ou inorganiques et à l'émission des produits de dégradation thermique de ces composés. Ces technologies ont encore été peu investiguées par les organismes en charge de la prévention des risques professionnels et il

devient nécessaire d'accompagner leur essor par des études permettant d'évaluer plus précisément les risques encourus et les dispositifs de prévention à mettre en œuvre ainsi que par l'élaboration de normes pour rendre les machines plus sûres.

A part les 3 grands risques cités précédemment, il y a d'autres risques supplémentaires comme : le risque de l'apparition des troubles musculo-squelettiques (TMS) dû à la manipulation de charges lourdes représentées par les récipients de poudres métalliques, le risque d'exposition aux rayonnements du laser, les risques d'incendies et d'explosions même parfois, surtout lorsqu'il s'agit d'une atmosphère avec une grande concentration de particules et une forte pression (Gaffet, 2009).

5.2 Mesures préventives de gestion des risques des procédés de fabrication additive métallique

EPC

Les équipements de protection collective (EPC) sont des dispositifs techniques qui isolent un danger des personnes potentielles exposées à ce même danger. La fonction principale des équipements de protection collective consiste à réduire à un niveau acceptable les risques auxquels les travailleurs sont exposés.

Cet équipement est intégré ou ajouté aux moyens de production ou aux postes de travail. Il est dit de protection collective s'il assure indistinctement la sécurité du salarié affecté au poste et celle des autres personnes présentes à proximité. Les équipements de protection collective permettent de protéger l'ensemble des opérateurs et sont dans ce sens à privilégier.

Quatre principes régissent les moyens de protection collective :

- La protection par éloignement (balisage, déviation...),
- La protection par obstacle (rambarde de sécurité...),
- La protection par atténuation d'une nuisance (insonorisation du local, encoffrement de la pièce usinée, aspiration de poussière, ventilation...),
- La protection par consignation d'une fonction dangereuse lors d'interventions.

Les mesures de protection collective sont mises en place lorsque les mesures de prévention portant sur l'élimination ou la réduction du risque ne sont pas suffisantes. La protection collective

visé à limiter ou éviter l'exposition au danger des salariés, en réduisant la probabilité de rencontre avec le danger.

Captage à la source

Parmi les mesures de prévention adéquates pour faire face aux risques d'exposition aux particules ultrafines de la fabrication additive métallique, il y a le captage à la source.

Dans les situations où le travail en vase clos n'est pas techniquement possible, l'emploi d'un dispositif d'aspiration avec captage au plus près de la source d'émission est nécessaire. Les vitesses d'air de transport dans les conduits doivent être adaptées aux polluants transportés. Pour les poudres, un minimum de 20 m/s est requis afin d'éviter les dépôts dans les canalisations. L'air pollué doit être rejeté à l'extérieur, après traitement le cas échéant.

La réduction des risques au cours des opérations de fabrication additive, doit inclure une ventilation avec aspiration localisée. Un système de captage au plus près des émissions, de façon à évacuer les aérosols et les vapeurs. Il convient de doter les installations de captages localisés et avoir des dispositifs de captage au-dessus de l'ensemble des équipements (hottes aspirantes, plafonds filtrants, etc.), afin de maintenir un niveau d'exposition inférieur aux limites réglementaires.

EPI

Un équipement de protection individuelle, communément appelé EPI, est un vêtement, un accessoire ou un dispositif porté ou utilisé par une travailleuse ou un travailleur en vue de se protéger contre un risque susceptible de menacer sa santé ainsi que sa sécurité (INRS).

Les équipements de protection individuelle sont : les casques (ils sont devenus confortables, même par temps chaud, ce qui rend plus facile l'obligation de les porter), protections auditives, lunettes, masques, gants, chaussures, harnais.

Prévenir les accidents et les maladies professionnels grâce au port d'EPI demeure l'une des principales préoccupations pour bon nombre d'entreprises. Pourtant, les EPC doivent être privilégiés par rapport aux EPI. Si la prévention des risques mobilise tous les acteurs de l'entreprise, cela passe surtout par la formation et la bonne maîtrise de son matériel.

En ce qui concerne la fabrication additive, des EPI sont également nécessaires pour réduire le risque d'exposition non totalement éliminée par les mesures de protection collectives et le captage à la source : protection du corps, protection respiratoire, protection des yeux et enfin protection des mains.

Pour la protection du corps, tout d'abord, le port de la blouse est recommandé. Elle doit être portée fermée avec les manches baissées. Le port du pantalon est préférable de telles sortes à ne laisser aucune partie du corps exposée. Concernant les protections respiratoires, l'utilisation de l'appareil de protection respiratoire doit être limitée à des opérations courtes et exceptionnelles comme le nettoyage d'installations et le transvasement de poudre.

Pour les filtres à poussières/aérosols, il faut utiliser des masques normés FFP2 ou FFP3. Ensuite, pour la protection des yeux, le port de lunettes de protection est obligatoire dans le cas général lors de la manipulation et de l'utilisation de machine outils. Pour la fabrication additive spécifiquement, on privilégiera une protection répondant aux exigences de la norme EN166, de domaine d'utilisation allant de 5 (gaz et fines particules de poussières) à 9 (métaux fondus et solides chauds). Il faudra s'assurer que la résistance aux chocs et particules soit indiquée (S-F-B-A), ainsi que la résistance à la détérioration de particule fine (K), la résistance à la buée (N) et le marquage CE. Enfin, trois risques majeurs menacent les mains : la brûlure thermique, la brûlure chimique et les coupures. Il est conseillé de porter des gants imperméables et à longues manchettes, pour éviter que les produits ne pénètrent. Ils doivent être adaptés aux produits manipulés en fonction de leur composition (voir fiche de sécurité). Le port de gants est obligatoire lorsque l'étiquetage du produit à manipuler comporte les phrases de risques R27 et R24 (toxique par contact avec la peau), R21 (nocif par contact avec la peau ou encore R34 et R35 (provoque des brûlures). (Dubouch, 2020).



*Figure 25 : Equipements de protection individuelles
en fabrication additive (Source : INRS)*

Les expositions doivent être contrôlées par le biais de la hiérarchie des contrôles, qui inclut notamment la conception adéquate des installations et des processus, la ventilation et le dépoussiérage, un espace de travail adéquat et, en dernier recours, l'utilisation de technologies de protection individuelle comme les respirateurs (Figure 25).

6. Conclusion de l'étude bibliographique

Les procédés de fabrication additive sont aujourd'hui de plus en plus utilisés dans l'industrie. Parmi les différentes technologies existantes, les procédés additifs métalliques, et notamment les procédés en lit de poudre, qui semblent être les plus prometteurs pour la conception de produits mécaniques.

Lors de ce travail de thèse, nous avons investigué les problématiques liées à la fabrication additive métallique, particulièrement à l'exposition professionnelle aux nanoparticules métalliques qui peuvent représenter un danger potentiel sur la santé pour les opérateurs. Il est ainsi nécessaire d'identifier les phases les plus exposantes dans le processus de fabrication permettant de promouvoir de bonnes pratiques pour les industriels.

7. Bibliographie du chapitre 1

- Antonini J.M., Lewis A.B., Roberts J.R., Whaley D.A. (2003). Pulmonary effects of welding fumes: Review of worker and experimental. *Ind. Med*, 43, 350–360. <https://doi.org/10.1002/ajim.10194>
- A3DM additive manufacturing. [Les créateurs de bijoux impriment aussi]. Magazine. <https://www.a3dm-magazine.fr/>
- Biotech Finances. (2017). Envision TEC Receives FDA Approval for E-Denture Material to 3D Print Removables. https://www.biotech-finances.com/envisiontec-receives-fda-approval-for-e-denture-material-to-3d-print-removables__trashed/
- BMW Group. Impression 3D parfaite avec la production additive. Magazine. <https://www.bmw.com/fr/innovation/imprimerie-en-3d.html>
- Borm P.J., Robbins D., Haubold S., Kuhlbusch T., Fissan H., Donaldson K., Schins R., Stone V., Kreyling W., Lademann J., Krutmann J., Warheit D. & Oberdorster E. (2006). The potential risks of nanomaterials: a review carried out for ECETOC. *Particle and Fibre Toxicology*. 3, 11. <https://doi.org/10.1186/1743-8977-3-11>
- Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail CCHST. Comment les matières particulaires passent-elles dans l'appareil respiratoire ? Réponses SST. https://www.cchst.ca/oshanswers/chemicals/how_do.html
- Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC). (2017). Classement des fumées de soudage. <https://www.cancer-environnement.fr/564-Vol-118--Cancerogenicite-du-soudage,-du-trioxyde-de-molybdene-et-de-loxyde-dindium-etain.ce.aspx>
- Chen R. K., Jin Y., Wensman J. & Shih A. (2016). Additive manufacturing of custom orthoses and prostheses. A review. *Elsevier* (12): 77-89. https://scholar.google.com/citations?view_op=view_citation&hl=en&user=6W9W8NUAAAAJ&citation_for_view=6W9W8NUAAAAJ:QIV2ME_5wuYC
- Choi J.P., Shin G.H., Lee H.S., Yang D.Y., Yang S., Lee C.W., Brochu M., Yu J.H. (2017). Evaluation of Powder Layer Density for the Selective Laser Melting (SLM) Process.

Materials transactions - Rapid publication, 58(2), 294-297. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2016364>

Dassault Systems. (2018). 3D Design & Engineering Software. <https://www.3ds.com/>

Dubouch, N. (2020). Les contraintes HSE en fabrication additive. Metal blog. <https://metalblog.ctif.com/2020/06/01/les-contraintes-hse-en-fabrication-additive/>

Elder A. & Oberdorster G. (2006). Translocation and effects of ultrafine particles outside of the lung. *Clinics in Occupational Environment Medicine*, 5(4), 785-96. <https://doi.org/10.1016/j.coem.2006.07.003>

Ennan A., Kiro S., Oprya M. & Vishnyakov V. (2013). Particle size distribution of welding fume and its dependency on conditions of shielded metal arc welding. *Journal of Aerosol Science*. (64): 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2013.06.006>

Finances Biotech. (2017). Envision TEC Receives FDA Approval for E-Denture Material to 3D Print Removables. Star Rapid. https://www.biotech-finances.com/envisiontec-receives-fda-approval-for-e-denture-material-to-3d-print-removables__trashed/

Formlabs. (2021). Guide de prototypage rapide pour le développement de produits. <https://formlabs.com/fr/blog/guide-ultime-prototypage-rapide-developpement-produit-impression-3d/>

Gaffet E. (2009). Aspects sécurité des nanomatériaux et nanoparticules manufacturés. *Techniques de l'ingénieur*. https://www.researchgate.net/profile/EricGaffet/publication/260843674_Aspects_securite_des_nanomatériaux_et_nanoparticules_manufactures/links/00b4953280e0dded28000000/Aspects-securite-des-nanomateriaux-et-nanoparticules-manufactures.pdf

Graff P., Ståhlbom B., Nordenberg E., Graichen A., Johansson P., Karlsson H. (2017). Evaluating measuring techniques for occupational exposure during additive manufacturing of metals: A pilot study. *Industrial Ecology*, 1(21): 120-129. <https://doi.org/10.1111/jiec.12498>

- Haider A., Mat L., Ghadbeigi H. & Mumtaz K. (2017). In-situ residual stress reduction, martensitic decomposition and mechanical properties enhancement through high temperature powder bed pre-heating of Selective Laser Melted Ti6Al4V. *Materials Science and Engineering: A. Science Direct*, 695: 211-220. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.04.033>
- Hatch T.F. & Gross P. (1964). *Pulmonary Deposition and Retention of Inhaled Aerosols*. Academic Press. 192. New York London
- HiSoUR Art Culture Histoire. Fabrication de laminage de feuilles. <https://www.hisour.com/fr/sheet-lamination-manufacturing-40663/>
- Imprimantes 3D. (2020). Une brève histoire de la fabrication additive. <https://www.lesimpressions3d.com/une-brève-histoire-de-la-fabrication-additive/>
- ISO/ASTM 52900. (2015). ISO. Fabrication additive - Principes généraux - Fondamentaux et vocabulaire. <https://www.iso.org/fr/standard/74514.html>
- Kety S. (2019). Fabrication additive : Comprendre le processus d'élimination des poudres métalliques. 3D Adept Media. <https://3dadept.com/fabrication-additive-comprendre-le-processus-delimination-des-poudres-metalliques/>
- Krewski D., Acosta Jr., Henry M.A., Anderson M., John C., Bailar III, Boekelheide K., Brent R., Charnley G., Cheung V.G., Green Jr.S., Kelsey K.T., Kerkvliet N.I., Li A.A., McCray L., Meyer O., Patterson R.D., Pennie W., Scala R.A., Solomon G.M., Stephens M., Zeise J.Y.L. (2010). Toxicity testing in the 21st century: a vision and a strategy. *Journal of Toxicology and Environmental Health B*, 13(0): 31-158. <https://doi.org/10.1080/10937404.2010.483176>
- Kreyling W.G., Blanchard J.D., Godleski J.J., Haeussermann S., Heyder J., Hutzler P., Schulz H., Sweeney T.D., Takenaka S., Ziesenis A. (1999). Anatomic localization of 24- and 96-h particle retention in canine airways. *Journal of Applied Physiology*, 87: 269–284. <https://doi.org/10.1152/jappl.1999.87.1.269>
- Kreyling W.G. & Scheuch G. (2000). Clearance of Particles Deposited in the Lungs. In *Particle-Lung Interactions*. CRC Press. 76 - 323. <https://doi.org/10.1201/b14423-11>

- Kuempel E.D., Tran C.L., Castranova V., Bailer A.J. (2008). Lung dosimetry and risk assessment of nanoparticles: evaluating and extending current models in rats and humans. *Journal of Inhalation Toxicology*, (18) : 717–724. <https://doi.org/10.1080/08958370600747887>
- Lefevre G. (2015). Le procédé d'impression 3D Polyjet ou jet d'encre. *A3DM Additive Manufacturing*. <https://www.a3dm-magazine.fr/news/fabrication-additive-metallique/procede-de-fabrication-additive-slm>
- Ljunggren S., Karlsson H., Stahlbom B., Krapic B., Fornander L., Karlsson L.E., Bergström B., Nordenberg E., Ervik T.K., Graff P. (2019). Biomonitoring of Metal Exposure During Additive Manufacturing (3D Printing). *Safety Health Work*. 10 (4): 518-526. <https://doi.org/10.1016/j.shaw.2019.07.006>
- Madeeli. (2017). Fabrication additive : enjeux et impacts en Occitanie/ Pyrénées-méditerranée. https://disciplines.actoulouse.fr/sti/sites/sti.disciplines.actoulouse.fr/files/fichiers/filieres/productique/rc_contact/fabrication-additive-en-occitanie-etude-2016.pdf
- Möller W., Felten K., Sommerer K., Scheuch G., Meyer G., Meyer P., Häussinger K. & Kreyling W.G. (2008). Deposition, retention, and translocation of ultrafine particles from the central airways and lung periphery. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*. 177(4): 426-32. <https://doi.org/10.1164/rccm.200602-301OC>
- Muller P. (2013). Fabrication additive de pièces multimatériaux. HAL open science. p183. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00918030>
- Nagahanumaiah & Ravi, B. (2014). *Comprehensive Materials Processing*. Science Direct, 10: 345-373. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.01014-1>
- OSHA Factsheet. (2013). Controlling Hazardous Fume and Gases during Welding. https://www.osha.gov/sites/default/files/publications/OSHA_FS-3647_Welding.pdf
- Ostiguy C., Soucy B., Lapointe G., Woods C., Ménard L. & trottier M. (2008). Les effets sur la santé reliée aux nanoparticules. IRSST. <https://www.irsst.qc.ca/media/documents/PubIRSST/R-558.pdf>
- Pailleux M. (2013). Etude in vitro de la toxicité de nanoparticules de boehmite. <https://www.theses.fr/2012EMSE0646>

- Ricaud M. (2017). Fumées de soudage et des techniques connexes.
<http://www.inrs.fr/media.html?refINRS=ED%206132>
- Rousset D., Bau S., Matera V., Bemer D., Oury B. (2019).
Métrologie des Particules Fines et Ultrafines en Environnement de Travail. 35èmes
journées nationales de santé au travail dans le BTP. Centre des congrès Robert Schuman.
https://www.sistbtp-lorraine.fr/wp-content/uploads/2019/07/Rousset-et-al-SST-BTP-2019-05-23_vF.pdf
- Salome, C. M., Marks G.B., Savides P., Xuan W., Woolcock A.J. (2000). The effect of
insecticide aerosols on lung function, airway responsiveness and symptoms in asthmatic
subjects. *European respiratory journal*. 16(1): 38-43.
<https://erj.ersjournals.com/content/16/1/38>
- Sorensen A.R., Thulstrup A.M., Hansen J., Ramlau-Hansen C.H., Meersohn A., Skytthe A.,
Bonde J.P. (2007). Risk of lung cancer according to mild steel and stainless-steel
welding. *Scandinavian journal of work, environment & health*. 33(5): 379-386.
<https://doi.org/10.5271/sjweh.1157>
- Star Rapid. Additive Manufacturing Applications: Medical Devices.
<https://www.starrapid.com/blog/additive-manufacturing-for-medical-applications/>
- Stefaniak A.B., Du Preez S. & Du Plessis J.L. (2021). Additive Manufacturing for Occupational
Hygiene: A Comprehensive Review of Processes, Emissions & Exposures. *Journal of
Toxicology and Environmental Health, Part B*, 24(5): 173-222.
<https://doi.org/10.1080/10937404.2021.1936319>
- Tashiro S., Zeniya T., Yamamoto K., Tanaka M., Murphy K., Yamamoto A., Suzuki K. (2010).
Numerical analysis of fume formation mechanism in arc welding. *Journal of Physics D:
Applied Physics*. (43): 1-12. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/43/434012>
- Valdivieso C. (2021). The role of AM in the automotive industry. *3D printing news*.
<https://www.3dnatives.com/en/the-role-of-am-in-the-automotive-industry/>
- Väisänen A.J.K., Hyttinen M., Ylönen S., Alonen L. (2019). Occupational exposure to gaseous
and particulate contaminants originating from additive manufacturing of liquid,

powdered, and filament plastic materials and related post-processes. *Occupational and Environmental Hygiene*. 3: 71-258. <https://doi.org/10.1080/15459624.2018.1557784>

Veolia planet. Innovation: 3D food printing arrives in our kitchens. <https://www.planet.veolia.com/en/3d-printing-food-in-our-kitchens-innovation-france>

Voestalpine Additive Manufacturing. Additive Manufacturing Solutions for Aerospace Industry. <https://www.voestalpine.com/additive-manufacturing/en/applications/additive-manufacturing-solutions-for-aerospace/>

Williams C. (2019). Additive Manufacturing for Medical Applications. *Star Rapid*. https://www.starrapid.com/wpcontent/uploads/2019/02/dentures_for_web-300x200.jpg

Zhou Y., Liu J., Liang D., Shi W., Yang W., Zhou J. (2017). Effect of particle size and oxygen content on ignition and combustion of aluminum particles. *Chinese Journal of aeronautics*. 30(6): 1835-1843. <https://doi.org/10.1016/j.cja.2017.09.006>

Zhang Y., Jarosinski W., Jung Y.G., Jing Z. (2018). Additive Manufacturing: Materials, Processes, Quantifications and Applications. *Additive manufacturing processes and equipment*. Science Direct. 39-51. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812155-9.00002-5>

3D natives. (2018). La fabrication additive aérospatiale en pleine croissance <https://www.3dnatives.com/fabrication-additive-aerospatiale-120420183/>

Chapitre 2 : Matériels & Méthodes

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux méthodes et techniques expérimentales qui nous ont permis d'analyser les émissions générées par la machine de fabrication additive lors de ces travaux de thèse. La stratégie et les conditions des campagnes de mesurage que nous avons menées seront également discutés.

Pour ce faire, nous présenterons d'abord les appareils et les instruments de métrologie des aérosols en temps réel et en temps intégré. Dans un deuxième temps, nous détaillerons les techniques d'analyses physico-chimiques et toxicologiques utilisées. Enfin, nous présenterons en détail la machine de fabrication additive que nous avons utilisée au cours de nos travaux.

2. Les techniques de mesure des aérosols en temps réel et intégré

2.1. Détection des particules aérosolisées en temps réel

2.1.1. *NanoScan SMPS*

Le NanoScan SMPS mesure les distributions de taille unique et les concentrations de nanoparticules aérosolisées chaque seconde. Au regard de sa taille très compacte et de sa légèreté, le NanoScan SMPS est particulièrement adapté pour les applications qui exigent la portabilité comme les mesures sur les lieux de travail et les études sur le terrain. Cet instrument de métrologie mesure la distribution de la taille des nanoparticules de 10 à 420 nm. Il enregistre des concentrations qui peuvent aller jusqu'à 1 000 000 particules/cm³ (Figure 1).

Le NanoScan SMPS est une technologie qui combine quatre éléments :

1. **Pré-conditionneur** : un cyclone qui est utilisé pour éliminer les plus grosses particules.
2. **Chargeur de particules** : un chargeur unipolaire qui charge électriquement les particules.
3. **Sélecteur de taille** : un analyseur de mobilité différentielle (AMD) radial utilisé pour la résolution de la taille, la précision et aide à garder l'instrument compact et léger.
4. **Compteur de particules** : Un CPC à base d'isopropanol qui fournit les mesures à des concentrations élevées et faibles. L'instrument peut être utilisé avec une mèche rechargeable qui a une durée de vie d'environ 6 heures, ou avec un réservoir de liquide externe pour des mesures plus longues.

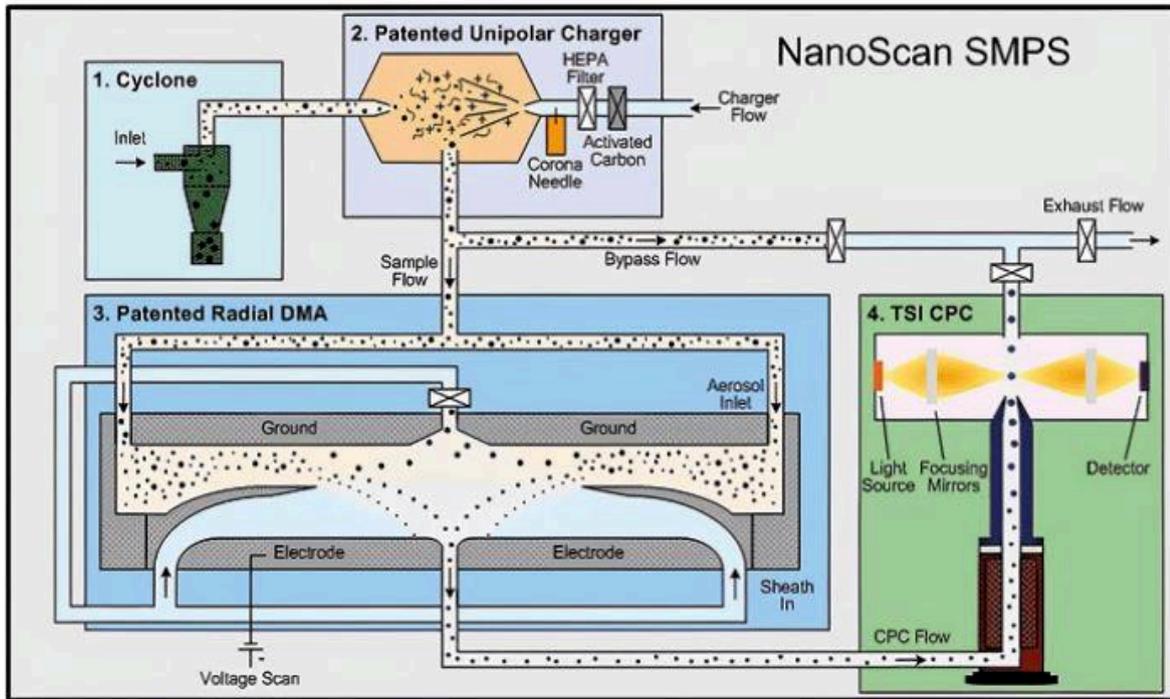


Figure 1 : Schéma du principe de fonctionnement du NanoScan SMPS 3910

(source : TSI Incorporated, Shoreview, MN (USA))

2.1.2. Compteur optique de particules (OPS)

Le compteur optique de particules (Optical Particle Sizer, OPS) 3330 est un appareil portable qui fournit des mesures rapides et précises sur la distribution de tailles et la concentration en nombre de particules, grâce à sa technologie de comptage. Sa gamme de détection des particules est entre 0,3 et 10 μm sur 16 canaux de taille réglable (Figure 2).

Alimenté par une batterie pour une autonomie atteignant 20 heures et doté d'un écran tactile, l'OPS est utilisé pour différentes applications (tests de filtres, mesures industrielles, surveillance de la qualité de l'air intérieur comme extérieur).

Dans notre stratégie de mesure en temps réel des aérosols, sur une large gamme de taille [10 nm ; 10 μm], nous avons associé les deux instruments TSI (NanoScan SMPS 3910 et OPS 3330). Nous les avons couplés (poste : champ proche), en se servant du flow-splitter, équipement que nous allons décrire dans ce qui suit. Les données de ces deux compteurs peuvent ainsi être fusionnées avec le logiciel MIM (Multi-Instrument Manager - Gestionnaire multi-instrument).

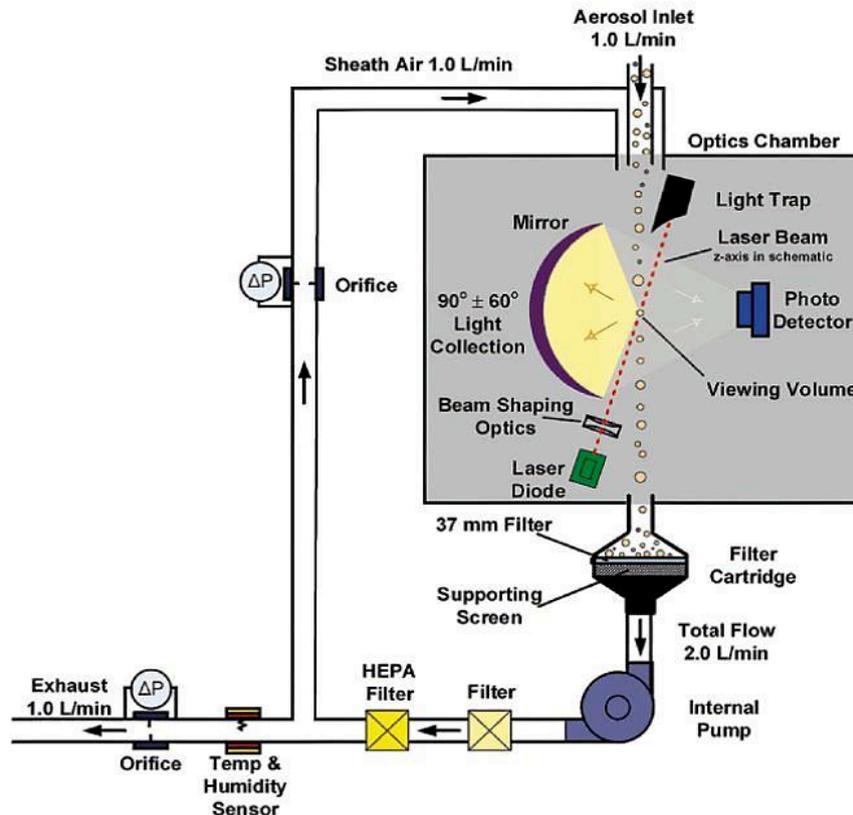


Figure 2 : Schéma du principe de fonctionnement de l'OPS 3330 (source : TSI Incorporated, Shoreview, MN (USA))

La figure 2 montre l'aérosol qui est aspiré dans l'entrée de l'appareil OPS avec un débit de 1 l/min. Immédiatement après, l'aérosol rentre dans la chambre optique, là où il sera exposé à un faisceau lumineux. Le flux sera filtré et contrôlé en mesurant la chute de pression à travers un orifice. Cette chute de pression est convertie ensuite en débit volumétrique avec une compensation de la pression atmosphérique absolue.

Après avoir traversé l'orifice, le flux d'air est acheminé vers la chambre optique, où il entoure le flux de l'échantillon (il n'y a pas d'accélération de flux ni de particules). Le flux d'air confine les particules de l'échantillon dans le flux central, puisqu'il est inutile de garder les particules dans le volume de la buse.

Après la mesure, le flux de particules sort de la chambre optique, aspiré en amont et en aval par chaque pompe. Le filtre en amont protège la pompe de toute contamination, alors que celui de l'aval permet l'élimination de toutes les particules restantes du flux d'air et celles qui peuvent s'échapper à la pompe.

2.1.3. Compteur de noyaux de condensation (CPC)

Le principe de fonctionnement d'un compteur de particules dit CPC consiste à exposer les particules d'aérosol à de la vapeur sursaturée, qui se condense sur les particules, leur permettant de croître à des tailles auxquelles elles peuvent être détectées optiquement (Figure 3, 4).

Ce compteur de particules est un outil utile pour surveiller la qualité de l'air intérieur dans les salles blanches et les lieux de travail, car il permet la mesure d'une concentration de particules qui peut atteindre 10^6 particules/cm³.

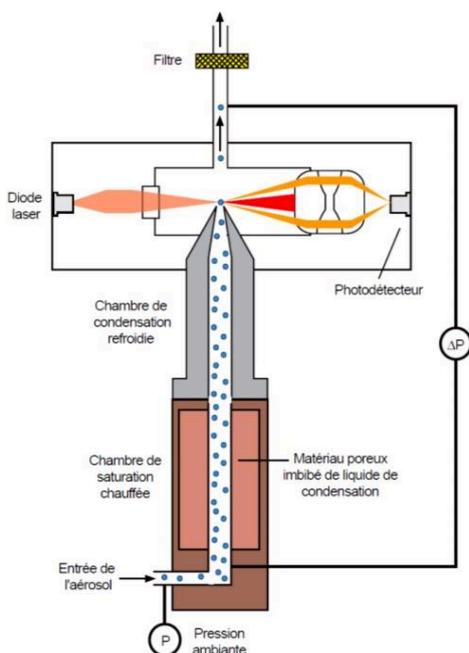


Figure 3 : Schéma de principe d'un compteur de noyaux de condensation (MétroPol INRS)



Figure 4 : Compteur de particules de condensation (CPC 3007) – (TSI Incorporated)

Le grand avantage du CPC est qu'il détecte des particules ultrafines aussi petites que 1 nm (plage de tailles de particules de 0,001 à > 1,0 μ m), et compte les particules jusqu'à 50 Hz. Son débit de prélèvement est de 0.7 l/min, il est doté aussi de sa capacité de fonctionnement sur batterie et d'enregistrement de données programmables.

Dans notre stratégie de mesure, nous avons utilisé un CPC modèle 3007 de TSI comme fournisseur, que nous avons connecté directement à la machine (poste : source), en se servant du flow-splitter, équipement que nous allons décrire dans ce qui suit.

La figure 4 explique le principe de fonctionnement d'un compteur de particules (CPC), qui est basé sur le grossissement des aérosols via la condensation d'un fluide, avant la détection optique des gouttelettes. Le fluide que nous pouvons utiliser peut-être de l'isopropanol du butanol, ou de l'eau (ou autre solution).

En même temps que le comptage, le CPC mesure aussi la taille des particules ultrafines produites et fournit ainsi une information sur le procédé de condensation des aérosols. Cet appareil dote d'un système de paramétrage élevé permettant la modification de certaines conditions comme la température de saturation, etc.

2.1.4. Testo DiSCmini

Le Testo DiSCmini est un analyseur de nanoparticules portable qui compte les particules et mesure leur diamètre moyen, leur taille moyenne ainsi que la surface déposée dans les poumons (LDSA), sur la base de la charge électrique des aérosols (Figure 6).

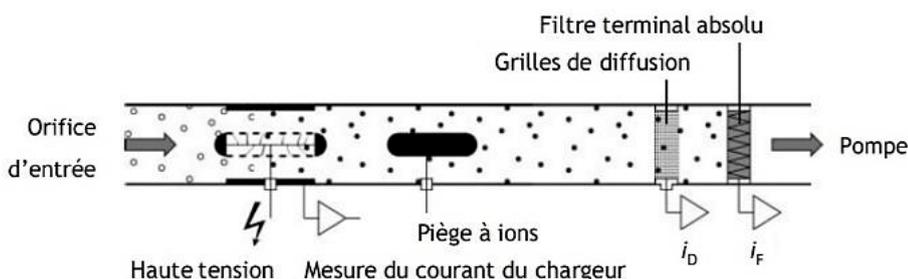


Figure 5 : schéma du principe de fonctionnement d'un DiSCmini



Figure 6 : Testo DiSCmini portable

Il peut être utilisé pour surveiller l'exposition humaine aux particules ambiantes telles que la suie de diesel, les fumées de soudage ou les nanoparticules industrielles. La petite taille du Testo DiSCmini le rend bien adapté pour les tâches de mesure mobiles sur site. La fréquence de mesure élevée de 1 Hz pour les trois paramètres de mesure permet la détection de changements rapides dans l'aérosol. La gamme de taille détectée de cet appareil est entre 15 et 400 nm et il peut aller jusqu'à une concentration de 800 000 #/cm³.

La Figure 5 montre le principe de fonctionnement du Testo DiSCmini. Semblable à celui du CPC que nous avons expliqué précédemment, l'échantillon d'aérosol au voisinage des orifices d'entrée est aspiré au sein de l'instrument par l'intermédiaire d'une pompe qui assure un débit de

1 l/min. Les particules passent ensuite à travers un impacteur, qui joue le rôle du sélectionneur (retire les particules supérieures à 700 nm) afin d'éviter l'encrassement du système. Ensuite il y a le chargeur, comme son nom l'indique, son rôle est de charger les particules pour qu'elles portent un nombre de charges électriques donné en fonction de leur diamètre. Une fois les particules sont chargées, elles seront dirigées vers un ensemble de grilles de diffusion en acier inoxydable (cette étape nous permet de connaître la quantité de particules collectées). Au final, les particules collectées seront filtrées sur un filtre à très haute efficacité. Et par voie de conséquence, nous pouvons utiliser la cartographie qui nous permet de coupler les données DiSCmini pour obtenir un profil spacial de la concentration et de la taille des particules.

2.1.5. Lighthouse

Le Lighthouse est un appareil de conception ergonomique et léger. C'est un compteur de particules portable, doté d'un mode de concentration de masse qui se rapproche de la densité en g/m^3 (Figure 7).

Fournissant jusqu'à 6 canaux granulométriques de comptage simultané, le Lighthouse peut afficher des données de comptage de particules cumulées et différentielles ainsi que des données de température/humidité relative sur l'écran tactile (MedicalExpo, 2016).



Figure 7 : Compteur de particules Lighthouse HH3016
IAQ (Source : Handheld brochure, 2016)

Le compteur Lighthouse permet de détecter des tailles allant de 0,3 à 25 μm , en utilisant un débit de 0,1 CFM (2,83 l/min), et selon 6 canaux de mesure. Il permet notamment l'affichage de la concentration massique en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ avec des seuils à 2.5 μm et 10 μm pour la classification PM2.5 PM10. Sa limite de mesure de la concentration en nombre des particules peut atteindre 4 000 000 $\#/\text{cm}^3$.

2.1.6. Préleveur de nanoparticules (MPS)

Le Mini Particle Sampler MPS a été développé par l'INERIS (Institut national de l'environnement industriel et des risques, France) afin de proposer un appareil portable, simple et peu coûteux pour la collecte et l'analyse des particules (Figure 8).

Une nouvelle approche consiste à utiliser une grille TEM (Transmission Electron Microscopie) comme filtre pour collecter les particules. Cet échantillonneur permet de collecter des particules sur une grille TEM avec une efficacité de collecte élevée pour leur caractérisation. L'objectif du MPS n'est pas de collecter une grande quantité de particules pour la mesure de masse mais juste assez pour une analyse TEM.

D'après ses caractéristiques, une gamme de taille des particules qui se situe entre 1 nm et 1 μm , le diamètre de sa grille est de 3mm, un débit allant de 0,3 jusqu'à 1,5 l/min.



Figure 8 : Mini Particle Sampler (source : ecomesure)

2.2. Détection des particules en temps intégré

2.2.1. Cassettes de prélèvement

Les cassettes filtrantes peuvent échantillonner rapidement et en toute sécurité un large éventail de substances dangereuses, notamment la poussière respirable, les particules et les métaux en suspension dans l'air, les spores de moisissure, les allergènes (pollen, cellules de peau, parties d'insectes), les fibres d'amiante.

Lorsque la mesure des particules présentes dans l'air est nécessaire, l'utilisation de cassettes de prélèvement fait référence dans le domaine de la prévention (voir norme NF X43-269). Parmi les applications les plus courantes figurent les lieux de travail industriels, les hôpitaux et les établissements de santé, ainsi que les études sur la qualité d'air intérieur.

Pour réaliser un prélèvement, la cassette fermée doit être positionnée dans un endroit stable ou sur la zone respiratoire de l'opérateur, reliée en utilisant un tube flexible à une pompe de prélèvement, généralement fixée au niveau de la ceinture de l'opérateur (Baron, 2002).

Le débit de prélèvement est de 2 l/min ($\pm 5\%$). Le débit de la pompe est contrôlé à l'aide d'un débitmètre connecté à l'entrée de la cassette. La durée d'échantillonnage doit être choisie par l'échantillonneur en fonction des objectifs d'échantillonnage. Dans le cas de la mesure de l'exposition d'opérateur, le temps d'échantillonnage doit être représentatif de la durée du poste de travail et devrait idéalement être d'environ 8 heures (Kenny, 1997) (Kenny, 1999).

Dans le cadre de la détermination gravimétrique des particules de l'aérosol métallique, nous avons utilisé une membrane PVC (diamètre de pores 5 μm) avec un tampon en PVC pour éviter la déformation de la membrane ou du filtre, et obtenir une bonne étanchéité. Le choix du filtre dépend de la nature de l'aérosol prélevé, de la précision requise et d'éventuelles analyses complémentaires. En ce qui concerne l'analyse gravimétrique, le choix est guidé essentiellement par la sensibilité à l'humidité du matériau envisagé (qui gouverne en grande partie la limite de détection de la méthode) et par la capacité de rétention du filtre. Les prélèvements sont réalisés avec des cassettes fermées 3 pièces de diamètre 37 mm. Toutes les dispositions concernant l'assemblage et l'étanchéité des cassettes ont été vérifiées (Figure 9).

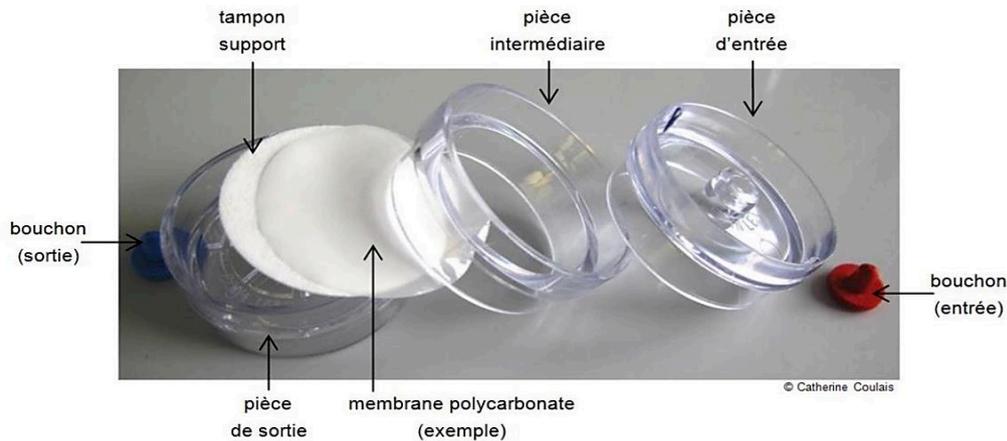


Figure 9 : Composants d'une cassette de prélèvement (Source : INRS)

2.2.2. Impacteur DLPI+

L'impacteur en cascade peut collecter des particules avec des diamètres aérodynamiques (points de coupure) de 10 nm à 10 μm , dans 3 à 13 fractions granulométriques différentes, et à des débits de 2, 10, 30 ou 100 L/min (Figure 10). Le nombre d'étages détermine la résolution en taille des échantillons collectés, et par conséquent détermine le niveau de détail des données générées à partir de l'analyse quantitative de ces échantillons collectés.

L'impacteur en cascade à plusieurs étages est largement utilisé pour déterminer la distribution de la taille des particules aérodynamiques des aérosols. Sa capacité de fractionnement de la taille dépend principalement de la taille des mailles de chaque étage. Cela permet à l'utilisateur d'identifier la taille des particules distribuées à partir de la source d'aérosol.

Les particules sont classées en fonction de leur diamètre aérodynamique ; les particules les plus grosses et ayant plus d'inertie sont collectées en premier dans les étages supérieurs de l'impacteur, et les particules plus petites et ayant moins d'inertie sont collectées en aval du flux gazeux. L'un des avantages de la méthode de classification par taille des impacteurs est la large acceptation du diamètre aérodynamique dans les normes nationales et internationales comme définition de la taille des particules. En fait, le plus souvent, le terme PM10, PM2.5 ou PM1.0 font référence à une taille aérodynamique des particules respectivement de 10 μm , 2,5 μm ou 1,0 μm . Mieux encore, l'impacteur permet une analyse gravimétrique et chimique des particules collectées et classées par taille. Par conséquent, les impacteurs sont le meilleur choix lorsque la distribution de la taille en masse et la composition chimique des particules sont intéressantes.

Dans notre étude, nous avons utilisé un distributeur de particules de type Dekati® « Low Pressure Impactor (DLPI+) » qui fonctionne à basse pression, et permet la collecte de très petites particules jusqu'à 16 nm. Ce modèle d'impacteur Dekati® est bien caractérisé, et soumis à un étalonnage complet afin de déterminer les points de coupe exacts des étages d'impacteurs.



Figure 10 : Impacteur en cascade

(Source : DEKATI)

2.2.3. Cyclone d'échantillonnage

Un cyclone est un dispositif de séparation des particules d'un aérosol en fonction de leur diamètre aérodynamique D_{ae} (Figure 11). Le cyclone permet de réaliser une classification en taille des particules et a pour objectif de sélectionner une fraction des particules présentes dans l'atmosphère de travail (Buchan, 1986).

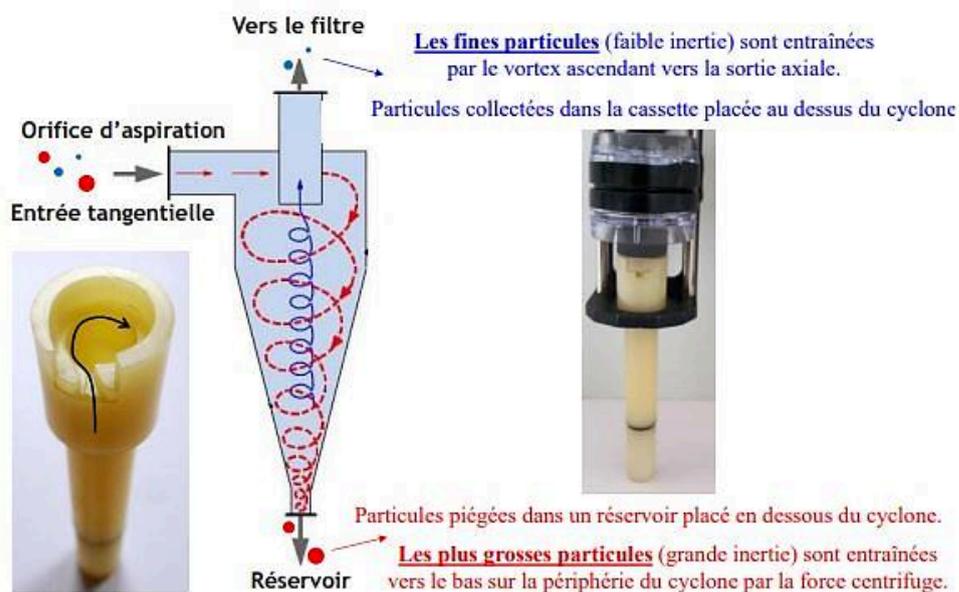


Figure 11 : Schéma de fonctionnement d'un cyclone. Photos d'illustration avec un cyclone Dorr-Oliver

Les particules rentrent dans le cyclone d'une manière tangentielle, ensuite elles subissent un mouvement circulaire à l'intérieur du cyclone. Avec une grande inertie, les plus grosses particules sont entraînées sur la périphérie interne du cyclone par la force centrifuge. Finalement, elles se retrouvent piégées en partie basse du cyclone, dans un réservoir prévu à cet effet et ne font plus partie de l'échantillon.

Les fines particules qui ont une faible inertie, s'éloignent moins de l'axe du cyclone et sont entraînées par un vortex ascendant vers une sortie axiale située en partie supérieure du cyclone. Elles sont collectées dans un dispositif porte-filtre telle qu'une cassette (étage terminal de filtration) et constituent ainsi l'échantillon de matière à analyser (Li, 2000).

Pour réaliser le prélèvement de la fraction conventionnelle alvéolaire d'un aérosol, le cycle a bien été dimensionné pour cela. La probabilité qu'a une particule entrant dans le cyclone de le traverser jusqu'à l'étage collecteur est une fonction décroissante du diamètre aérodynamique ; elle est principalement caractérisée par son diamètre de coupure, d_{50} , qui correspond au diamètre pour lequel l'efficacité de pénétration du cyclone est égale à 50%. (Prélèvement des aérosols par cyclone, MétroPol INRS)

Pour le prélèvement des aérosols dans les atmosphères de travail, il existe plusieurs modèles de cyclones comme : Door-Olivier, GS-1, Higgins-Dewell, GK 2.69 et GK 4.162., etc.

Ces modèles sont caractérisés par des débits différents selon la fraction alvéolaire, équipées avec des filtres de 25 mm ou de 37 mm de diamètre, à l'exception du cyclone GK 4.162 qui ne fonctionne qu'avec des filtres de 47 mm.

3. Analyse physico-chimique

3.1. Granulométrie Laser

La distribution de la taille des particules est importante pour comprendre les propriétés physiques et chimiques d'un matériau. Pour effectuer cette analyse, on utilise la granulométrie laser, une technique qui a été créée dans les années 1970.

L'analyse par diffraction laser, également connue sous le nom de spectroscopie par diffraction laser, est une technologie qui utilise les schémas de diffraction d'un faisceau laser impactant un objet de taille allant du nanomètre au millimètre, pour mesurer les dimensions géométriques d'une particule. La taille des particules est calculée en mesurant la variation

angulaire de l'intensité de la lumière diffusée, lorsqu'un faisceau laser traverse un échantillon de particules dispersées. Les grandes particules diffusent la lumière à de petits angles par rapport au faisceau laser et les petites particules diffusent la lumière à de grands angles.

D'après la théorie de Fraunhofer, cette technique fournit des résultats sous hypothèse que les particules analysées sont sphériques non poreuses et opaques. Ces particules ont un diamètre supérieur à la longueur d'onde, elles sont suffisamment éloignées les unes des autres, elles sont animées d'un mouvement aléatoire et diffractent la lumière avec la même efficacité quelle que soit leur taille.

L'analyse granulométrique est l'opération consistant à étudier la répartition des différents grains ou différentes particules d'un échantillon de poudre, en fonction de leurs caractéristiques (masse, taille, etc.). On peut distinguer trois diamètres spécifiques significatifs. D_{10} , la part des particules dont le diamètre est inférieur à cette valeur est de 10%. D_{50} , la part des particules dont le diamètre est inférieur et supérieur à cette valeur est de 50%. Également connu sous le nom de diamètre médian. Et le D_{90} , la proportion de particules dont le diamètre est inférieur à cette valeur est de 90%.

Pour notre cas, nous avons travaillé avec un granulomètre (Mastersizer 3000, Malvern) qui est un analyseur de taille de particules par diffraction laser (Figure 12), adapté à la mesure de particules de $0,1 \mu\text{m}$ à 3 mm . Une petite quantité d'échantillon ($\sim 0,25 \text{ g}$) est nécessaire pour l'analyse, et les résultats peuvent être enregistrés en 10 minutes/échantillon.



Figure 12 : *Granulomètre laser de type Malvern*

(Source : DKSH Malvern panalytical)

3.2. Microscopie à électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais, est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe

des interactions électrons-matière. Cette technique consiste à faire balayer un faisceau d'électrons focalisé sur la surface de l'échantillon pour créer une image. Les électrons du faisceau produisant divers signaux qui peuvent être utilisés pour obtenir des informations sur la topographie et la composition de la surface (Figure 13).

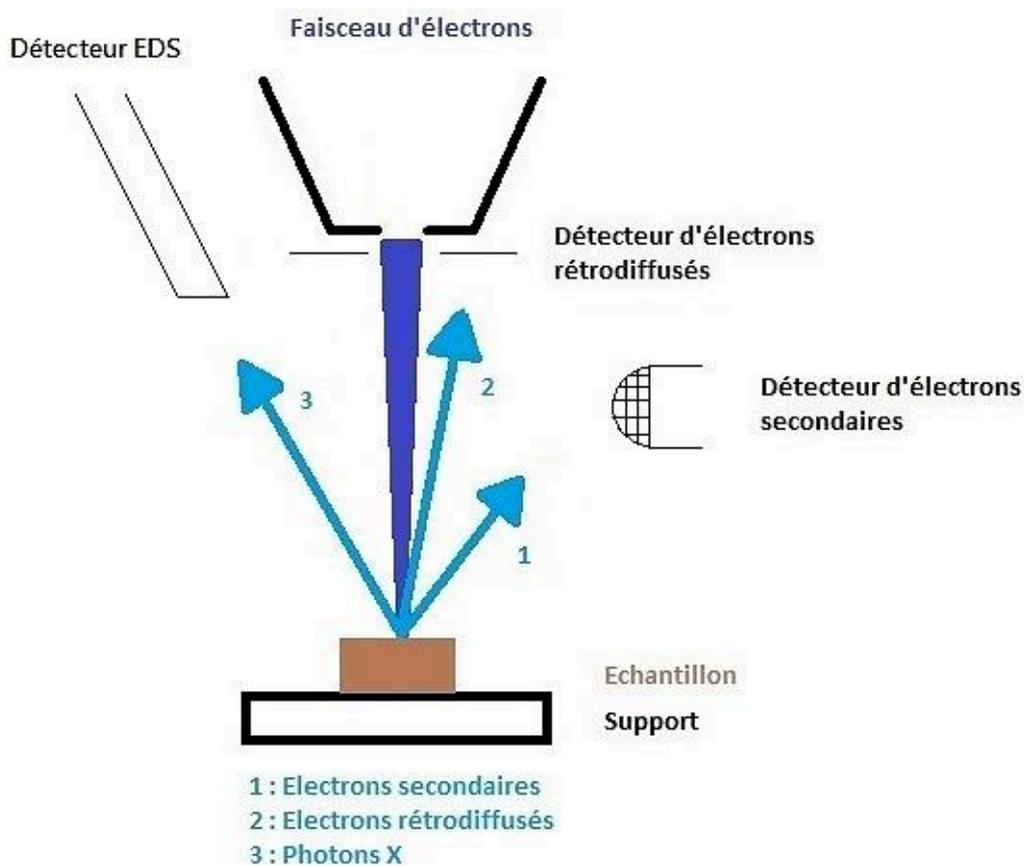


Figure 13 : Schéma du principe du microscope électronique à balayage

3.3. Microanalyse aux rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

La spectroscopie par rayons X à dispersion d'énergie (EDS, EDX, EDXS ou XEDS), ou microanalyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDXMA), est une technique d'analyse utilisée pour l'analyse élémentaire ou la caractérisation chimique d'un échantillon d'une manière qualitative.

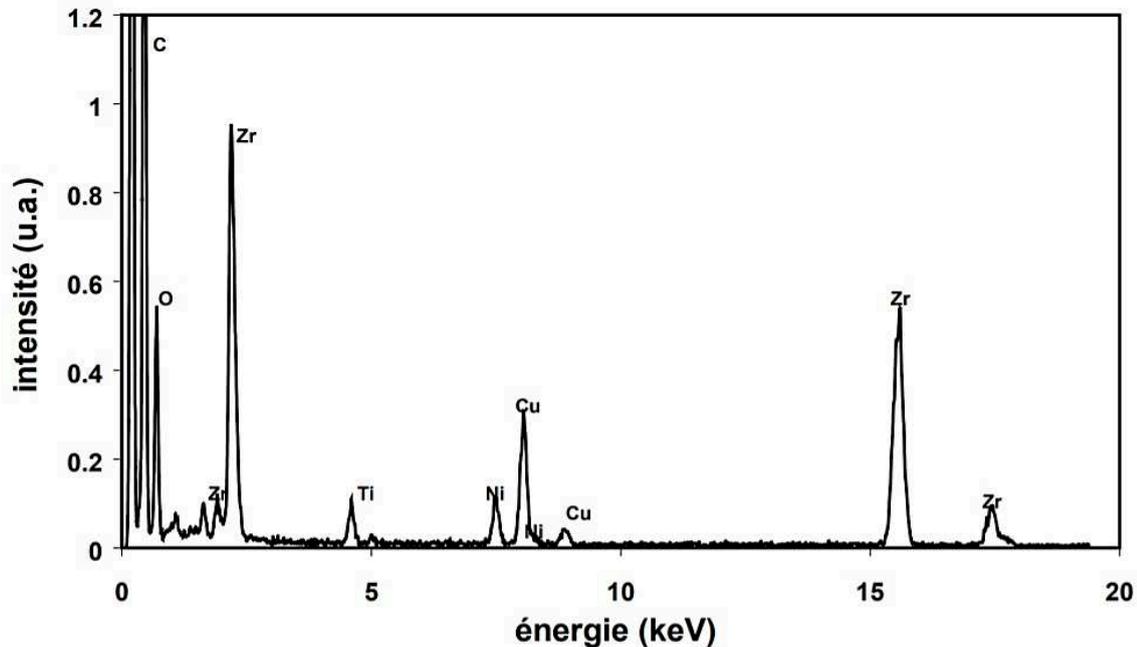


Figure 14 : Analyse EDX d'un précipité de zircon après chauffage (source : <http://csidoc.insa-lyon.fr/>)

Elle repose sur l'interaction entre une source d'excitation des rayons X et un échantillon. Ses capacités de caractérisation sont dues en grande partie au principe fondamental selon lequel chaque élément possède une structure atomique unique, permettant un ensemble unique de pics sur son spectre d'émission électromagnétique (ce qui est le principe fondamental de la spectroscopie). Les positions des pics sont prédites par la loi de Moseley avec une précision bien meilleure que la résolution expérimentale d'un instrument EDX typique.

L'analyse chimique qualitative par EDX sera utilisée dans cette étude, pour déterminer la composition chimique des particules des poudres métalliques recueillies soit directement de la machine de fabrication additive ou sur les filtres à cassette. Cette technique permet d'analyser les rayons X générés par l'échantillon placé sous le faisceau d'électrons du microscope électronique à balayage. Elle permet de valider la composition chimique et les éléments présents. (Figure 14)

3.4. Surface spécifique BET

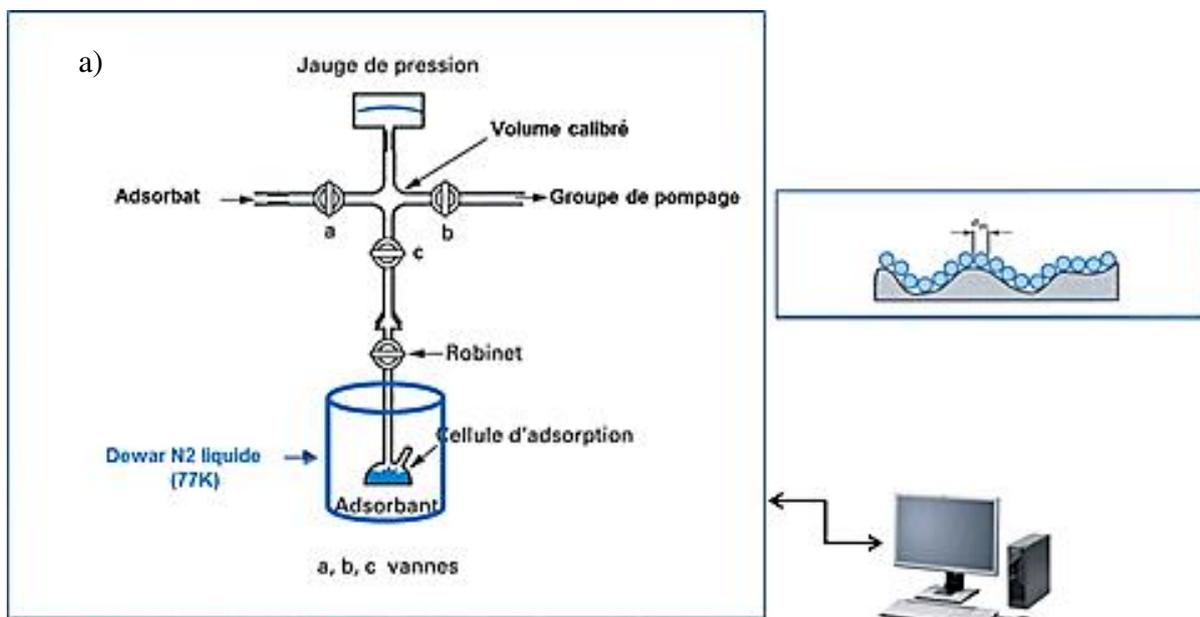
La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. La théorie de Brunauer-Emmett-Teller (BET) qui explique l'adsorption physique des molécules de gaz sur une surface solide, a pu conduire à une importante technique d'analyse pour la mesure et l'évaluation précise de la surface spécifique des matériaux.

Analyser la surface BET consiste à mesurer en plusieurs points l'aire de la surface spécifique d'un analyte (m^2/g). Pour cela, il faut d'abord analyser l'adsorption multicouche gazeuse (mesurée en fonction de la pression relative). L'absorption est mesurée à l'aide d'un gaz inerte qui circule en continu autour d'un échantillon solide, ou plutôt l'inverse (l'échantillon solide est suspendu dans un volume gazeux défini).

Grâce à l'équation BET, la quantité de gaz adsorbée, qui forme une monocouche sur la surface, peut être calculée à partir de l'isotherme mesurée. La quantité de molécules dans cette monocouche multipliée par l'espace requis par une molécule, donne la surface BET.

L'adsorption gazeuse à basse température est donc la méthode la plus utilisée pour déterminer la surface BET. Les gaz les plus généralement utilisés sont le krypton et surtout l'azote, en raison de sa disponibilité en grande pureté et de sa forte interaction avec la plupart des solides. De plus, l'azote est inerte et la taille de sa molécule est très bien connue, ce qui le rend approprié pour travailler avec les mesures BET. Pourtant, d'autres gaz peuvent être également utilisés, notamment la vapeur d'eau à température ambiante et le dioxyde de carbone à température ambiante et à -78°C .

Ainsi, en se reposant sur cette technique, l'analyse de la surface spécifique et de la distribution poreuse des poudres métalliques utilisées dans notre étude, ne présente plus de difficulté majeure (Figure 15).



b)



Figure 15 : a) Schéma du principe de l'absorption ; b) Analyseur de surface spécifique BET (TRISTAR II 3020 de MICROMERITICS)

3.5. Spectrométrie d'émission plasma (ICP)

La spectroscopie d'émission atomique de plasma à couplage inductif (ICP), est une technique d'analyse spectrale utilisée pour déterminer très précisément la composition élémentaire d'échantillons ; elle peut également être utilisée pour quantifier la concentration élémentaire dans l'échantillon. Lorsque l'énergie du plasma est donnée à un échantillon d'analyse, les éléments constitutifs (atomes) sont excités. Grâce au champ électromagnétique créé dans le tube de la torche par le courant à haute fréquence, le gaz argon est ionisé et un plasma est généré (Figure 16).

Pour la détection de la plupart des éléments du tableau périodique à des niveaux allant du milligramme au nanogramme par litre, la spectrométrie de masse à plasma à couplage capacitif (ICP-MS) reste la meilleure technologie d'analyse élémentaire à utiliser (instrument d'analyse puissant). Elle est utilisée dans de nombreuses industries, notamment dans la surveillance de l'environnement, l'analyse géochimique, la métallurgie, l'analyse pharmaceutique et la recherche clinique.

Pour obtenir la meilleure qualité de données de ces instruments, les méthodes de préparation et d'introduction des échantillons doivent être réalisées avec soin. De même, l'acquisition et le traitement des données doivent être minutieusement examinés.

Avant l'analyse ICP des métaux, une minéralisation demeure une étape obligatoire à réaliser. La minéralisation se fait par ajout d'eau régale (solution aqueuse d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique) sur l'échantillon dans un tube en téflon. Ce tube est scellé afin de supporter l'augmentation de pression lors de la digestion sous micro-ondes (environ 30 min, à comparer avec une méthode à reflux classique qui prend environ 2h30). Après minéralisation et centrifugation, les particules de sol sont déposées au fond d'une solution acide aqueuse limpide. Cette solution sera analysée par ICP-AES pour les métaux sauf le mercure, analysé par ICP-AAS. (Voir fichiers annexes pour le protocole de minéralisation et ICP suivi dans l'étude).

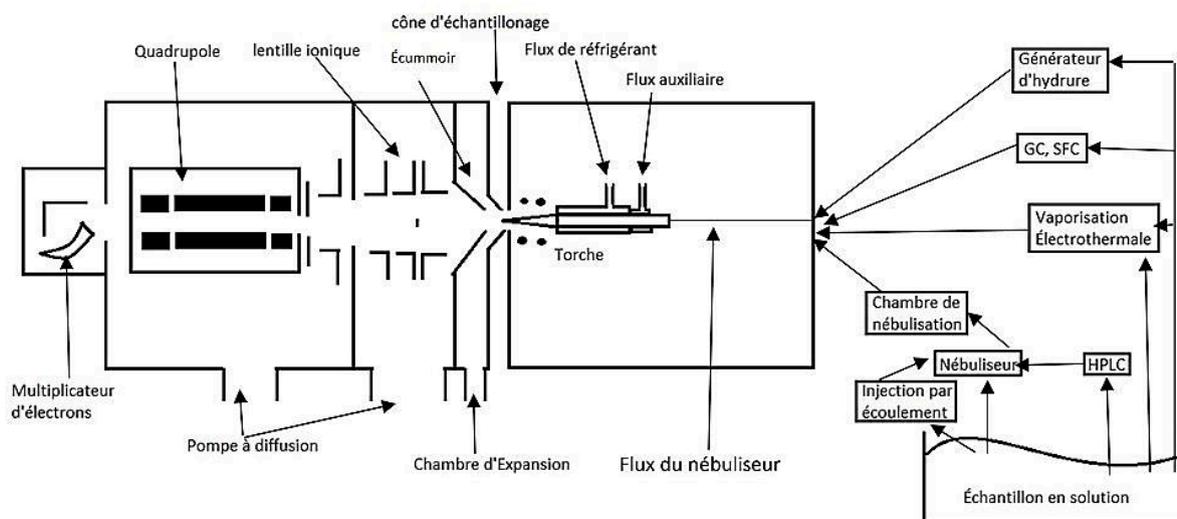


Figure 16 : Représentation schématique d'un montage ICP-MS

3.6. Gravimétrie

L'analyse gravimétrique est une technique de laboratoire utilisée pour déterminer la masse ou la concentration d'une substance en mesurant le changement de masse. La substance chimique à quantifier est généralement appelée l'analyte.

Il existe quatre types fondamentaux d'analyse gravimétrique : la gravimétrie physique, la thermogravimétrie, l'analyse gravimétrique par précipitation et l'électrodéposition. Ils diffèrent par la préparation de l'échantillon avant la pesée de l'analyte. La gravimétrie physique est le type le plus couramment utilisé en ingénierie environnementale.

En ce qui concerne notre étude, les particules collectées sur les filtres et celles captées dans la cassette constituent l'échantillon qui sera ensuite analysé en vue de déterminer la concentration moyenne en polluant dans l'air par la méthode gravimétrique (Kosasih, 2020).

Dans le cas d'une analyse de la masse de l'échantillon par méthode gravimétrique, la concentration massique en particules dans l'air se calcule de la manière suivante :

$$C_M = \frac{M}{V}$$

Avec, C_M : concentration massique en particules dans l'air (mg/m^3) ;

M : masse de particules prélevée sur le substrat de collecte (mg) ;

V : volume d'air échantillonné pendant le prélèvement (m^3) ;

4. Test toxicologique

4.1 Macrophages alvéolaires

Dans un système immunitaire, les macrophages pulmonaires représentent la première défense de l'organisme contre les particules inhalées. En effet, elles permettent d'éliminer les particules déposées dans les voies respiratoires qui ne sont pas éliminées par l'appareil muco-ciliaire (Kayat & al., 2011). Les macrophages proviennent de la différenciation de monocytes sanguins produits dans la moelle osseuse après infiltration dans un tissu. Leur morphologie peut changer en fonction de leur localisation anatomique. Quant à la taille, elles ont un diamètre d'environ 10-15 μm avec une forme ovale de cellules.

Pour nos tests de toxicologie *in vitro*, une lignée commerciale de macrophages immortalisés a été utilisée (Bowman & al., 2011) . Certaines études toutefois, leur préfèrent d'autres types cellulaires comme les pneumocytes ou encore des cellules primaires issues de prélèvements *ex vivo* par une technique de lavage broncho-alvéolaire. Cependant, il est difficile d'obtenir une culture stable de cellules primaires et la reproductibilité est souvent plus faible qu'avec une lignée immortalisée (Pailleux, 2013).

4.2 Réponses cellulaires étudiées

Les poudres métalliques utilisées dans les procédés de fabrication additive sont généralement de taille micrométrique (< 100 μm) et présentent souvent des risques toxicologiques par inhalation, en plus des dangers de réactivité, de combustibilité et d'instabilité. Pour évaluer la toxicité des particules nanostructurées, nous avons fait appel dans cette étude à deux tests reconnus dans le domaine de la toxicologie :

- a. **La réponse pro-inflammatoire « TNF- α » :** Le TNF- α est le facteur de mesure de nécrose tumorale dans le sang périphérique. C'est un outil utile pour évaluer les réponses inflammatoires dans un large éventail de maladies. Ce test est utilisé principalement pour l'évaluation des patients présentant une suspicion de troubles inflammatoires chroniques, tels que la polyarthrite rhumatoïde, les maladies inflammatoires de l'intestin, la spondylarthrite ankylosante ou les cancers. Le TNF- α (Tumour Necrosis Factor α) est donc une cytokine courante, qui stimule la phase de réaction inflammatoire aiguë associée à un état d'activation macrophagique. D'autres cytokines comme les interleukines IL-1 β et IL-6 (Interleukine 1 β ou 6) produites par les macrophages, les chimiokines, et les interférons peuvent aussi être dosés afin de déterminer l'activation de la réponse pro-inflammatoire. (Figure 17)

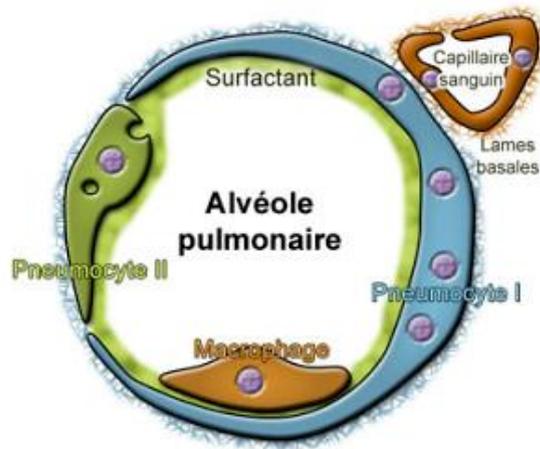


Figure 17 : Schéma structural des alvéoles pulmonaires, Source UNISCIEL

b. La cytotoxicité et la mesure de la « LDH » : Une autre technique très utilisée dans les études toxicologiques *in vitro* comme *in vivo*, est la détection extracellulaire de l'enzyme lactate déshydrogénase (LDH) comme marqueur de la cytotoxicité. La cytotoxicité se définit par sa capacité à altérer le fonctionnement cellulaire jusqu'à la mort de la cellule. Elle est souvent détectée par mesure de l'activité métabolique.

Ce test de cytotoxicité est non spécifique car il peut être utilisé dans l'évaluation d'un grand nombre de maladies et d'affections, afin de déterminer s'il y a des lésions tissulaires. Il s'agit notamment de l'anémie, des maladies du foie, des maladies pulmonaires et de certains types d'infections. Un test sanguin de dosage de la LDH peut être utilisé comme indicateur général de l'existence et de la gravité d'une lésion tissulaire aiguë ou chronique. Si une forte cytotoxicité est induite, il est aussi possible de déterminer le mécanisme préférentiel de mort cellulaire induit. L'apoptose, mécanisme de mort cellulaire programmée est en effet à différencier de la nécrose, destruction cellulaire due à un traumatisme (Figure 18).

Une des grandes limitations des études de toxicité *in vitro* des nanomatériaux est l'absence de standardisation sur le choix des tests, des concentrations, de la dispersion des nanomatériaux ou encore du temps de contact entre les cellules et ces nanomatériaux (Schweinberger & MeyerPlath 2011; Krug & Wick 2011).

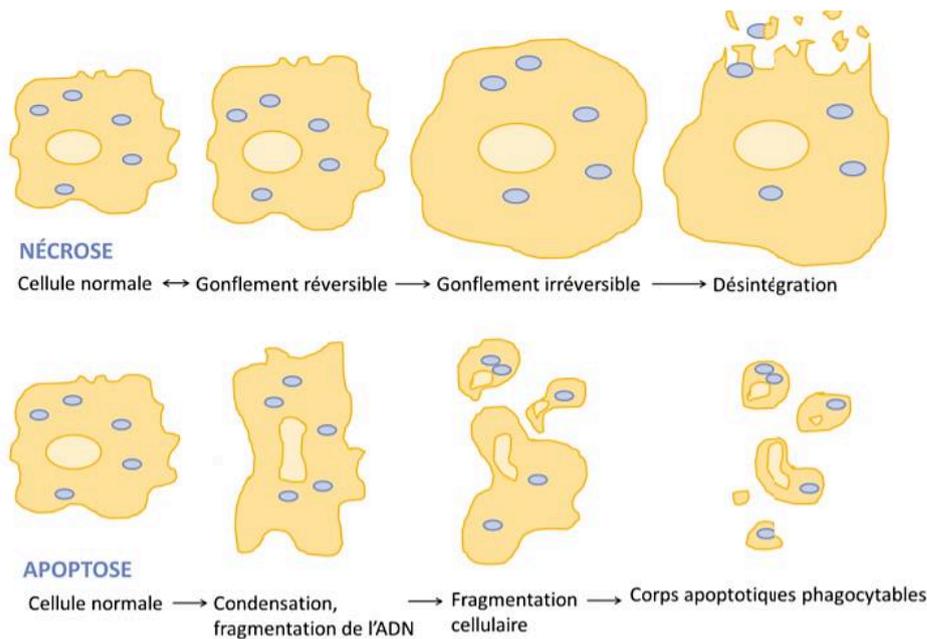


Figure 18 : Représentation schématique de l'apoptose : mort cellulaire physiologique, qui peut toutefois avoir lieu dans un contexte pathologique, et de la nécrose : mort cellulaire pathologique (adapté de Roche Diagnostics 2008)

5 Machine Laser- Powder Bed Fusion (L-PBF)

5.1 Description de la machine L-PBF

Le système Pro X200 est un équipement de fabrication rapide par ajout de matière. C'est le dernier né de la famille « ProX ». Conçu pour un environnement de production de prototypes fonctionnels ou de pièces complexes en série, il est caractérisé par une puissance laser adaptée à un volume de fabrication intermédiaire entre la Pro X100 et la Pro X300.

Son fabriquant est 3D Systems, Cette machine est dotée d'une capacité de 140 x 140 x 100 mm, comme volume de fabrication, en utilisant principalement des poudres métalliques ayant une granulométrie (D_{50}) qui peut aller de 4-5 μm jusqu'à 100 μm . Son champ d'application est le prototypage et la fabrication rapide des pièces techniques en série.

Ses dimensions sont : 1,20 m en largeur, 1,50 m en profondeur et 1,95 m en hauteur. (Figure 19). Sa puissance consommée peut arriver jusqu'à 10KVA maximum en 400 V tri. La puissance de son laser est 400 W. Son cycle de mise en couche est paramétrable en fonction du matériau et de l'épaisseur de couche souhaitée. La température interne de son enceinte thermique

peut être réglée jusqu'à environ 100°C, sous atmosphère contrôlée (balayage continu par gaz inerte).

Le chargement et le déchargement du plateau de construction se fait sans ouverture directe de l'enceinte de fabrication, via un sas de transfert. On peut visualiser le processus de fabrication via un hublot de visualisation directe accessible de l'extérieur.



Figure 19 : Machine Pro X200

Le système Pro X200 est conforme à l'ensemble des dispositions de la directive machines 2006/46/CE et à ses amendements, ainsi qu'aux directives européennes.

Quant au local de fabrication, la température de travail est entre 15 à 30°C, le pourcentage d'humidité entre 20 et 90% avec un renouvellement d'air neuf minimum de 50 m³/h. La machine utilise deux gaz pour l'inertage, soit l'azote ou bien l'argon avec une pression entre 6 et 8 bars.

5.2 Etapes de préparation de la machine Pro X200

5.2.1 *Initiation et lancement de la machine de fabrication additive*

Pour préparer la machine SLM de type Pro X200 à lancer une fabrication, il est important d'initialiser les axes juste après son démarrage, pour pouvoir charger ensuite le fichier CFAO de l'objet souhaité à réaliser. Ensuite, nous procédons au chargement du plateau. Pour ce faire, la partie supérieure du piston de frittage est d'abord nettoyée, puis le piston d'alimentation sera chargé en poudre (Figure 20). Être équipé d'EPI lors de la manipulation de la poudre métallique à l'extérieur de l'enceinte. Une fois que le lit de poudre est programmé dans la machine, puis vérifié, la fabrication peut être lancée sans oublier de vérifier l'inertage de l'enceinte qui a pour but d'atteindre la valeur du taux d'oxygène souhaité.

- Lancement de fabrication

En chargeant le plateau de fabrication et en créant le lit de poudre, la fabrication est lancée. La mise en couche en séquence permettra d'obtenir l'objet final en 3D après un certain temps de fabrication qui dépendra du volume et de la complexité de la pièce à fabriquer. (Figure 20, 21)

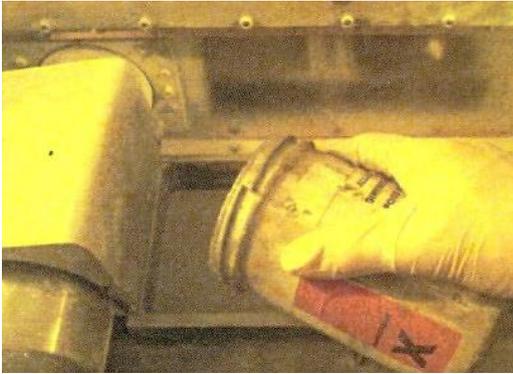


Figure 20 : Versement de la poudre dans le piston d'alimentation

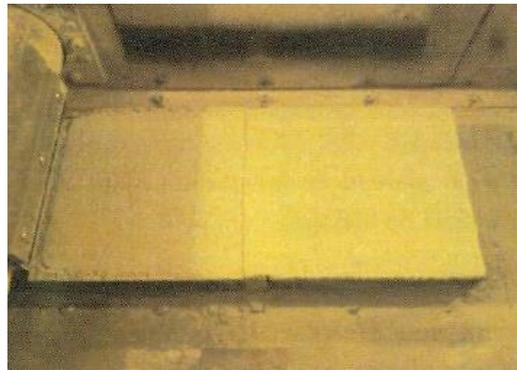


Figure 21 : Lit de poudre correct

5.2.2 Déchargement de la machine

Une fois la fabrication 3D terminée, il faut nettoyer le plateau de construction/ frittage. Pour cela, l'ouverture de la porte de la machine et de la trappe du sas est nécessaire, déjà pour extraire et récupérer la pièce fabriquée et ensuite pour nettoyer l'enceinte en se servant du pinceau et de la raclette (Figure 22). Après, le reste de la poudre non fusionnée est récupéré pour en recycler le maximum.

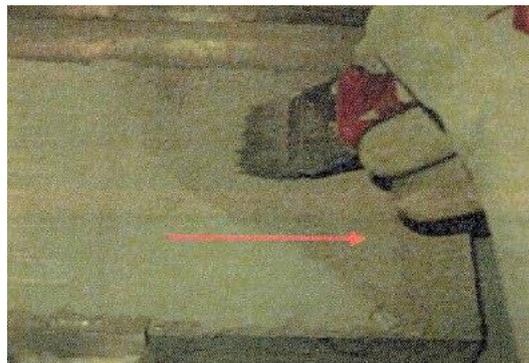


Figure 22 : Sens de balayage de la poudre non frittée

5.2.3 Arrêt de la machine

Pour arrêter le système de la machine de fabrication, il faut attendre que la production finisse en premier temps, fermer ensuite le module client ainsi que le driver du module Manager en le mettant en mode off. Fermer les vannes d'air comprimé et le gaz également.

6. Les postes de travail et la stratégie de mesure adoptée

Cette étude vise à caractériser les particules en suspension dans l'air, ainsi que celles émises directement à la source d'une machine de fabrication additive métallique. Mieux encore, elle vise à quantifier les niveaux d'exposition professionnelle associés. Pour y parvenir, une méthodologie de mesure a été déployée autour d'une machine de fabrication additive de type L-PBF. Cette méthodologie de mesure concerne à la fois les postes de travail à considérer et les opérations potentielles qui peuvent représenter une exposition pour l'opérateur. La Figure 23 montre une photo des différents couplages qui ont été réalisés entre la machine de fabrication additive métallique et les instruments de mesure en temps réel, notamment en utilisant le flow splitter illustré dans la Figure 24.

6.1. Points de mesure

Il s'agit de 3 positions où nous avons placés les appareils de mesure afin de définir notre stratégie de mesurage : la source de la machine (S) ; le champ proche (CP) ; l'opérateur (O) (Figure 25).

- **La source**

La machine de fabrication additive métallique est la source numéro 1 de production ou d'émission d'aérosols et l'une des principales problématiques HSE (Hygiène - Sécurité - Environnement). D'où l'importance de mettre en évidence les taux d'émissions de particules ultrafines (PUF) dégagés de la source, cela veut dire dans la machine de fabrication elle-même.

Pour les prélèvements à la source, nous avons effectué un assemblage permettant de coupler quelques instruments de mesure (CPC, impacteur en cascades, cassette de prélèvement) avec la machine. Ce montage est réalisé grâce à un équipement appelé « flow splitter » ou diviseur de flux. Comme son nom l'indique, il permet de répartir le débit d'entrée sur 4 sorties. (Figure 23, 24).



Figure 23 : *Couplage lié à la machine
en utilisant un flow splitter*



Figure 24 : *Diviseur de flux utilisé au niveau
de la source*

- ***Le champ proche***

Dans l'environnement de travail étudié (local de fabrication), le champ proche est fixé une distance de 1.2m par rapport à la machine SLM. A ce niveau, on a mis en place un ensemble d'instruments de métrologie en temps réel et intégré, qui vont permettre de caractériser les émissions collectées.

- ***Opérateur***

L'opérateur assure la programmation de la machine de fabrication additive métallique, charge la poudre dans la machine, récupère l'objet 3D réalisé dans l'enceinte de fabrication et effectue les opérations de nettoyage. Il est possible que ce dernier soit exposé à l'inhalation de particules fines et de nanoparticules présentes dans l'air du local de fabrication. D'où l'importance d'étudier ce qui se passe au niveau de sa zone respiratoire. Pour cela, nous l'avons équipé avec une cassette de prélèvement positionnée sur sa zone de respiration en position horizontale, reliée à une pompe qui a un débit de 2 l/min. L'utilisation de ce débit spécifique est liée aux performances de prélèvement de la cassette fermée par rapport à la fraction inhalable, régulièrement critiquée dans la littérature scientifique (X.Simon, O.Witschger, 2019). L'opérateur a été aussi équipé l'opérateur avec un DiSCmini. Les éléments constituant de la stratégie de mesure adoptée sont représentés sur la Figure 25.

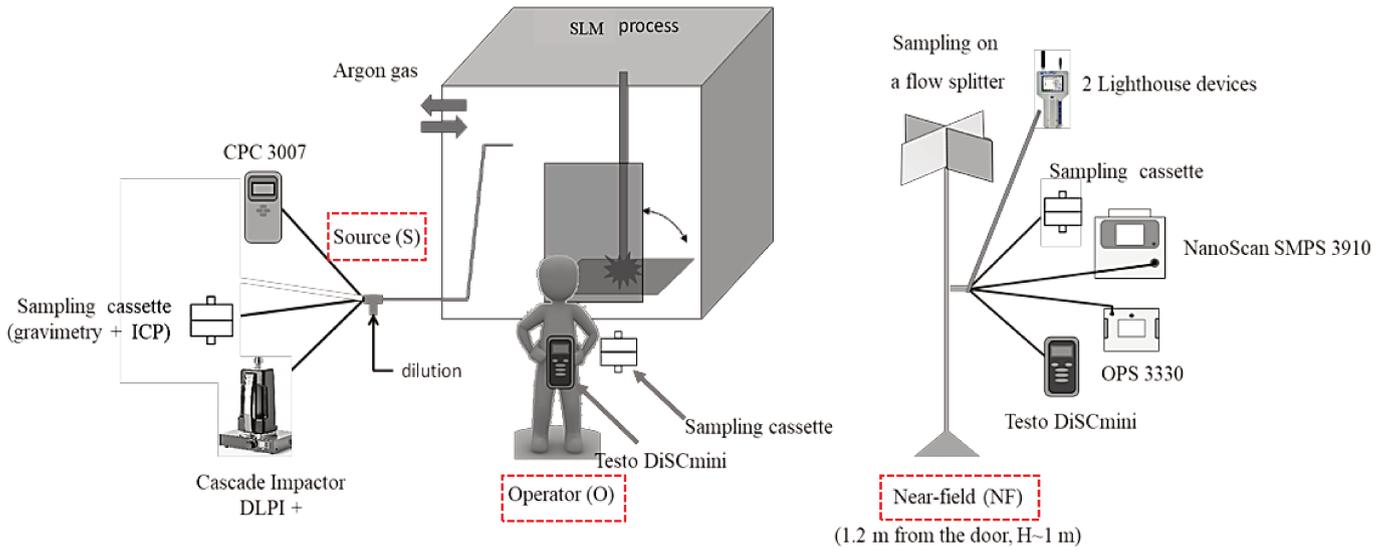


Figure 25 : Stratégie adoptée lors des campagnes de mesure

6.2. Opérations réalisées autour de la machine L-PBF

La machine de fabrication additive métallique comme la SLM, passe par des phases différentes et subit plusieurs opérations dans le but de réaliser des produits en 3D bien conformes au cahier de charge.

Les opérations auxquelles nous nous sommes intéressées sont : la manipulation des poudres lors des opérations de tamisage, le chargement de la poudre tamisée dans la machine SLM, la fabrication de l'objet, l'ouverture de la porte de l'enceinte de fabrication pour récupérer la pièce fabriquée en 3D, le déballage / dépoussiérage de l'enceinte de fabrication et le nettoyage par aspiration ou par essuyage (nécessaire pour maintenir l'ensemble des postes de travail propres).

- **Tamisage de la poudre**

Dans tous les processus de métallurgie des poudres, de la fabrication additive (impression 3D) au moulage par injection, en passant par le surfacage thermique, les peintures et les revêtements, les particules de poudres métalliques ont généralement une taille homogène (à part quelquefois lorsque nous cherchons une certaine distribution, afin de minimiser les vides entre particules). Les produits fabriqués à partir de poudres métalliques dépendent de la durabilité de la qualité de la poudre métallique. Cette qualité peut être compromise si la poudre n'est pas homogène. Donc, pour garantir une granulométrie précise, nous avons intérêt à faire appel au tamisage pour satisfaire cette demande.

Il existe plusieurs tamis industriels de poudres : tamis vibrant, tamis centrifuges, tamis à ultrasons, tamis sous vide/pression, etc.

Le tamis vibrant pour poudres élimine toute particule surdimensionnée et convient dans la majorité des fois au conditionnement des poudres métalliques. Les bonnes particules passent à travers le tamis, et sont ainsi conditionnées pour la fabrication. Généralement, la maille du tamis (peut aller de 0.08 mm à 80 mm) doit être un peu supérieure à la taille de la poudre métallique. Justement en ce qui concerne nos poudres étudiées, nous avons utilisé une tamiseuse, modèle « RETSCH sieve shaker as 200 » avec un écartement de maille de 53µm, pour éliminer les agglomérats et/ou agrégats de tailles supérieures, et rendre les poudres plus aériennes (particules aérées) puis séparer toutes les projections (plus grosses que 53 µm) qui peuvent exister dans la poudre.

- ***Chargement de la poudre***

Le chargement de la poudre métallique dans la machine de fabrication additive représente réellement la première phase vers la réalisation de l'objet 3D. Après avoir stocké la poudre dans un local de stockage (zone de conditionnement), la tamiser ensuite (Figure 26, 27) (à l'exception de la poudre neuve), pour assurer une homogénéité de granulométrie, vient ensuite l'opération du chargement dans la machine en quantité suffisante pour pouvoir réaliser le volume 3D désiré. Il n'y a pas de contact direct avec la poudre lors des opérations de chargement/déchargement.



Figure 26 : *Opération du tamisage de la poudre métallique*



Figure 27 : *Modèle de tamiseuse RETSCH shaker as 200*

- ***Phase de fabrication métallique***

L'opérateur en fabrication additive poudre métallique sélectionne les paramètres d'impression et charge dans la machine le fichier numérique préparé par le service méthode ou le bureau d'études. Il réalise la conduite de la machine pour le lancement, le suivi et la fin de la production. Le temps de fabrication change d'un plateau à autre, c'est en fonction des objets à réaliser.

- ***Ouverture de la porte de l'enceinte de fabrication / Déballage et nettoyage***

L'enceinte de fabrication est définie comme étant l'endroit dans la machine où la pièce 3D est produite. Contrairement au local de fabrication, qui désigne toute la pièce où se trouve la machine, le tamiseur, l'aspirateur, le bureau, les armoires, la boîte à gants, etc.

Pour extraire la pièce construite, l'ouverture de la porte de la machine est bien l'action à faire une fois la fabrication est terminée. A ce stade, une émission potentielle de nanoparticules est émise dans l'atmosphère de travail et qui peut rester en suspension dans l'air, d'où l'importance d'étudier ce qui se passe lors de cette opération.

Quand la pièce est réalisée, l'opérateur extrait la pièce de la matière première non transformée, dépoudre et nettoie la machine en utilisant les outils et les équipements spécifiques pour les poudres métalliques comme le pinceau pour débiller (dépoudrage) (Figure 28), l'aspiration d'air (Atmosphère Explosive) (Figure 29), et le nettoyage par essuyage au chiffon. (Figure 30)



Figure 28 : *Déballage de l'enceinte de la machine de fabrication additive SLM*



Figure 29 : Aspiration et nettoyage de la pièce fabriquée en 3D



Figure 30 : Nettoyage du plateau de fabrication

7. Conclusion

Ce chapitre représente les méthodes utilisées lors des campagnes de mesure dans les ateliers de fabrication additive métallique. Partie importante pour se familiariser avec l'ensemble des instruments de métrologie et de laboratoire et comprendre le rôle de chaque équipement. Dans les chapitres à venir, nous allons traiter des résultats des mesures effectuées pour pouvoir répondre à l'objectif principal de la thèse et caractériser les aérosols générés de la L-PBF pour la fabrication additive en couplant notamment l'ensemble des techniques et appareils cités précédemment.

8. Références du chapitre 2

- Baron P.A. (2002). Using a filter bypass leakage test for aerosol sampling cassettes. *Occupational and Environmental Hygiene*. 17 (9): 593-597. <https://doi.org/10.1080/10473220290057871>
- Bowman P. D., Wang, X., Meledeo M. A., Dubick M. A. & Kheirabadi B. S. (2011). Toxicity of aluminum silicates used in hemostatic dressings toward human umbilical veins endothelial cells, HeLa cells, and RAW267. 4 mouse macrophages. *Journal of Trauma and Acute Care Surgery*. 71(3): 727-732. <https://doi.org/10.1097/TA.0b013e3182033579>
- Buchan R.M., Soderholm S.C., Tillery M.I. (1986). Aerosol sampling efficiency of 37 mm filter cassettes. *American Industrial Hygiene Association Journal*. 47 (12): 825-831. <https://doi.org/10.1080/15298668691390728>
- Corbari L., Cambon-Bonavita M.-A., Long G. J., Grandjean F., Zbinden M., Gaill F. & Compère P. (2008). Iron oxide deposits associated with the ectosymbiotic bacteria in the hydrothermal vent shrimp *Rimicaris exoculata*. *Biogeosciences*. 5 (5): 1295 –1310. <https://doi.org/10.5194/bg-5-1295-2008>
- DKSH Malvern panalytical. Granulomètre laser de type Malvern. <https://www.googleadservices.com/pagead/aclk>
- Ecomesure. Mini particle sampler. MPS. <https://ecomasure.com/en/scientific-instruments/mini-particle-sampler-mps>.
- Goldstein J.I., Newbury D.E., Michael J.R., Ritchie N.W.M., Scott J.H.J., Joy D.C. (2018). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer. ISBN 978-0-306-47292-3. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-1-4939-6676-9>
- INRS. Metropol méthode prélèvement Composants d'une cassette de prélèvement METHPRELEV. https://www.inrs.fr/dms/metropol/MethodPrelevementMetropol/METHPRELEV_53-1/MetroPol-Method-Prelevement-METHPRELEV_53.pdf
- INRS. Nanomatériaux, nanoparticules. Métrologie – Principe d'un compteur de noyaux de condensation. <https://www.inrs.fr/risques/nanomateriaux/metrologie.html>.

- Kenny L.C., Aitken R.J., Baldwin P.E.J., Beaumont G.C., Maynard A.D. (1999). The sampling efficiency of personal inhalable aerosol samplers in low air movement environments. *Journal of Aerosol Science*. 30(5) : 627-638. <http://bdsp-ehesp.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=188466>
- Kenny L.C., Aitken R., Chalmers C., fabriès J.F., Gonzalez-Fernandez E., Kromhout H., Lidén G., Mark D., riediger G., Prodi V. (1997). A collaborative European study of personal inhalable aerosol sampler performance. *Annals of Occupational Hygiene*. 41(2) : 135-153. [https://doi.org/10.1016/S0003-4878\(96\)00034-8](https://doi.org/10.1016/S0003-4878(96)00034-8)
- Kosasih F.U., Cacovich, S., Divitini, G., Ducati, C. (2020). Nanometric Chemical Analysis of Beam-Sensitive Materials: A Case Study of STEM-EDX on Perovskite Solar Cells. *Advanced Science News, Small Methods*. <https://doi.org/10.1002/smt.202000835>
- Li S.-N., Lundgren D.A., Rovell-Rixx D. (2000). Evaluation of six inhalable aerosol samplers. *American Industrial Hygiene Association Journal*. 61 : 506-516. <https://doi.org/10.1080/15298660008984562>
- MedicalExpo. La Marketplace B2B de l'équipement médical. (2016). Compteur de particules Lighthouse HH3016 IAQ. Handheld brochure. <https://www.medicalexpo.fr/request/form.html>
- TSI Incorporated. Compteur de noyaux de condensation 3007. Shoreview, MN (USA). <https://tsi.com/categories-de-produits/compteurs-de-particules-et-detecteurs/compteurs-de-noyaux-de-condensation/compteur-de-noyaux-de-condensation-3007/>.
- TSI Incorporated. Optical Particle Sizer (OPS) 3330. Shoreview, MN (USA). [https://tsi.com/products/particle-sizers/supramicron-capable-particle-sizer-spectrometers/optical-particle-sizer-\(ops\)-3330/](https://tsi.com/products/particle-sizers/supramicron-capable-particle-sizer-spectrometers/optical-particle-sizer-(ops)-3330/).
- TSI Incorporated. NanoScan SMPS Nanoparticle Sizer 3910. Shoreview, MN (USA) <https://tsi.com/products/particle-sizers/scanning-mobility-particle-sizer-spectrometers/nanoscan-smps-nanoparticle-sizer-3910/>.

Chapitre 3 : Exposition professionnelle pendant la fabrication additive métallique : une étude de cas de la fusion laser sur lit de poudre d'un alliage d'aluminium

Introduction

Ce chapitre 3, représente une caractérisation des émissions générées au cours de la fabrication additive métallique. Il s'agit d'une étude de cas en travaillant avec des poudres métalliques neuves et réutilisées, de l'alliage d'aluminium (AlSi10Mg). L'objectif de ce chapitre est de mettre l'accent sur la caractérisation de l'exposition professionnelle au cours de la fabrication additive (fusion laser sur lit de poudre).

Nous nous sommes intéressés, selon plusieurs cycles de fabrication, à de nombreuses phases de travail en amont et en aval du processus de la fabrication additive : le bruit de fond avant la fabrication, le tamisage de la poudre, le chargement de la machine L-PBF, la fabrication, le déchargement de la machine, le déballage de la poudre et le nettoyage de la machine ont été analysés. Les mesures ont été effectuées en suivant une stratégie de mesurage combinant la caractérisation des aérosols à la source (dans la machine L-PBF), au niveau du champ proche (à une distance proche de quelques mètres de la machine), et enfin sur l'opérateur (en mettant les instruments au niveau de sa zone respiratoire). Des dispositifs de mesure d'aérosols et des techniques physico-chimiques ont été utilisés pour déterminer le nombre de particules et leur concentration massique (DiSCmini, compteur de particules à noyau et cassette d'échantillonnage), la distribution de la taille des particules (NanoScan SMPS, détecteur optique de particules OPS et impacteur DEKATI). Aussi bien la forme/taille et les compositions chimiques des particules inhalables (diffraction laser, spectroscopie à plasma à couplage inductif ICP, microscopie électronique à balayage MEB (Goldstein, 2018), microanalyse à rayons X à dispersion d'énergie EDX et méthode Brunauer-Emmett-Teller BET).

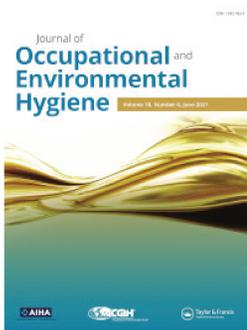
Ce chapitre nous a confirmé que la fabrication additive métallique est une source d'exposition professionnelle potentielle aux nanoparticules métalliques en suspension dans l'air. Les instruments de comptage des particules ont montré un nombre élevé de nanoparticules et

quelques pics importants de particules allant de 10 nm à 10 µm ou plus à des tâches de travail spécifiques dans l'environnement de la fabrication additive (FA).

Dans ce chapitre, nous avons travaillé avec de la poudre $AlSi_{10}Mg$. Il s'agit d'une poudre qui est principalement composée d'aluminium, et qui est considérée comme un élément cancérigène certain (groupe 1) pour l'homme, selon le Centre International de Recherche contre le Cancer (CIRC, 1987). La même classification a été attribuée par l'IARC en 2010 et la valeur limite utilisée en France est limitée à 5 mg/m^3 . D'autres études épidémiologiques ont apporté des preuves suffisantes de l'effet cancérigène lors de l'exposition professionnelle à la poudre d'aluminium.

La méthodologie de caractérisation des aérosols en plusieurs points a été menée conformément à la norme EN 17058, pendant notre campagne de mesure (CEN 2018). Conformément aux travaux récents (Gordon & al., 2014) (O'Shaughnessy, 2013), une approche multimétrique a été utilisée pour caractériser les nanoparticules et microparticules en suspension dans l'air.

Article 1



Occupational exposure during metal additive manufacturing: A case study of laser powder bed fusion of aluminum alloy

Mohamed Nour Azzougagh, Francois-Xavier Keller, Elodie Cabrol, Mehmet Cici & Jeremie Pourchez

To cite this article: Mohamed Nour Azzougagh, Francois-Xavier Keller, Elodie Cabrol, Mehmet Cici & Jeremie Pourchez (2021) Occupational exposure during metal additive manufacturing: A case study of laser powder bed fusion of aluminum alloy, Journal of Occupational and Environmental Hygiene, 18:6, 223-236, DOI: [10.1080/15459624.2021.1909055](https://doi.org/10.1080/15459624.2021.1909055)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/15459624.2021.1909055>



Published online: 14 May 2021.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 74



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



Occupational exposure during metal additive manufacturing: A case study of laser powder bed fusion of aluminum alloy

Mohamed Nour Azzougagh^a, Francois-Xavier Keller^b, Elodie Cabrol^a, Mehmet Cici^a, and Jeremie Pourchez^a

^aEcole des Mines de Saint-Etienne, Loire, Saint-Etienne, France; ^bInstitut National de Recherche et de Securite Centre de Lorraine – Process Engineering, Vandoeuvre Les Nancy, Lorraine, France

ABSTRACT

Occupational exposure during metal additive manufacturing (Laser Powder Bed Fusion) using an aluminum alloy (AlSi10Mg) was assessed. Background aerosols before manufacturing, powder sieving, machine loading, manufacturing, machine unloading, powder unpacking, and machine cleaning were analyzed. Measurements were taken simultaneously at the source, in the near field, and on the operator during five manufacturing cycles. Aerosol measurement devices and physico-chemical techniques were used to determine the particle number or mass concentration (DiSCmini, core particle counter and sampling cassette), particle size distribution (NanoScan, optical particle detector and impactor), and the shape/size and chemical compositions of the inhalable particles (laser diffraction, inductively coupled plasma spectroscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray microanalysis, and Brunauer–Emmett–Teller Method). The laser powder-bed fusion machine emitted in the additive manufacturing room an inhalable fraction of $2.37 \pm 0.35 \text{ mg/m}^3$, with an aerosol number concentration ranging from 2×10^4 to 10^5 \#/cm^3 and a mass mean aerodynamic diameter of 318 nm. A relatively low concentration level was observed in the near field of the machine with an aerosol number concentration of $\sim 10^4 \text{ \#/cm}^3$. A higher concentration level on the operator was attained during the unpacking and cleaning steps, showing an inhalable fraction of $1.73 \pm 0.30 \text{ mg/m}^3$. Al and Mg nanoparticles were aerosolized at the source (inside the laser powder-bed fusion machine) with a particle size distribution of 153 nm for Al and 117 nm for Mg and an aerosol number concentration reaching ten times that of the background aerosol level. The number or mass concentration of particles in the room atmosphere was increased to double that of the background aerosol level at specific workstations during manufacturing. Metal additive manufacturing is a source of potential occupational exposure to airborne metal nanoparticles. Particle-counting instruments showed high numbers of nanoparticles and some important peaks of particles ranging from 10 nm to 10 μm or larger at specific work tasks in the Additive Manufacturing (AM) environment. A multimetric approach was used to characterize the particle emissions resulting from this type of additive manufacturing.

KEYWORDS

Additive manufacturing; aerosol; AlSi10Mg; laser powder bed fusion; metal nanoparticles; occupational exposure; selective laser melting

Introduction

Additive manufacturing was initiated in laboratories at the end of the 20th century, and several patents were filed started in 1984 (André 2018). This process consists in manufacturing parts in a three-dimensional (3D) by adding or agglomerating materials and stacking layers, representing an evolution from the traditional subtractive manufacturing processes that remove material. Additive manufacturing is often associated with the fourth industrial revolution, because it enables producing parts with complex geometries, lightening structures and limiting assemblies, and machine operations. Additive manufacturing is a

more cost-effective process that will help revolutionize future factories. It is more suitable for small or medium series. The local productivity of powder bed fusion machines (L-PBF) can reach $100 \text{ cm}^3/\text{hr}$.

Additive manufacturing proposes a new paradigm for design and manufacturing with profound economic, environmental and safety implications and can be used in medical, aerospace, automotive and electronics applications (Baumers et al. 2017). One of the greatest advantages of this modern technology is that it enables producing more complex shape at a faster pace. Other advantages include optimization of part costs (Douglas and Stanley 2014) and manufacturing times, prototype construction, increased material

yields, and lower fixed costs related to the manufacturing of molds and tools (elimination of cutting fluids and swarf). In addition, many publications report on the impact of 3D printing on goods flows and logistics, and that long-distance transport could be reduced (Wouter and Bert 2017).

Several additive manufacturing processes are available, among which selective laser sintering, material deposition under concentrated laser direct energy deposition (L-DED) and laser powder-bed fusion (L-PBF) are the two most commonly used commercial methods (Gokuldoss et al. 2017). Because of L-PBF, design is now considered as a driving force in manufacturing, unlike in the past. The powder bed fusion (PBF) process uses either a laser or electron beam to melt and fuse material powder together. A layer, typically 0.1 mm thick of material is spread over the build platform. The laser fuses the first layer or first cross section of the model. A new layer of powder is spread across the previous layer using a roller. Further layers or cross sections are fused and added. The process repeats until the entire model is created.

Additive manufacturing enables producing parts using either polymer materials (Azimi et al. 2016), metallic materials (Boisselier and Sankaré 2012), or ceramics. However, these processes lead to potential occupational risks (Kolb et al. 2017). Here, it performed a case study to assess occupational exposure during metal additive manufacturing using an L-PBF machine.

First, the emissions generated via metal additive manufacturing must be precisely characterized. Thus, the concentration, chemical composition and particle size of the aerosols must be assessed. Particles emitted by these processes are mostly ultrafine, meaning that they are between 10 and 300 nm in diameter, whereas the starting metal powder is micrometric (Dupasquier 2018). Particle size is a key determinant of the potential health effects of inhaled particles (Wang et al. 2011) and determines where the deposition region of particles in the respiratory tract where inhaled particles will be deposited in the respiratory tract as well as their biological fate (Broday and Rosenzweig 2011).

Second, when using powders containing metals such as nickel, chromium, manganese, cobalt, or titanium, a potential chemical risk exists when emissions are generated (Bau et al. 2020). While these metals mainly exist as powders with a particle size $\leq 100 \mu\text{m}$ in the initial metal powder used, the metal content in the aerosols generated during the melting process remains uncertain. Thus, the potential presence of aluminum in the aerosols generated during additive

manufacturing of aluminum-based materials by L-PBF remains a critical issue. Therefore, this work focused on AlSi10Mg powder, mostly made by aluminum, which is a carcinogenic alloy for humans (Union European 2008). There was sufficient evidence from epidemiological studies of a carcinogenic effect of occupational exposure in aluminum production (IARC 2012).

This study was conducted to characterize the size distribution, mass/number concentration and chemical compositions of airborne particles emitted by L-PBF metal additive manufacturing using AlSi10Mg aluminum alloy powder. The multi-point aerosol characterization methodology was conducted in accordance with EN 17058 during our measurement campaign (CEN 2018). Consistent with recent work (Gordon et al. 2014) (O'Shaughnessy 2013), a multimetric approach was used to characterize airborne nanoparticles and microparticles.

Methods

L-PBF machine and metal powder

This study was performed on an L-PBF machine (ProX200, 3D SYSTEMS, France) located at the Addifab platform (ENISE, Saint-Etienne, France), which adds materials layer by layer to create 3D objects fixed on a build plate. Recognized as a class 1, CE-certified laser machine, it includes equipment that ensures safe implementation, while avoiding the associated risks. Figure 1 illustrates the experimental setup.

The manufacturing process took place in a 0.125 m^3 volume manufacturing chamber equipped with laser protection glass. The manufacturing volume was $140 \times 140 \times 100 \text{ mm}$ with 400 W of laser power and a 1,250 mm/sec laser speed. The room in which the machine is located is approximately 84 m^3 in volume and 2.5 m in height. An orientable suction arm (flow rate $\sim 1,300 \text{ m}^3/\text{hr}$) is installed in the local to capture aerosols and to ventilate the manufacturing room. An ATEX vacuum cleaner is used only to clean the machine and the room. An inert gas (argon [Ar] or nitrogen [N₂]) with a regulated flow rate controls the melting atmosphere in the manufacturing chamber to avoid metal oxidation during the manufacturing phase and limit the risk of igniting the metal powders.

During the experimental testing, an aluminum-based alloy-type metal powder was used (AlSi10Mg; Al: bal., Si: 9–11 wt%, Mg: 0.2–0.45 wt%, Fe: $< 0.55 \text{ wt}\%$, Mn: $< 0.45 \text{ wt}\%$, Cu, Ni, Zn, Pb, Sn, and Ti) (EOS 2014) (Prototypes & Manufacturing Services, 2014), with particle sizes $< 25 \mu\text{m}$ according to the

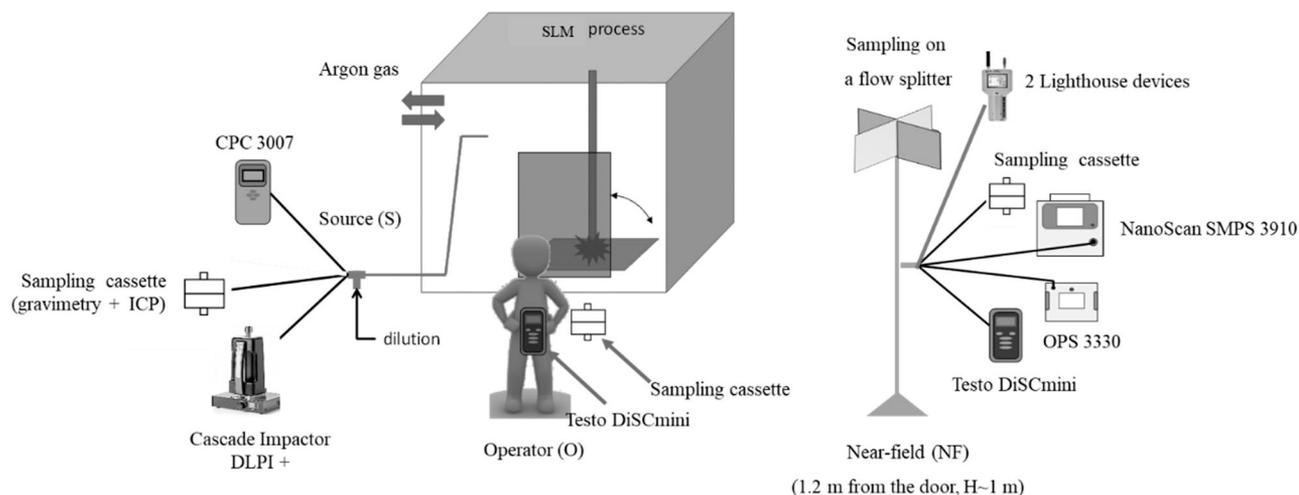


Figure 1. Measuring instruments around the additive manufacturing machine.

supplier data sheet. Three types of powder were used and defined as follows.

- P_0 corresponds to the AlSi10Mg powder before additive manufacturing (virgin powder).
- P_1 corresponds to the AlSi10Mg powder after one manufacturing cycle and sieving at $<53 \mu\text{m}$ (vibratory sieve, RETSCH sieve shaker as 200).
- P_2 corresponds to the AlSi10Mg powder after a second manufacturing cycle without sieving.

These measurements were established to assess the emissions generated by the L-PBF machine when working with virgin, and then recycled, AlSi10Mg powder. Measurements were taken during five successive manufacturing cycles, each consisting of producing trays with 25 or 36 cubes with dimensions of $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$. The emissions generated into the room during pre-manufacturing (sieving, powder loading) and post-manufacturing (unpacking, cleaning) operations were also studied.

Concentration level assessment

Aerosol measurement techniques

A set of measuring instruments was used to collect the particulate emissions generated inside the L-PBF machine, as well as in the manufacturing room containing the machine (Table 1). Particle counters provided real-time information on the concentration and aerosol size distribution; impactors and sampling cassettes allowed specific dosimetric measurements and particle collection for a more in-depth physicochemical analysis (e.g., electron microscopy and chemical analysis).

To do this, the following equipment were used:

- A DiSCmini (Testo, 1 L min^{-1} , Forbach, France), which is a portable device that records signal during manufacturing or transient phases. It allows counting nanoparticles ranging in size from 10 to about 700 nm. The concentration range is from about 1,000 to over 1,000,000 particles per cubic centimeter.
- A NanoScan (0.75 L min^{-1} , TSI, Model 3910, Shoreview, MN), which is used to measure the number size distribution from 10–300 nm.
- A condensing core particle counter (CPC, 0.7 L min^{-1} , TSI, Model 3007, Shoreview, MN) used to measure particle sizes from $0.01 \mu\text{m}$ to greater than $1.0 \mu\text{m}$, with a concentration range of $0\text{--}100,000 \text{ \#/cm}^3$.

At the micrometer scale, aerosols were characterized using the following equipment:

- An optical particle detector (OPS; 1 L min^{-1} , TSI, model 3330, Shoreview, MN), which measures the concentration to $3,000 \text{ \#/cm}^3$ and the size range is $0.3\text{--}10 \mu\text{m}$ in up to 16 channels: 0.3, 0.374, 0.465, 0.579, 0.721, 0.897, 1.117, 1.391, 1.732, 2.156, 2.685, 3.343, 4.162, 5.182, 6.451, and $8.032 \mu\text{m}$.
- A Lighthouse (model HH3016-IAQ, Fremont, CA), a portable device with a detection range of $0.3\text{--}25 \mu\text{m}$.

For all aerosolized substances, the chemical compositions and aerodynamic size distributions were determined using a 14-stage cascade impactor DLPI+ (DEKATI 2004), with 10 L.m^{-1} as a sampling rate. The DLPI+ impactor classifies and collects particles into 14 size fractions in the range of 16 nm to $10 \mu\text{m}$. In each size fraction, the particles are collected on 25 mm collection substrates (PVC, Millipore, Burlington, MA) that are weighed before

Table 1. Summary of the measurement strategy adopted in this campaign.

	Source	Operator	Near Field (NF)	Measured parameters
	DiSCmini Testo	×	Direct-reading instrument ×	$C_N(t)$, $dp(t)$ Range from 10 to 700 nm
	NanoScan (TSI 3910)		×	$C_N(dp, t)$, $dp \in [0.01; 0.4 \mu\text{m}]$
	Optical Particle Sizer (OPS, 3330 TSI)		×	$C_N(dp, t)$, $dp \in [0.3; 10 \mu\text{m}]$
	Condensation Particle Sizer (CPC, TSI 3007)	×		$C_N(t)$
	Optical Partical counter (HH3016 IAQ, Lighthouse)	×	×	$C_N(dp, t)$, $dp \in [0.3; 10 \mu\text{m}]$
	Cascade impactor	×	Integrated sampler	$C_M(dp_{i,x})$,
	Inhalable fraction	×	×	$C_{M,i}$ (Al, Si, Mn),

$C_N(t)$: Number concentration of particles; $dp(t)$: Particle size; C_M : Mass concentration of particles.

and after the measurement to obtain gravimetric size distribution of the particles. In low-pressure impactor, the flow is controlled by adjusting 100 mbar below the first stage of the impactor. With filter stage, this means 100 mbar above the filter. All filter materials resist the flow somewhat. To avoid any contamination, the filters are collected with a sterile forceps and are put in insulating boxes, maintained in a vertical position to transport them to the laboratory for analysis. The aerosols collected are put into solution by digestion of a fluoronitric acid mixture under pressure and at high temperature by the “ultra-wave” technique, guaranteeing the total dissolution of the collected sample.

Airborne particles were collected using a closed-face cassette (PVC, 2 L min^{-1} , Millipore, Burlington, MA) containing a 37 mm PVC filter (Whatmann, Maidstone, UK) and after they were analyzed to determine the average air pollutant concentration (Eddy and Morèle 2008).

Global measuring environment

To evaluate particles emitted during the manufacturing process, a combination of real-time instruments and samplers were placed in three positions according to EN 17058 (CEN 2018). The NanoScan, the OPS,

one DiSCmini, two lighthouses, and one sampling cassette were placed on a fixed table, with a distance of 1.2 m from the L-PBF machine and 0.6 m-in altitude to the sampling points. All these instruments mentioned above have been coupled by a flow-splitter with four inputs. The second DiSCmini and a sampling cassette were placed on the operator’s breathing zone. The source was measured by coupling the CPC, the DLPI + impactor and another sampling cassette, placed on a table next to the machine (Figure 1).

Sources were sampled using an antistatic hose with a 6 mm external diameter (Legris, polyurethane polyester antistatic tube, 100 M, Rennes, France). A seal at the manufacturing enclosure enabled coupling some of the instruments with the source. A dilution was made to avoid saturating the measuring instrument.

Real-time aerosol measurement strategy

Number concentration was measured using DiSCmini, CPC and Lighthouse. To measure the number concentration as a function of particle size, NanoScan and OPS were used.

Given the high concentration of airborne particles at the source, the aerosol was diluted for all source measurements using a Pump and Flow Controller (PFC-6020, Ioner, Torrejon de Ardoz, Spain). The

diluted aerosol was subsequently split using a four-way flow splitter (TSI, model 3708, Shoreview, MN) for simultaneous real-time monitoring. The dilution ratio (equal to 1.34) was determined by measuring both the total and sampled flows using a flowmeter (Gilibator II, Sensidyne, St. Petersburg, FL), which was further used to calculate the particle concentration emitted at the source of the process based on diluted aerosol measurements. The machine was inerted by a neutral gas (argon). In this study, filtered air was used to ventilate the machine enclosure.

Airborne particles collection

Samplers were used to collect inhalable fractions (Aizenberg et al. 2000). Sampling rates were provided by GilAir plus sampling pumps (2 L min^{-1}), which represented a personal air-sampling pump system (Langlois et al. 2008). Particle-sampling cassettes with a 37-mm diameter and PVC filters (Zefon International) with a 5.0- μm pore size were used to collect the data. A cascade impactor was used to collect particles for the posteriori physicochemical analyses and determine the aerosol granulometry (ISO 2008).

Physicochemical particle analysis

Qualitative particle size analysis: scanning electron microscopy (SEM)

SEM (Zeiss, Supra 55 VP microscope) was used to observe the AlSi10Mg metal powder used as a raw material (P_0 , P_1 , and P_2) and the aerosolized particles deposited on the filters of the aerosol-sampling cassettes at the source, in the near field, and on the operator. The purpose of this analysis was to qualitatively observe the morphology, particle size, and agglomerates. The powder samples were deposited on plots using carbon glue, then observed via SEM. Gold metallization (thickness $<30 \text{ nm}$) was added to observe the aerosolized particles on the filters (INRS 2014). The AlSi10Mg powder was recycled with a vibrating screen RETSCH 200 model-screening system with a 53 μm mesh size to remove potential agglomerates and/or projections $>53 \mu\text{m}$ in the powder.

Quantitative particle size analysis: laser granulometry

Particle size was analyzed via laser diffraction (Malvern Panalytical, Zetasizer) according to the standard ISO 13320 to assess the particle size distribution and determine the characteristic sizes D_{10} , D_{50} , and D_{90} (diameters corresponding to 10%, 50%, and

90%, respectively, of the cumulative frequency in number, mass, or volume).

Surface area and BET technique

The BET technique (Mastersizer, Hydro 2000S) is based on gas adsorption, which is based on the property of solids (adsorbent) to fix certain gases on their surfaces (adsorbate: krypton gas in our case). This technique enables measuring the specific surface area (total surface area per unit mass) of the powder and the average particle diameter.

The determination of the BET specific surface was carried out by isothermal measurements of adsorption/desorption of Krypton (Kr, normal liquefaction temperature is 77.35 K) using 5 adsorption points for collection. One gram of each sample was vacuum degassed at a temperature of 100°C during 12 hr. Relative pressure (p/p°) range was between 0.08 and 0.30. The cross-sectional area of the Kr adsorbate was 0.210 nm^2 . The R-squared value for the correlation of the transformed isotherm was 0.99961 (correlation coefficient).

Qualitative elemental chemical analysis: energy dispersive X-ray microanalysis (EDX)

A qualitative chemical analysis by EDX was used to determine the surface chemical composition of metal powders and particles collected on the cassette filters. This technique enables analyzing the X-rays generated by the sample placed under the electron beam of the scanning electron microscope. This enables validating the chemical composition and the elements present.

Quantitative elemental chemical analysis: ICP spectroscopy

Plasma emission spectrometry allows analyzing the elemental chemical composition of a sample (i.e., powders and aerosols) or simultaneously taking multi-elemental measurements on any particle type. ICP-atomic emission spectroscopy (Agilent Technologies, Inc., 7700, Nancy, France) was used for detection after the mineralization.

After weighing the PVC membranes (from DLPI + cassette), a mineralization protocol was followed in TFM containers in a microwave oven (Ethos ONE, Milestone) for ICP-AES analyses. The containers were heated at 230°C for 10 min before cooling (Rise in temperature for 10 min + holding temperature for 10 min at 230°C), using a high-pressure of 40 bar in a solution of concentrated acids ($\text{HNO}_3 + \text{HF}$). The PVC filters were mineralized in 3 mL of hydrofluoric acid and 2 mL of nitric acid in a single-reaction chamber (Pollutant

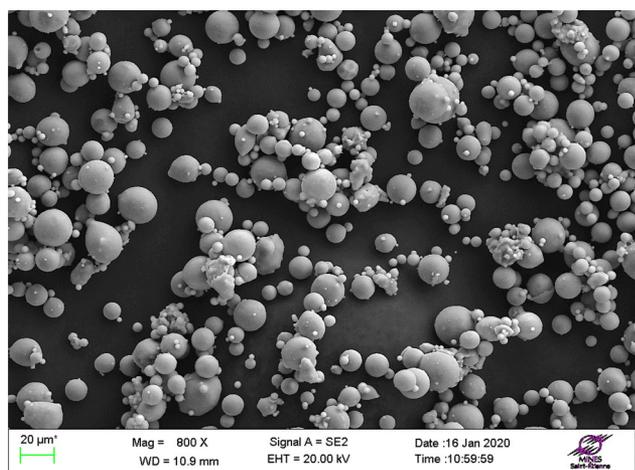


Figure 2. SEM observation of AlSi10Mg at P₀; P₀ corresponding to new powder before additive manufacturing.

Metrology, INRS, Nancy). Once digested (after a cooling down of 30 min, until room temperature is reached), the samples were transferred in clean tubes and gauged up to 20 mL with diluted nitric acid as well as internal standards. They were then 10-fold diluted before ICP-AES quantification (Varian 820-AES; Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA). The matrix-matched solutions were prepared using digested blank PVC filters diluted in the same extent than the samples, the Al, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Si, Ti, and Zn concentrations were subsequently analyzed. The detection limits (LODs) were calculated for this matrix, it is three times the concentration equivalent to the background noise measured during the analysis of a solution of the substance to be determined. LODs were 0.448 µg/sample and 0.058 µg/sample for ICP-OES and ICP-MS, respectively (INRS 2015).

Mass concentration of fraction: sampling cassette

After collection, the membranes (from the DLPI+, and filter holder CFC) were placed in Petri dishes and stored overnight before gravimetric analysis with a 1 µg precision balance (Mettler Toledo MX5). Temperature and humidity were controlled in the laboratory (22 °C, 50% humidity). The static charges were discharged using an antistatic ionizing bar, and the mass of the collected particles (mg/m³) was calculated from the differences between before and after aerosol sampling.

Results

Physico-chemical features of the metal powder initially introduced into the L-PBF machine

To guarantee the manufacturing process quality, metal powders must meet many requirements to achieve the expected performance for the 3D metal piece

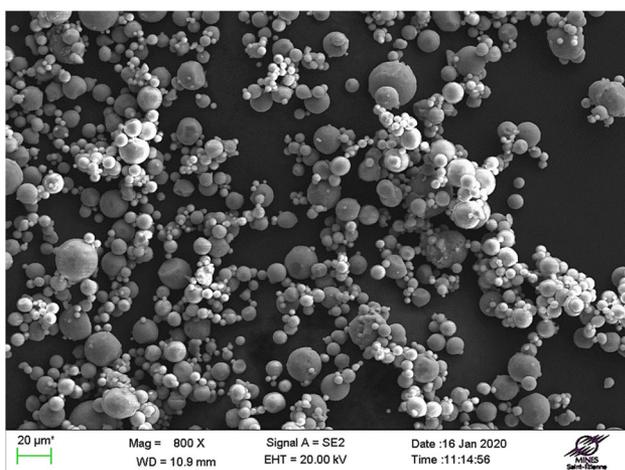


Figure 3. SEM observation of AlSi10Mg at P₁; P₁ corresponding to powder after one manufacturing cycle and sieving.

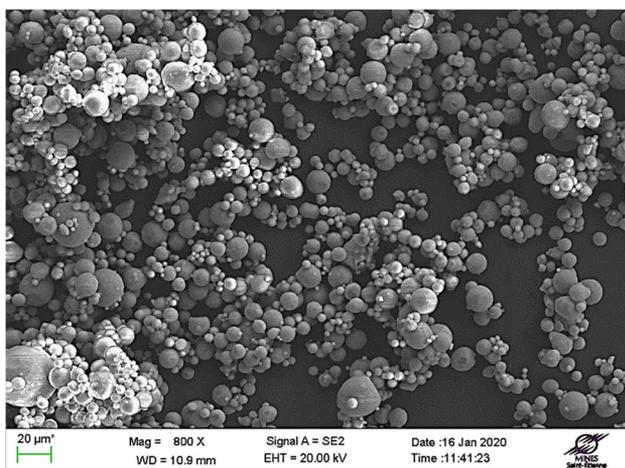


Figure 4. SEM observation of AlSi10Mg at P₂; P₂ corresponding to powder after a second manufacturing cycle without sieving.

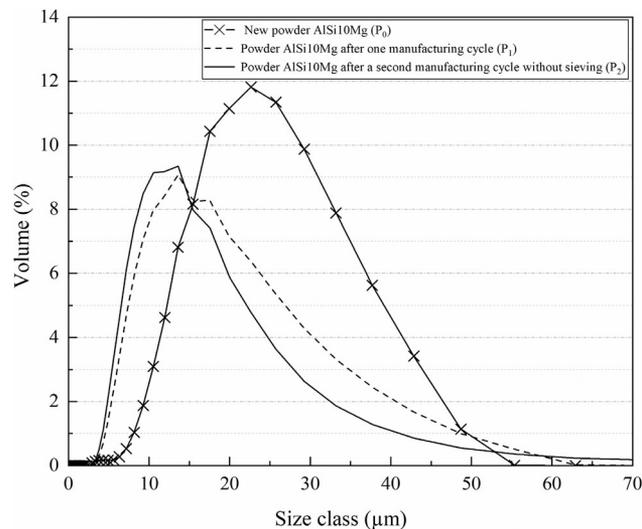
produced. According to the near-field E 67-010 standard (AFNOR 2014), several important parameters, such as the chemical composition, particle size distribution, and particle shape, must be characterized.

Particle size analysis

As stated, P₀ corresponds to the virgin AlSi10Mg powder (before additive manufacturing), P₁ corresponds to the AlSi10Mg powder after one manufacturing cycle and sieving, and P₂ corresponds to the AlSi10Mg powder after a second manufacturing cycle without sieving. The images obtained via SEM (Figures 2–4) show that the particle size decreased, and the number of agglomerates increased from P₀ (Figure 2) to P₂ (Figure 4). For P₀ (Figure 2), three populations can be qualitatively distinguished, with diameters of approximately 1, 10, and 20 µm, with spherical morphologies and some agglomerates.

Table 2. Influence of the sonication ($t = 180$ sec) on the three powders (P_0 , P_1 , P_2) as a function of D_{50} , laser granulometry.

	P_0	P_1	P_2
D_{50} without sonication, μm	21.45	14.21	12.35
D_{50} with sonication, μm	16.75	12.30	8.95

**Figure 5.** Particle size distribution of AlSi10Mg powder at P_0 , P_1 , and P_2 determined by laser granulometry; P_0 corresponding to new powder before additive manufacturing; P_1 corresponding to powder after one manufacturing cycle and sieving; P_2 corresponding to powder after a second manufacturing cycle without sieving.

Conversely, for P_1 (Figure 3), fewer particles $>20 \mu\text{m}$ are present, although the populations at $1 \mu\text{m}$ and $10 \mu\text{m}$ appear to be the majority, with the presence of some agglomerates/aggregates. The same behavior was noticed and amplified for P_2 (Figure 4).

Laser diffraction granulometric analysis of the powders was performed in water, with and without sonication ($t_{\text{sonification}}$, 120 s; power, 40 W; frequency, 40 kHz) to determine the presence of particle agglomeration or aggregation (Balesdent et al. 1991). The results for the three AlSi10Mg metal powders (P_0 , P_1 , P_2) without sonication showed that the particle sizes decreased from P_0 to P_1 and slightly from P_1 to P_2 (Table 2 and Figure 5).

Surface area

The average particle diameter was calculated using the formula: $d_{\text{BET}} = 6/(S \times \rho)$, with S representing the specific surface and ρ representing the density of 2.67 g/cm^3 (manufacturer's data). The surface area was about $0.142 \text{ m}^2/\text{g}$ for P_0 , $0.204 \text{ m}^2/\text{g}$ for P_1 and $0.226 \text{ m}^2/\text{g}$ for P_2 . Since the BET surface is inversely proportional to the BET diameter. Then, the diameters were $15.8 \pm 0.5 \mu\text{m}$ for the virgin powder P_0 , $11.0 \pm 0.7 \mu\text{m}$ for P_1 and $9.9 \pm 2.5 \mu\text{m}$ for P_2 . This

Table 3. BET surface area and diameter of the AlSi10Mg powder for P_0 , P_1 , and P_2 .

	Virgin powder (P_0)	Recycled powder (P_1)	Reused powder (P_2)
BET Surface, m^2/g	0.142 ± 0.002	0.204 ± 0.006	0.226 ± 0.006
Average diameter, μm	15.8 ± 0.5	11.0 ± 0.7	9.9 ± 2.5

result gives more quantitative evidence of a decrease in particle size with recycle cycle (Table 3).

Chemical analysis

EDX and ICP are two analytical techniques used for elemental chemistry. The EDX qualitatively detected Al, Si, Mg, Cu, Ni, Fe, and Cr. Comparing the EDX yield with the composition of the powder supplied by the manufacturer revealed the appearance of the same major elements, especially Al, Si, and Mg. This confirms the consistency of the two techniques. Quantitatively, the ICP-AES powders revealed decreased Al and Mg concentrations and a corresponding enrichment in Si over the manufacturing and screening cycles (Figure 6).

Particle emission at the source (inside the L-PBF machine)

Aerosol number and mass concentration

Gravimetric determination of the sampling cassettes indicated that the source generated a particle mass with a mean value of $2.37 \pm 0.35 \text{ mg/m}^3$. This particle mass appears quite important by comparison with the breathable occupational exposure limit value for aluminum-based powder fixed at 4 mg/m^3 for inhalable fraction and 1.5 mg/m^3 for respirable fraction (Forschungsgemeinschaft D 2015). Figure 7 shows the results of the particle number concentration by CPC measurement from two runs with the L-PBF machine performed under the same conditions. The number concentration measured by the CPC over five runs was relatively constant, ranging from 2×10^4 to 10^5 \#/cm^3 . The pre-manufacturing concentration was between 5×10^3 and 10^4 \#/cm^3 . The concentration measured in the room during manufacturing was $\sim 2 \times 10^4 \text{ \#/cm}^3$.

Aerosol size distribution

Figure 8 shows the size distribution of the particles generated at the source and collected by the DLPI+. Samples taken from five reproductions show a higher particle collection especially on the stage corresponding to the 108 nm cutoff, indicating that many of the particles generated within the manufacturing enclosure were sized from 108–170 nm, with a mass mean

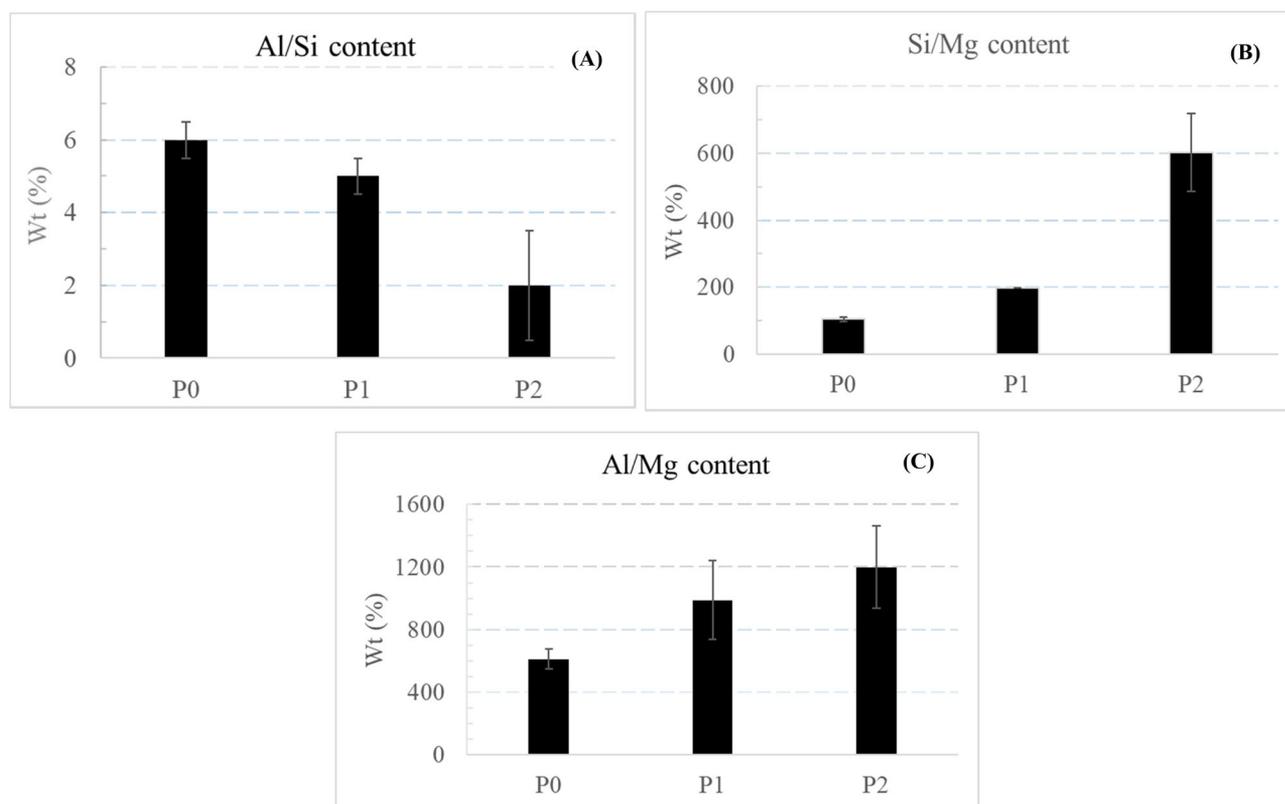


Figure 6. Changes of elemental ratio Al/Si (A), Si/Mg (B), and Al/Mg (C) of the AlSi10Mg powder at P₀, P₁, and P₂.

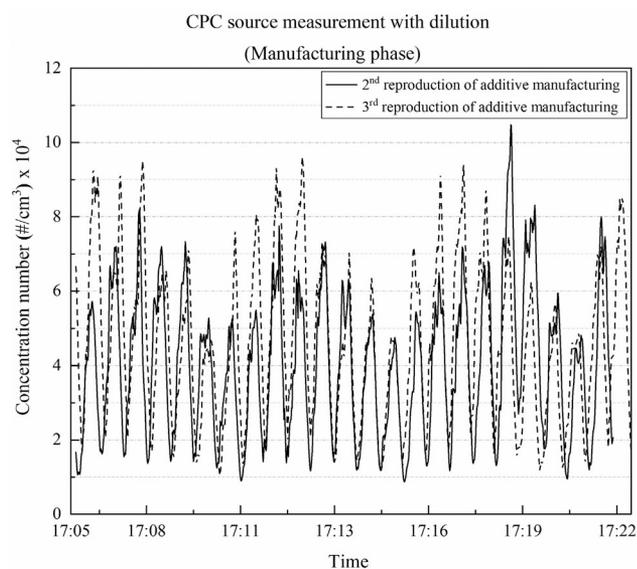


Figure 7. CPC source measurement with dilution during the manufacturing phase.

aerodynamic diameter (MMAD) of 318 nm. An ICP-AES chemical analysis was performed during the collection stages of the DLPI+ to determine the content of the important elements on the filters (Al, Mg, and Ni). **Figure 8** represents a combination of gravimetric measurements (normative and cumulative mass distribution in %) with multi-element analysis ICP-AES

(quantified by optical emission spectrometry). The MMAD yielded values of 153 nm for Al, 117 nm for Mg, and 523 nm for Ni (Annexe du règlement (CE) 2014).

Shape, size, and chemical composition of particles emitted at the source

EDX analysis on the sampling cassette confirmed the presence of Si, Mg, and Al, the three major elements of the AlSi10Mg alloy. A nanoparticle deposit was observed on the filters corresponding to the source station during the 4 hr of manufacturing, which was consistent with the mass concentration results. These primary nanoparticles were smaller than 100 nm at the source (even several tens of nanometers). Some nanoparticles were agglomerated (induced by collection and coagulation in the aerosol phase).

ICP-AES analysis on the DLPI+ filters revealed the presence of the different constituents of the starting alloy powder, with relatively high concentrations (in μg per filter) for Al, Mg, and Ni in this order. Stages n^o3 ($D_{\text{cutoff}} = 0.060 \mu\text{m}$), n^o4 ($D_{\text{cutoff}} = 0.108 \mu\text{m}$), and n^o5 ($D_{\text{cutoff}} = 0.170 \mu\text{m}$) of the impactor were the most charged in terms of collected particle mass.

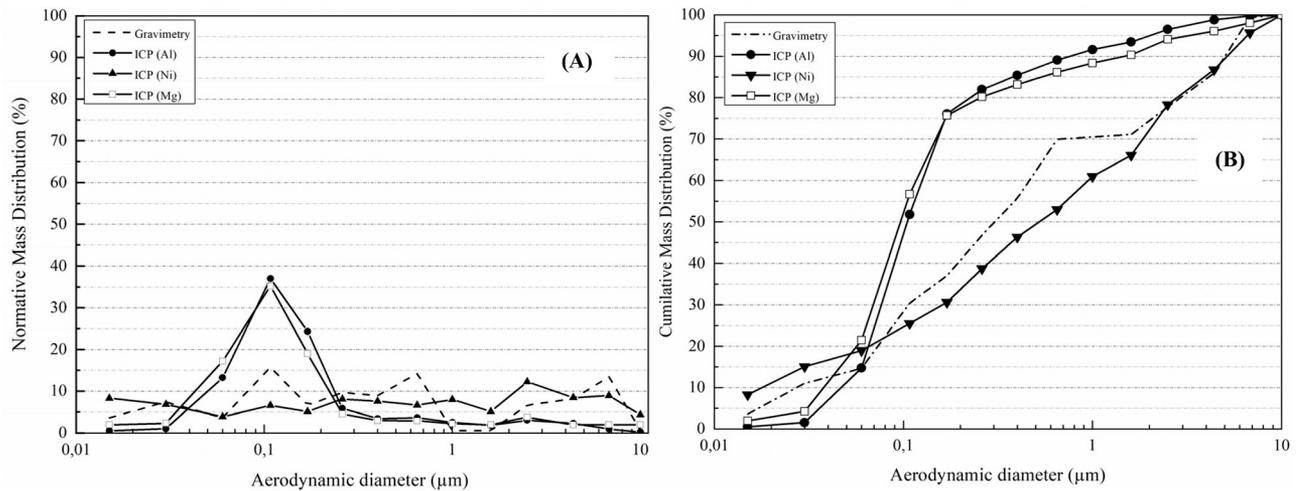


Figure 8. Size distribution of aerosol emitted at the source determined by DLPI+: (A) normative mass distribution (gravimetry and Al, Ni, and Mg in %) and (B) cumulative mass distribution (gravimetry and Al, Ni, and Mg in %).

Occupational concentration (near field and operator level)

Real-time measurement of aerosol number concentration

Evolution of the particle number concentration in the near field and on the operator was plotted relative to the different manufacturing process phases (background, loading/unloading of the machine, manufacturing, post-manufacturing when the machine is off and remains closed, unpacking, and cleaning) using the NanoScan and two DiSCmini devices (Figure 9).

The background level in the manufacturing local was 10^4 #/cm³. Manufacturing process reproductions 2 (Figure 9B), 3 (Figure 9C), and 5 (Figure 9E) revealed a similar behavior, with a higher particle exposure toward the end of the additive manufacturing process, reaching 2×10^4 #/cm³ for reproductions n°2 and n°3 (DiSCmini 2) and 1.7×10^4 #/cm³ for reproduction n°5 (DiSCmini 1).

The main average diameter measured by the NanoScan during manufacturing process reproductions 2, 3, and 5, was 86 nm for an average concentration between 1,100 and 2,500 #/cm³. For reproduction n°4, the average diameter was 36 nm for an average concentration of 600 #/cm³. For the unpacking and cleaning phase, the average diameter was between 27.4 nm and 36.5 nm for an average concentration of 1,400 #/cm³. For reproduction n°5, the particle number concentration at the last unpacking and cleaning was 1,600 #/cm³, corresponding to an average diameter of 86 nm. The measured exposure values for discharges n°3 and n°4 decreased (700 and 550 #/cm³, respectively, for a 36 nm diameter).

Finally, the Lighthouse device demonstrated no large micrometric particle exposure. This instrument recorded less than $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ during the part manufacturing. However, its average value increased to $450 \mu\text{g}/\text{m}^3$ during the unpacking and cleaning phase but did not exceed $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ when the powder was loaded, and the machine was prepared.

Mass concentration

During the unpacking and cleaning, the mass particle concentration was $1.73 \pm 0.3 \text{ mg}/\text{m}^3$ at the operator level (although the source generated a mean of $2.37 \pm 0.35 \text{ mg}/\text{m}^3$). The near field yielded a mean of $1.28 \pm 0.39 \text{ mg}/\text{m}^3$ during manufacturing and $0.77 \pm 0.20 \text{ mg}/\text{m}^3$ at the unpacking and machine-cleaning steps.

Shape, size, and chemical compositions of particles collected at the operator/near-field level

ICP analysis revealed the mass concentrations of some essential elements present on the filters: Al = 9.66 mg/filter, Mg = 2 mg/filter, and Si < 5 μg/filter (at the source (ISO 2012)). An aluminum mass of 6 mg/filter was deposited on the operator's filter during unpacking and cleaning, suggesting the operator's risk for aluminum inhalation (Won Kim et al. 2010). Still at the operator level, a concentration in number of particles was detected, limited between 5×10^3 and 1.5×10^4 #/cm³ which corresponds to the unpacking and cleaning phase.

EDX analysis of the sampling cassette confirmed the presence of Si, Mg, and Al, the three major elements of the AlSi10Mg alloy for the source cassette. SEM observations revealed that few nanoparticles

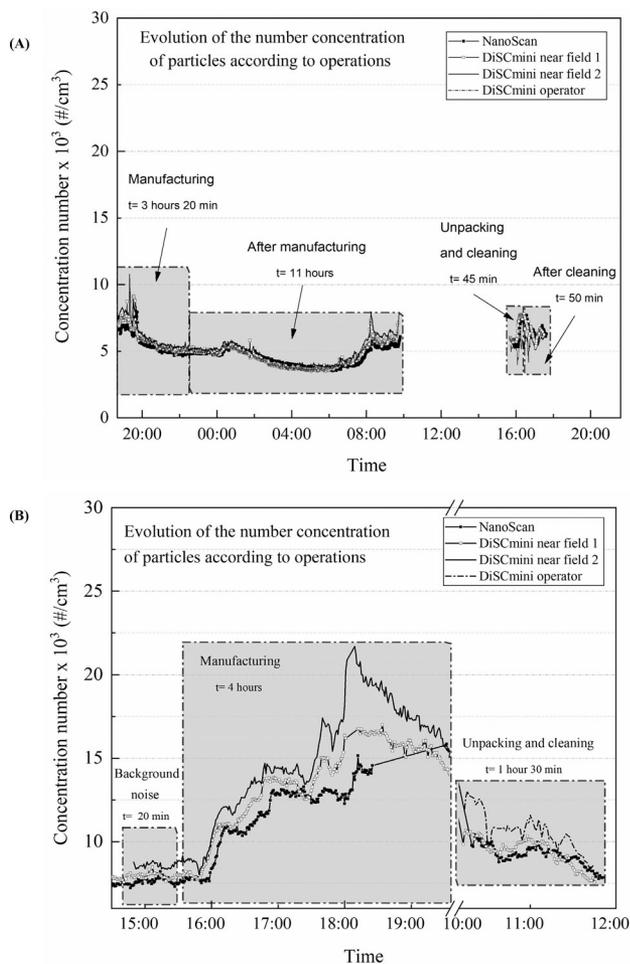


Figure 9. Evolution of the number concentration of particles generated by the L-PBF machine, collected by the instruments in real time (NanoScan, DiSCmini near field, and DiSCmini operator): Manufacturing A, Manufacturing B, Manufacturing C, Manufacturing D, and Manufacturing E.

were collected (unpacking phase–near field; Figure 10).

Discussion

The results obtained by the granulometric analysis for the three AlSi10Mg metal powders (P_0 , P_1 , P_2) without sonication showed that the particle sizes decreased from P_0 to P_1 and slightly from P_1 to P_2 (Figure 5), thus confirming the SEM observations. In addition, it confirms the ability of the sonication to reduce the particle size confirmed the presence of agglomerates (rather than aggregates), which were partially deagglomerated after sonication (Table 2). The particle size decreased with the powder reuse during additive manufacturing (Table 3), confirming the SEM observations and laser diffraction results. The study identified that virgin powder was less emissive during manufacturing compared to reused or recycled

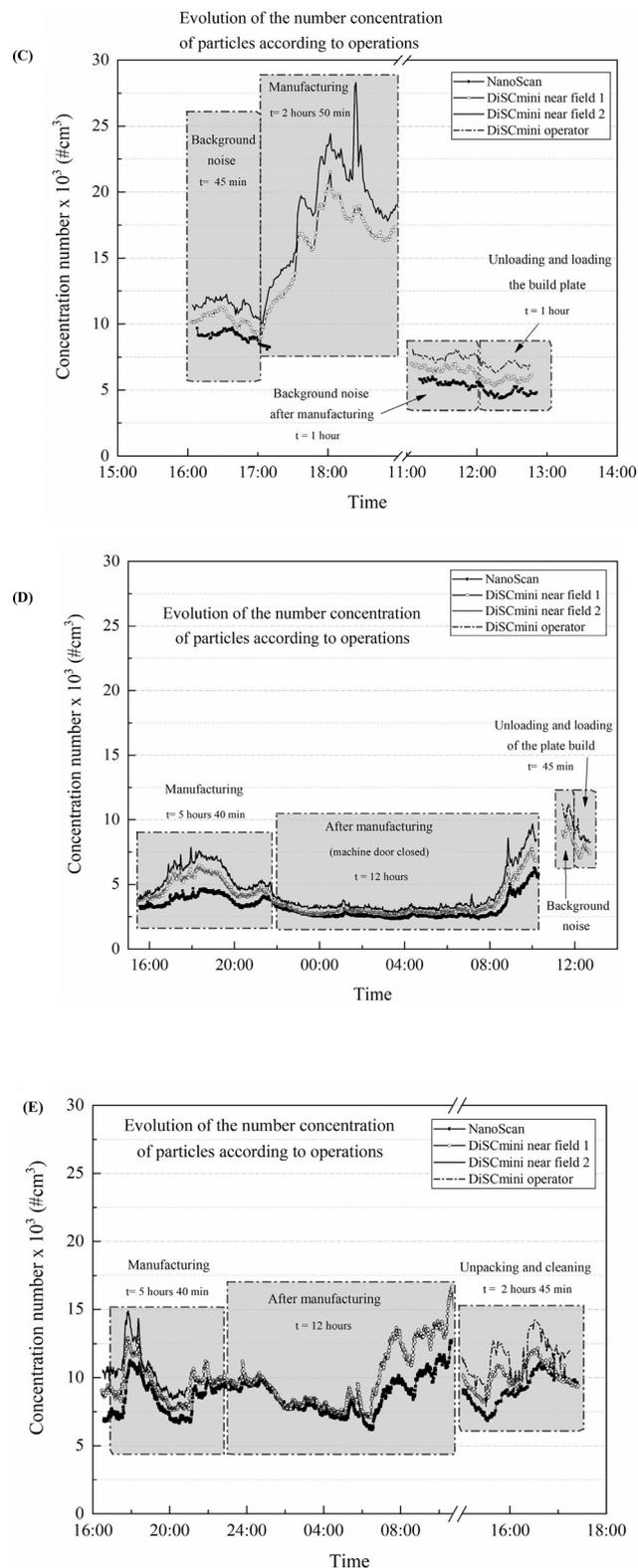


Figure 9. Continued.

powder (Figure 9A). Results showed also that particle sizes tended to be smaller in recycled metal powder compared to virgin. The virgin powder was reused

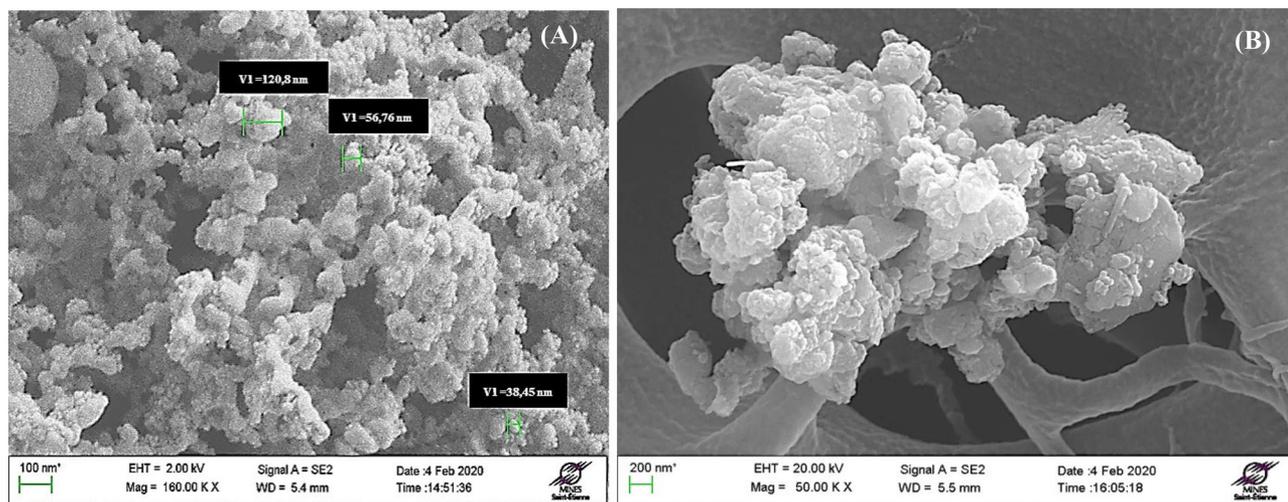


Figure 10. SEM observations of the particles collected on the filters of the sampling cassette. (A) Source, production (4 hr), sampling overnight - After a third metallization (T = 50 s; I = 20 mA; Gold deposit: 15; (B) Near field, unpacking and cleaning, pumping time: 3 hr.

two times for other manufacturing, which led to changes in particle size distribution and give rise to unexpected exposure and effects on human health, safety, and environmental burden. These results cover the impact of recycling processes on particle sizes, but it has to be further investigated in the next publication with a large number of powder recycling.

The background concentration of chromium was detected by the EDX technique, because of the pollution present in the work atmosphere. Through the ICP technique on the three metallic powders, we noted the systematic reduction in the amount of Al and Mg, which confirms the evaporation of these elements (volatile elements). A slight enrichment in Si was seen, which can be explained by the fact that it does not reach its evaporation temperature, during manufacture.

This additive manufacturing process led to high levels of particles emitted at the source (Figure 7), which were ten times higher than background noise outside the machine during emptying and cleaning. However, the concentration measured at the source was five times higher than that measured in the room during manufacturing.

Regarding the two duplicates (Figure 7), the emissions were well reproduced because the coefficient of variation was $\sim 4\%$. The measurements were taken 1 day apart, and the measured oscillations were due to the alternating steps of powder layer deposition and laser melting in the L-PBF machine. Exposure at source is considered as one of the major strengths of this study. Our results allowed us to have a real quantification at this measurement point. Even more, to

confirm that source of the L-PBF is the highest level of potential nanoparticle exposure (IFA 2019).

The results obtained after weighing the DLPI + filters converged with those of the ICP analysis. The filters with the highest dosages detected the most sought-after elements, mainly aluminum (Figure 8).

Regarding the near-field and operator exposure (breathing zone) (Figure 9), real-time measurement of aerosol number concentration shows a level corresponded to twice the background aerosol level measured before the manufacturing process ($\sim 10^4 \text{ \#/cm}^3$) (by the NanoScan and the two DiSCmini). This increase in particle number concentration in the room atmosphere demonstrated a higher concentration level of the operator during manufacturing.

In passing from reproductions n°3 (Figure 9C) to n°4 (Figure 9D) and to n°5 (Figure 9E), trays were unloaded without proceeding to the unpacking and cleaning steps because the same powder and experimental conditions were used to keep the internal inertia in the machine. This resulted in less exposure to nanoparticles during this transitional operation, where the manufactured objects were recovered from the build plate, while replacing it with a new tray for subsequent manufacturing processes. An increase in emission level has been recorded and shown in manufacturing number 5 for the unpacking and cleaning phase.

The mass particle concentration values measured for the near field and operator are noteworthy and support improving preventive measures at the work level. The respirable mass concentration in the

breathing zone ($1.73 \pm 0.3 \text{ mg/m}^3$) was only measured during emptying, unpacking, and cleaning activities and not during the manufacturing.

About workers inhalation exposure, data available in the literature (Walter et al. 2018) show exposure concerning the application of metal containing powders and alloys in powder-bed processes, to derive instructions for good working practice. Two broad peaks were assigned to specific activities of the operator: the first one indicates the machine opening, whereas the second, even broader peak, denotes a part of the cleaning process (sweeping), while the machine is still closed, and the subsequent opening of the hatch at the front. In addition, a higher percentage of the particles can be assigned to specific metals resulting from the raw material. Obviously, the workshop background is more present in the inhalable fraction, which is indicated as the unassigned particle portion. Analysis for the aluminum (as relevant metal components) of the inhalable and respirable particle fraction were lower than 0.104 mg/m^3 . In this case, the measurement campaign showed a compliance with the relevant rules, standards were ensured, and the protective measures already realized were sufficient. For aluminum, the health effect is the lung changes that may lead to pulmonary fibrosis. It was confirmed that aluminum causes neurotoxicological effects and pulmonary fibrosis (Kumar and Gill 2009; Rossbach et al. 2006). In our measurements, the mass exposure level of respirable particles was well below both the permissible and recently suggested exposure limit (NIOSH).

In another work (Henrik et al. 2020) where particle generated from activities related to 3D metal printing was investigated, two of the five activities carried out (the closed powder removal and initial annealing process for manufacturing) did not cause particle number concentrations to increase significantly over measured background level, which were found to be $8 \times 10^2 \text{ \#/cm}^3$ (Ti6Al4V alloy, DiSCmini device). Concentrations during chamber emptying and the open powder removal system (PRS) cleaning processes increased to 10^4 and $5 \times 10^3 \text{ \#/cm}^3$, respectively, as measured by the CPC in the near field (NF). In the far field, particle concentrations reached $1.5 \times 10^3 \text{ \#/cm}^3$ and $2.5 \times 10^3 \text{ \#/cm}^3$ for the chamber emptying and open cleaning processes (measured by CPC). As for us, the background level was 10^4 \#/cm^3 and the unpacking and cleaning phase were limited to 3.10^4 \#/cm^3 . Which means that the exposure was less meaningful to us in comparison with the background concentration. The size distributions showed that particles were mainly smaller than 200 nm in diameter, with an

average particle size between 53 and 70 nm (breathing zone, DiSCmini device). In our case, [27 nm, 86 nm] was the diameter range (unpacking and cleaning phase, NanoScan device), which is very close in terms of results.

Graff et al. (2017) focused on particle numbers, masses, sizes, and elements detected in the air during additive manufacturing of metals, measurements were performed during manufacturing with metal powder consisting essentially of chromium, nickel, and cobalt (IN939 alloy). Results showed that there is a risk of particle exposure at certain operations and that particle sizes tended to be smaller in recycled metal powder compared to virgin (the range of 15 to $45 \mu\text{m}$). A result that was also noted by our present study (a decrease from $15.8 \mu\text{m}$ to $9.9 \mu\text{m}$). ICP-MS analysis of filters placed on the operator showed a value of $44 \mu\text{g/m}^3$ for Cr, $38 \mu\text{g/m}^3$ for Co and $99 \mu\text{g/m}^3$ Ni and a value under $20 \mu\text{g/m}^3$ for Al. In our case, it was found $27.2 \mu\text{g/m}^3$ for Al and some traces of Si and Mg, as constituent elements of our alloy. Concerning the particle exposure, levels while cleaning the machine were peaking at approximately $1.6 \times 10^4 \text{ \#/cm}^3$ (DiSCmini device). This pilot study indicates also that the average sizes of the particles were between 50 and 150 nm. Interestingly, the highest peaks were found at floor level, and these particles were the smallest.

Conclusions

Additive metal manufacturing is a growing technology with potential associated chemical risks. In this work, the emissions generated were measured relative to the different phases of the L-PBF process. A multimetric approach was used to characterize the particle emissions resulting from this type of additive manufacturing.

The mass concentration on the cassette filter (at the source and during manufacturing) was approximately $2.37 \pm 0.35 \text{ mg/m}^3$, with a mass concentration of $1.73 \pm 0.3 \text{ mg/m}^3$ at the operator (during the unpacking and cleaning phase). Upstream of the manufacturing process, sieving and loading of metallic powder workstations showed particle number concentrations of 10^4 \#/cm^3 (on the operator and near field) and 10^3 \#/cm^3 (for loading the tray, on the operator, and near field). During manufacturing (powder layering and laser), 10^4 \#/cm^3 was measured for the near field and 10^5 \#/cm^3 was measured at the source. Downstream of the manufacturing process, 8.10^3 \#/cm^3 was measured (unloading phase, for both the

operator and near-field levels). For unpacking and cleaning the remaining powder, 10^4 #/cm³ was detected (in the near field) and 1.4×10^4 #/cm³ (at the operator).

The number of particles measured for the different phases of a cycle showed that high particle levels (which can exceed 10^5 #/cm³) were generated in the machine enclosure (at the source) during and especially toward the end of the manufacturing process. The near field of the machine showed relatively low concentration around 10^4 #/cm³, which doubled that measured during the background aerosol level. Thus, metal additive manufacturing is a potential source of occupational exposure to airborne metal nanoparticles.

These results confirm the importance of instrumental coupling in real and integral time for good quantification of precision. The occupational exposure was assessed at different workstations in terms of chemical composition, size, and number/mass concentration of the airborne particles. The results also highlight the need to wear personal protective equipment each time an operator enters the machine enclosure, and a collection system should be considered to ensure sealing as well as the safety of both the people and the equipment.

While this study only covers a single case study of metal 3D printing method, it covers several pre- and post-processes included as part of the 3D printing process. Thereby, this study provides valuable insight into the particle release during processes related to metal 3D printing and aids to improve understanding of the potential exposure in working environments where metal 3D printing occurs.

Acknowledgments

The authors thank Mr. Philippe Bertrand from ENISE for his support during the use of the additive manufacturing machine. Authors also acknowledge Mrs. Lara LeClerc and Mrs. Coralie Laurent from Ecole des Mines de Saint-Etienne, Mr. Davy Rousset, Mr. Sébastien Bau, and Mrs. Hélène Poirot from INRS for off-line sample analysis and technical support for the physicochemical characterization.

References

- AFNOR. 2014. Technical specifications of powders for additive manufacturing applications. norme NF E 67-010. <https://www.boutique.afnor.org/xml/1058972>.
- Aizenberg V, Grinshpun SA, Willeke K, Smith J, Baron PA. 2000. Performance characteristics of the button personal inhalable aerosol sampler. *AIHAJ*. 61(3):398–404. doi:10.1080/15298660008984550
- André J. 2018. From additive manufacturing to 3D/4D printing: from concepts to current achievements. ISTE (International Society for Technology in Education).
- Annexe du règlement (CE). 2014. Journal officiel de l'Union européenne (440/2008). <http://www.aida.ineris.fr>.
- Azimi P, Zhao D, Pouzet C, Crain N, Stephens B. 2016. Emissions of ultrafine particles and volatile organic compounds from commercially available desktop three-dimensional printers with multiple filaments. *Environ Sci Technol*. 50(3):1260–1268. doi:10.1021/acs.est.5b04983
- Balesdent J, Pétraud J, Feller C. 1991. Effects of ultrasound on the particle size distribution of organic matter in grounds. *IRD*. 29(2):95–106.
- Bau S, Rousset D, Payet R, Keller FX. 2020. Characterizing particle emissions from a direct energy deposition additive manufacturing process and associated occupational exposure to airborne particles. *J Occup Environ Hyg*. 17(2-3):59–72. doi:10.1080/15459624.2019.1696969
- Bau S, Witschger O, Galland B, Martin P. 2015. [Real-time metrology of chemical substances at the workstation: advantages and limits]. *HST (INRS)*. 5–239.
- Baumers M, Kellens K, Gutowski TG, Dufloy J, Lifset R, Flanagan W. 2017. Environmental dimensions of additive manufacturing: mapping application domains and their environmental implications: environmental dimensions of additive manufacturing. *J Ind Ecol*. 48:50–68. doi:10.1111/jiec.12629
- Boisselier D, Sankaré S. 2012. Influence of powder characteristics in laser direct metal deposition of SS316L for metallic parts manufacturing. *Sci Direct*. 39:455–463. doi:10.1016/j.phpro.2012.10.061
- Brodard DM, Rosenzweig R. 2011. Deposition of fractal-like soot aggregates in the human respiratory tract. *Aerosol Sci*. 42(6):372–386. doi:10.1016/j.jaerosci.2011.03.001
- CEN. 2018. Workplace exposure: assessment of inhalation exposure to nano-objects and their agglomerates and aggregates CEN.EN 17058.
- DEKATI. 2004. Physique des aérosols. Impacteur en cascade DLPI+ [cascade impactor DLPI+]. <http://www.addair.fr/product/impacteur-en-cascade-dlpi/>.
- Douglas ST, Stanley WJ. 2014. Costs and cost effectiveness of additive manufacturing. National Institute of Standards and Technology (NIST). Special publication 1176:35–47. doi:10.6028/NIST.SP.1176
- Dupasquier D. 2018. [What are the risks associated with metal additive manufacturing?]. *A3DM Additive Manufacturing*; [accessed 2018 Jan 30]. <https://www.a3dm-magazine.fr/magazine/toutes-industries/risques-lies-fabrication-additive-metallique>.
- Eddy L, Morèle Y. 2008. [Performance of individual sampling pumps] (France). *Hygiène et sécurité du travail (HST)*. (8):213–2297.
- EOS. 2014. Prototypes & Manufacturing Services G. E.-E. Material data sheet - EOS Aluminum AlSi10Mg. <https://gpiprototype.com/>.
- Forschungsgemeinschaft D. 2015. List of MAK and BAT values. Permanent Senate Commission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area. DFG. Report No. 51.
- Gokuldoss KP, Kolla S, Eckert J. 2017. Additive manufacturing processes: selective laser melting, electron beam

- melting and binder jetting. *Materials*. 10(6):672. doi:10.3390/ma10060672
- Gordon SC, Butala JH, Carter JM, Elder A, Gordon T, Gray G, Sayre PG, Schulte PA, Tsai CS, West J. 2014. Workshop report: strategies for setting occupational exposure limits for engineered nanomaterials. *Regul Toxicol Pharmacol*. 68(3):305–311. doi:10.1016/j.yrtph.2014.01.005
- Graff P, Ståhlbom B, Nordenberg E, Graichen A, Johansson P, Karlsson H. 2017. Evaluating measuring techniques for occupational exposure during additive manufacturing of metals: a pilot study. *J Ind Ecol*. 21(S1):S120–S129. doi:10.1111/jiec.12498
- Henrik H, Keld A, Alexander J, Fonseca A, Brostrom A. 2020. Nanoparticle exposure and workplace measurements during processes related to 3D printing of a metal object. *Frontiers and Public Health* 8:2–11. doi:10.3389/fpubh.2020.608718
- IARC. 2012. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Geneva: WHO. Human Carcinogen. p. 465.
- IFA. 2019. GESTIS Substance Database. Information system on hazardous substances of the German Social Accident Insurance. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. www.dguv.de/ifa/gestis-database.
- INRS. 2014. Nanomaterials and nanoparticles. National Research and Security Institute. Health and Security at Work Branch, Division of Risks; [accessed 2020]. <http://www.inrs.fr/risques/nanomateriaux/metrologie.html>.
- INRS. 2015. Calibration method for the quantification of pollutants. *MétoPol*; [accessed 2015 Oct]. <http://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-analyse-etalonage.pdf>.
- ISO. 2008. Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies. *Nanotechnologies*. TR 12885:2018. p. 79.
- ISO. 2012. Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. (2), 47.
- Kolb T, Schmidt P, Beisser R, Tremel J, Schmidt M. 2017. Safety in additive manufacturing: fine dust measurements for a process chain in laser beam melting of metals. *RTE Journal – Fachforum Für Rapid Technologie*. 2017:458. <https://www.rtejournal.de/ausgabe-14-2017/4626>
- Kumar V, Gill KD. 2009. Aluminium neurotoxicity: neuro-behavioural and oxidative aspects. *Arch Toxicol*. 83(11):965–978. doi:10.1007/s00204-009-0455-6
- Langlois E, Morèle Y, Lhuillier F. 2008. Performances des pompes de prélèvement individuel. *Hygiène et sécurité du travail HST*. (213):5–14. ND 2297
- O’Shaughnessy P. 2013. Occupational health risk to nanoparticulate exposure. *R Soc Chem*. 15:49–62. doi:10.1039/C2EM30631J
- Rossbach B, Buchta M, Csanády GA, Filser JG, Hilla W, Windorfer K, Stork J, Zschiesche W, Gefeller O, Pfahlberg A, et al. 2006. Biological monitoring of welders exposed to aluminium. *Toxicol Lett*. 162(2-3):239–245. doi:10.1016/j.toxlet.2005.09.018
- Union European. 2008. Regulation (EC) of the European Parliament. Europe: EUR-Lex. Vol. 020.
- Walter J, Baumgartel A, Hustedt M, Hebisch R, Kaieler S. 2018. Inhalation exposure to hazardous substances during powder-bed processes. *Sci Direct*. (74):295–299. doi:10.1016/j.procir.2018.08.114
- Wang J, Asbach C, Fissan H, Hülser T, Kuhlbusch TAJ, Thompson D, Pui DYH. 2011. How can nanobiotechnology oversight science and industry: examples from environmental, health, and safety studies of nanoparticles (Nano-EHS). *J Nanopart Res*. 13(4):1373–1387. doi:10.1007/s11051-011-0236-z
- Won Kim S, Harper M, Slaven J, Chisholm P, Lee T. 2010. Performance of high flow rate samplers for respirable particle collection. *Ann Occup Hyg*. 54(6):697–709. doi:10.1093/annhyg/meq050
- Wouter B, Bert VW. 2017. Influence of 3D printing on transport: a theory and experts judgment based conceptual model. *Transp Rev*. 38:556–575. doi:10.1080/01441647.2017.1370036

CHAPITRE 3 : CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, les émissions générées ont été mesurées par rapport aux différents postes de travail et phases du procédé L-PBF. Une approche multimétrique a été utilisée pour caractériser les émissions des particules résultantes de ce type de fabrication additive métallique.

- La concentration massique sur le filtre à cassette (à la source et pendant la fabrication) était d'environ $2,37 \pm 0,35 \text{ mg/m}^3$, et de $1,73 \pm 0,3 \text{ mg/m}^3$ au niveau de l'opérateur (pendant la phase de déballage et de nettoyage de la machine).
- En terme d'exposition, les concentrations en particules ont été comprises entre 10^3 \#/cm^3 et 10^5 \#/cm^3 pour les phases du procédé les plus exposantes. Ainsi, en amont du processus de fabrication, le tamisage et le chargement de la poudre métallique ont montré des concentrations en nombre de particules de 10^4 \#/cm^3 (au niveau de l'opérateur et en champ proche), et de 10^3 \#/cm^3 pour le chargement du plateau (sur l'opérateur et en champ proche). Pendant la phase de la fabrication métallique, 10^4 \#/cm^3 ont été mesurés dans le champ proche et 10^5 \#/cm^3 ont été mesurés à la source. En aval du processus de fabrication, 8.10^3 \#/cm^3 ont été mesurés pendant la phase de déchargement (pour l'opérateur et le champ proche). Pour le déballage et le nettoyage de la poudre restante, 10^4 \#/cm^3 ont été détectés (en champ proche) et $1,4 \times 10^4 \text{ \#/cm}^3$ (chez l'opérateur).
- Le nombre de particules mesurées pour les différentes phases du cycle de fabrication a montré que des niveaux élevés de particules (pouvant dépasser 10^5 \#/cm^3) étaient générés logiquement dans l'enceinte de la machine (à la source). Une diminution d'un à deux log est ainsi observé pour les autres phases du procédé.
- Le champ proche de la machine L-PBF présente une concentration en particules relativement faible, de l'ordre de 10^4 \#/cm^3 , soit le double de celle mesurée au niveau du bruit de fond. Ainsi, la fabrication additive métallique peut être une source potentielle d'exposition professionnelle aux nanoparticules métalliques en suspension dans l'air, mais les niveaux d'exposition restent très faibles à partir de résultats de cette étude de cas.
- Enfin, nos résultats ont pu confirmer l'importance du couplage des instruments de métrologie en temps réel et intégral pour une bonne quantification plus précise. D'un autre côté, ils ont pu souligner l'importance de la protection individuelle et collective face cette source d'exposition potentielle.

Chapitre 4 : Mesure des aérosols lors des phases transitoires avec instrument de métrologie en temps réel appliqué à un processus de nettoyage de la machine de fabrication additive L-PBF

Introduction

Après avoir caractérisé les émissions particulières générées lors des différentes phases de la fabrication additive métallique, ce chapitre 4 vient alors comme suite logique pour aborder les différents problèmes liés à la ventilation et à la concentration d'aérosols présente dans le local de fabrication additive métallique pendant les phases transitoires. Le contrôle de la qualité de l'air nécessite de quantifier les émissions potentiellement générées dans les différentes zones et pendant les différentes phases du processus L-PBF. Un protocole d'évaluation de la qualité de l'air intérieur (QAI) est utilisé dans cette recherche en s'interrogeant sur le type d'émissions à quantifier et sur la manière de les détecter. Pour mesurer les particules en suspension dans l'air inférieures à 700 nm, des instruments discmini de métrologie en temps réel ont été utilisés (Testo, 1 L.min⁻¹, Forbach, France).

La concentration en nombre de particules d'aérosol a été évaluée au cours de trois opérations : (i) avant le nettoyage de la pièce où se trouve la machine L-PBF, (ii) pendant la phase de nettoyage de la salle de fabrication, et (iii) après la phase de nettoyage. Sans ventilation et sans activité humaine, puis avec une ventilation et sans activité humaine.

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer la concentration en nombre des particules présentes dans l'atmosphère ou l'environnement de travail après avoir réalisé plusieurs opérations de fabrication métallique.

La quantification à l'aide d'instruments de métrologie en temps réel a été effectuée avant, pendant et après la phase de nettoyage du local, pour pouvoir mesurer l'impact de ce nettoyage du local sur l'évolution de la concentration des aérosols en nombre permettant d'appréhender la qualité de l'air du local.

Deux conditions ont été principalement évaluées : avec et sans l'utilisation du système de ventilation, afin de comprendre son influence sur la remise en suspension des nanoparticules métalliques dans l'environnement de travail. Un second objectif est de comprendre l'impact des phases de nettoyage des locaux de fabrication sur la réduction des particules en suspension, auxquelles les opérateurs sont exposés. En outre, d'autres mesures ont été effectuées pendant que l'opérateur ouvrait et fermait la porte du local où se trouve la machine de fabrication additive, afin de relever l'impact des mouvements d'air liés à cette opération sur l'aérosol ambiant dans le local de fabrication additive.

Article 2



Ultrafine aerosol transient phase measurement with real-time monitoring instrument applied to cleaning process of L-Pbf machine

Mohamed-Nour Azzougagh^{1,2} · François-Xavier Keller¹ · Mehmet Cici³ · Elodie Cabrol³ · Jérémie Pourchez²

Accepted: 29 October 2021

© The Author(s), under exclusive licence to Korean Society of Environmental Risk Assessment and Health Science 2021

Abstract

Object This research addresses different issues related to the ventilation and the aerosol concentration present in a metal additive manufacturing facility using Laser Powder Bed Fusion (L-PBF) machine. Performing air monitoring requires quantifying the emissions potentially generated in the different areas and during the different L-PBF process phases. A practical Indoor Air Quality (IAQ) assessment protocol is addressed in this research questioning the type of emissions to measure, and the way to collect them.

Methods As a measurement strategy for the airborne particles lower than 700 nm, real-time metrology discmini instruments were used (Testo, 1 L.min⁻¹, Forbach, France). The particle number concentration was assessed during three operations: (i) before cleaning the room where the L-PBF machine is located, (ii) during the cleaning phase of the room, and (iii) after the cleaning phase.

Results Without ventilation and without human activity, the background concentration level in the additive manufacturing facility was 5.10³ #/cm³ either before or after cleaning. With ventilation and without human activity, the background concentration level was decreased to 4.10³ #/cm³ before cleaning, and increased to 1.5.10⁴ #/cm³ after cleaning. Besides, human activity leads to an increase in the number of suspended particles, since they passed from 5.10³ #/cm³ to 1.9.10⁴ #/cm³. Finally, a value of 10⁵ #/cm³ was recorded on the operator during the cleaning phase and clearly, show peaks of particle number concentration.

Conclusion It was found that the local ventilation plays a role in the resuspension of particles from surfaces. Indeed, particles deposited on the floor are a source of exposure and hence the need for a clean room. The result section reinforces the necessity of wearing individual protective equipment during the maintenance and cleaning operations of a facility including L-PBF machine.

Keywords Additive manufacturing · Ventilation · Cleaning process · Airborne particles · Number concentration · L-PBF machine

✉ Mohamed-Nour Azzougagh
mohamed.azzougagh@emse.fr

François-Xavier Keller
francois-xavier.keller@inrs.fr

Mehmet Cici
mehmet.cici@enise.fr

Elodie Cabrol
elodie.cabrol@enise.fr

Jérémie Pourchez
pourchez@emse.fr

Extended author information available on the last page of the article

Introduction

Additive manufacturing, commonly known as “3D printing,” consists in obtaining objects by adding material in successive layers. Initially reserved for prototyping, this technique was developed for industrial applications, particularly in the field of aeronautics, automobiles, medicine and architecture.

Currently, the NF standard in ASTM ISO 52900 [1] and the collection of standards NF EN ISO 17296–2 to 4 [2], define seven major additive manufacturing processes: powder bed fusion, material jetting, directed energy deposition, material extrusion, material jetting, sheet lamination and vat photopolymerization. As the additive

manufacturing field is in full expansion, it is important to understand the emissions generated by the different processes.

Among the processes used in additive manufacturing, raw material such as metal powder is commonly used for the metallic part built. Today, for this type of raw material, the most widely used technology is laser powder bed fusion (L-PBF), which was the metal additive manufacturing technology chosen in this study. The L-PBF process consists in producing a 3D part by the means of metallic powder, with particle size of 20 to 50 μm , layer by layer, using a laser to melt the powder.

Some papers [3] were published to present results from analysis and measurements of the different substances released from the previous listed processes, but many questions remain unanswered. This point is critical as it may generate worker exposure to ultrafine particles. For example, the transient opening machine door phases were analyzed for a direct energy deposition process and ultrafine particles were measured while the operator was removing the produced parts at the end of the manufacturing phase [4].

Before and after the manufacturing phase, the manufacturing chamber is not sealed and the raw material (metal powder) needs to be added or removed from the additive manufacturing machine. The cleaning, loading and unloading phases associated with the use of such a process are critical in terms of health and safety for the operators.

In a previous paper [5], it was demonstrated that it was possible to quantify and characterize the concentration level of particles present in this facility during the metal powder loading phase, manufacturing and post-manufacturing phases. The L-PBF machine was used to produce parts with identical manufacturing cycles to evaluate the concentration level of process emissions and to assess the concentration level of aerosols present in the manufacturing facility atmosphere during the 3D process run. This study showed that the L-PBF machine emitted an inhalable fraction of $2.37 \pm 0.35 \text{ mg/m}^3$ at the operator level (using a sampling cassette attached to the operator's breathing zone) with an aerosol number concentration ranging from $2 \cdot 10^4$ to 10^5 \#/cm^3 .

A mass mean aerodynamic diameter (MMAD) of 318 nm was raised at the source of the process, inside the manufacturing chamber of the machine. Downstream of the manufacturing process, $8 \cdot 10^3 \text{ \#/cm}^3$ was measured during the unloading phase, both at the operator and near field level (1.2 m distance from the L-PBF machine). For the unpacking, fabrication and cleaning of the remaining powder, 10^4 \#/cm^3 was detected (near-field) and $1.4 \times 10^4 \text{ \#/cm}^3$ (at the operator level).

The number of particles measured for the different phases of a cycle showed that high particles levels were generated

in the machine enclosure (at the source $\approx 10^5 \text{ \#/cm}^3$) during and especially toward the end of the manufacturing process. The near-field showed relatively low concentration ($\approx 10^4 \text{ \#/cm}^3$) which doubled that measured during the aerosol background level. Thus, metal additive manufacturing is a potential source of occupational exposure to airborne metal nanoparticles.

These results highlighted the occupational exposure that was assessed at different workstations in terms of number/mass concentration of airborne particles. To be part of this continuity, this paper focuses on the quality of the air trapped in the same metal additive manufacturing facility while the L-PBF machine was not operating during the measurements (transient phases).

The aim of this work is to evaluate the number concentration of particles present in the atmosphere after several manufacturing operations. Quantification using real-time metrology instruments was performed before, during and after cleaning the facility operation, to plot the number concentration evolution. Two conditions were mainly evaluated: with and without the use of the ventilation system, in order to understand its local effect on the suspension of metallic nanoparticles in the working environment (i). Another aim is to understand the impact of cleaning phases of the manufacturing facilities in reducing airborne particle to which operators are exposed (ii). In addition, further measurements were made while the operator was opening and closing the additive manufacturing facility door, to raise the impact of the air movements related to this operation on the ambient aerosol in the additive manufacturing facility.

Metal additive manufacturing represents a promising innovation. However, the lack of ultrafine particles exposure measurements does not yet allow standardization bodies to set up national or universal regulations to manage metal exposure during additive manufacturing. The implementation of a health, safety and environment (HSE) approach should allow users to develop relevant solutions to anticipate the risks of this new technology, such as using aerosols capture systems and ventilation of the manufacturing facility.

Results

The particle number concentration, collected by three discmini devices was plotted as a function of time (Figs. 4, 5, 6, 7 and 8), to follow its evolution in relation to different transient actions: opening or closing the door of the room, human activity and the presence or absence of room ventilation. The characterized endpoints in terms of indoor air quality are aerosol background concentration before cleaning, particle number concentration during the cleaning phase of the facility, and aerosol background concentration after the cleaning step. Discmini 1 results are

plotted as d1 (black curve), discmini 2 as d2 (dotted curve) and discmini 3 as d3 (gray curve).

Before cleaning

Figure 4 shows the evolution of the aerosol background concentration before the cleaning phase. As a first result, the values analyzed from the discmini 1, 2 and 3 show relatively the same level and behavior during the different measurement phases.

The detected values of the number concentration of particles are in the order of 5.10^3 \#/cm^3 , while keeping the door of the facility closed and without ventilation (Fig. 4, 1st rectangle). When the door of the manufacturing facility was, respectively, opened and closed, an increase in particle number concentration was recorded reaching a level of 10^4 \#/cm^3 , without the use of ventilation for the 3-discmini devices. By using ventilation in the facility, the background aerosol concentration decreased to 5.10^3 \#/cm^3 (Fig. 4, last rectangle).

During cleaning

Figure 5 shows the evolution of the particle number concentration in the manufacturing facility during cleaning operations. The cleaning phase was performed without ventilation for a better understanding of what is happening in terms of suspension. It was noticed that with discmini 1 and 2, which maintained identical behavior, a level below 10^4 \#/cm^3 was obtained throughout the cleaning period (Fig. 5, 1st rectangle). The discmini 3 (worn by the operator) recorded a level starting at 7.10^3 \#/cm^3 with several peaks measured during the cleaning phase that reached 10^5 \#/cm^3 (Fig. 6), corresponding to short actions over time such as wet wiping of dead areas with a cloth. After the cleaning operation, the number of particles continued to increase for 15 h, for discmini 1 and 2, until reaching a level of 2.10^4 \#/cm^3 (Fig. 5).

After cleaning

Figure 7 shows the post-cleaning phase. The background aerosol concentration without ventilation decreased to 5.10^3 \#/cm^3 (discmini 1, 2 and 3). This decay phase is related to a period of inactivity in the additive manufacturing facility. Then, the different steps of opening or closing the additive manufacturing facility door were repeated without the use of ventilation. An increase in particle concentration was measured from 5.10^3 \#/cm^3 to $1.8.10^4 \text{ \#/cm}^3$ (Figs. 7, 1st rectangle). After this step, ventilation was activated and

concentration levels remained in the range of 10^4 \#/cm^3 to $1.5.10^4 \text{ \#/cm}^3$.

Improvement of the additive manufacturing facility

The final step in this work is to improve the air intake and air leakage of the additive manufacturing facility, to make it more robust to outdoor air pollution. The sealing of the additive manufacturing facility was performed and a 72-h measurement period (without ventilation and without opening/closing the door) was set to confirm the benefits of the modifications. The particle number concentration was then between 10^3 \#/cm^3 to 5.10^3 \#/cm^3 for discmini 1 and 2 during the 3 days of testing (Fig. 8). The discmini number 3 (which was placed this time in the workshop, outside the additive manufacturing facility) showed similar behavior to the other two inside the manufacturing facility (6.10^3 \#/cm^3 as the maximum value). This shows a good improvement in the level of aerosol pollution present in the additive manufacturing facility, and the value of 5.10^3 \#/cm^3 was set as the baseline for this facility.

Discussion

Before cleaning, the values analyzed from the discmini 1 and 2 were the same. This was also verified during all the testing. This confirms that the positions of the real-time monitoring instruments in the additive manufacturing facility give similar responses for the particle number concentration values. Therefore, for a following measurement campaign, only one discmini device can be used in the additive manufacturing facility. Before cleaning, according to Fig. 4, the ventilation reduces the particle number concentration present in the manufacturing facility and it is important to clean the ambient air in the working place.

During the cleaning phase and as the previous results had shown, an increase in the exposure level was clearly observed (10^5 \#/cm^3). This means that this phase represents a resuspension period of particles, either which were deposited on the cover of the metal additive manufacturing machine, in the dead zones of the facility or on the ground itself. Despite this exposure, it could be said that cleaning remains an important step to be carried out in the additive manufacturing facilities, to avoid accumulation of deposited particles that can be resuspended. The increase in values that continued after the cleaning step left us to ask some questions about what happens during periods of inactivity, reinforcing the fact that the resuspension of particles after the cleaning operations in the manufacturing facility is important.

For the post-cleaning phase, a decrease in particle levels was observed during the morning (Fig. 7, 1st rectangle),

but another increase occurred in the afternoon (Figs. 7 and 2nd rectangle). It was due to the opening and closing of the facility door. This clearly indicates the effect on the ambient aerosol level of opening the facility door. This step, which generates air movement in the facility, shows a resuspension phase of the particles.

Once ventilation was activated, the concentration levels remained in the same range as before (after cleaning; without ventilation). On the other hand, it remained higher than that measured before the cleaning phase. It appears that air leaks were also present in the additive manufacturing facility, allowing air pollution from outside the facility and mainly from the workshop (precision engineering workshop by subtractive process like welding, milling or machining activities).

The presence of human activity in the working environment of an L-PBF machine shows an increase in particle number concentration; the same observation was made during brief actions such as opening and closing the door of the additive manufacturing facility. During cleaning activities, an increase in particle number concentration was clearly observed, mainly from the instrument worn by the operator. Then, a period of particle resuspension is well identified during the following hours in the additive manufacturing facility. However, additional precautions should be taken in facilities using additive manufacturing machines, especially in poorly ventilated spaces or without the aid of the particle filtration system. Therefore, this research proposes a method for assessing air quality in additive manufacturing environments. This case study showed that cleaning the manufacturing facility is a fundamental requirement. It is important to control personnel and material hygiene, as well as limit powder build-up by ensuring regular facility cleaning. It is then a good practice to rely on the capture of emission sources, to ensure that dust and grease are removed and to respect a certain periodicity for maintenance, because cleaning more often is a necessity: if there are no particles deposited on the floors/machines/etc., there will be little or no resuspension.

These results allow a comparison before/after cleaning (Table 1). According to the Table 1, without ventilation, the aerosol background level remains the same: 5.10^3 \#/cm^3 . This could be explained by the lack of air intake / human activities and movements inside the facility. In addition, it could be said that there is the phenomenon of particles deposition on the ground after the cleaning operation, which resulted in the outstanding resuspension once the ventilation was turned on. The results represented a potential exposure of the platform users to a high concentration of particles (which can reach $1.8.10^4 \text{ \#/cm}^3$). A thorough analysis is now required to quantify the polluting compounds characteristic of the machine in each zone and to define an appropriate mitigation strategy for the air quality.

The cleaning operation seems essential but critical, because given the resuspension level, there are many particles on the ground. During the cleaning, operators must wear an appropriate personal protective equipment (PPE) such as respirators, multiple gloves and protective clothing, given the potential exposure.

Through the results and discussion sections, the objectives of this work have been achieved. The number concentration of particles present in the atmosphere has been evaluated, after several manufacturing operations. The local effect of the ventilation on the suspension of metallic nanoparticles was apprehended, as well as the impact of the cleaning phases of the manufacturing facility, on the reduction in the suspended particles to which the operators are vulnerable.

Current research includes the accumulated contaminants in the case of a single L-PBF type additive manufacturing machine. As a perspective, it is proposed to put a multi-zone ventilation designed to aid in the prediction of contaminant concentrations and to determine indoor air quality. This will support the four-stage approach for continually improving processes (Plan-Do-Check-Act), by investigating the impacts of implementing additional air quality control technology in a given manufacturing facility, to make an efficient decision.

Materials & methods

Mean features of the laser powder bed fusion (L-PBF) machine and additive manufacturing facility studied

This study was carried out in a manufacturing facility containing an L-PBF machine (ProX200, 3D SYSTEMS, France) located on the Addifab platform (ENISE, Saint-Etienne, France). Recognized as a class 1 laser machine and CE certified, it includes equipments ensuring the safety of use, and avoiding the associated risks.

The additive manufacturing facility included various equipment such as the L-BPF machine (Fig. 2a), a glove box used for powder preparation, a vacuum cleaner (Fig. 2b), some desks and shelves used for material storage. Two neutral gas bottles are placed near the 3D machine for the glove box. An air inlet (from outside) is implemented on the roof of the room and a removable vacuum arm is located on top of the door to the construction chamber of the L-PBF machine. The facility door is a sliding door, which allows entry into the additive manufacturing facility from the adjacent workshop (Fig. 1).

The manufacturing facility in which the L-PBF machine is located has a volume of approximately 90 m^3 and a height of 2.5 m. In front of the L-PBF machine, an adjustable suction arm (flow rate $\sim 1300 \text{ m}^3/\text{h}$) was installed (Fig. 2c).

The use of a suction device was recommended, to collect the particles as close to the emission source as possible. The air transport velocities in the ducts must be adapted to the collected pollutants. The contaminated air was extracted to the outside of the manufacturing site, after treatment if necessary. An ATEX vacuum with HEPA 14-filter was used to clean the machines.

To sustain the health, safety and environmental (HSE) management system in the workshop, it is important to implement regular thorough cleaning of the metal additive manufacturing facility, as well as any other parts located in the powder area [13].

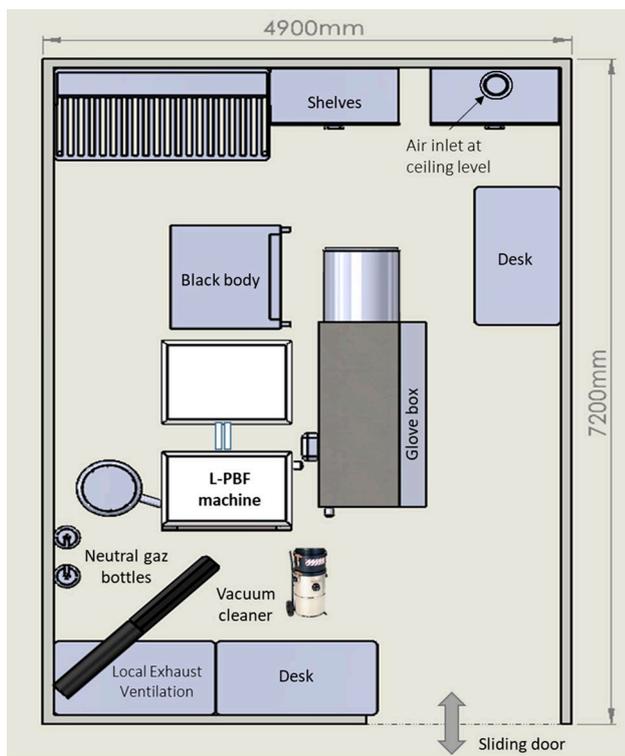
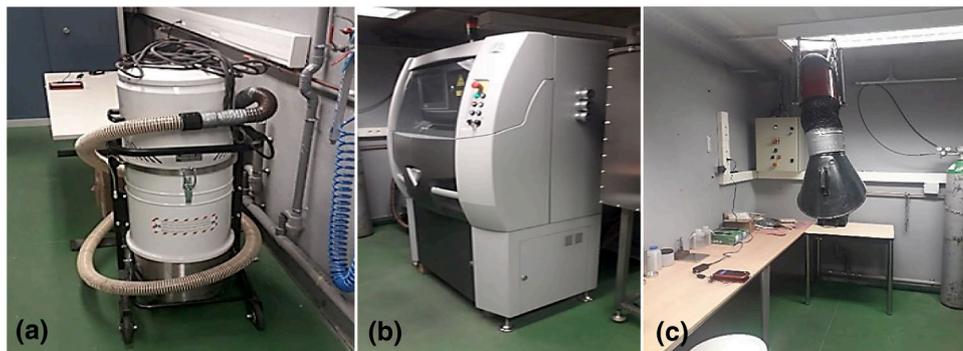


Fig. 1 Overview of the additive manufacturing facility

Fig. 2 Additive manufacturing facility: **a** vacuum cleaner, **b** L-PBF machine, **c** Local exhaust ventilation



To enhance the atmospheric content, the cleaning of the dust was carried out. After having the inside of the machine cleaned to maintain the maximum operability (using an industrial vacuum cleaner), the cover of the machine was wiped with a tissue that contained household alcohol. Subsequently, the superior parts, the sides of the equipment and the furniture in the facility were cleaned as well, such as the desk, the tables, the black body (at the back of the machine), the gloves box, the cupboards, also using rags and tissues. It was observed that the wipe used was turned to a dark color due to the powder collected in the "dead areas," at the bottom of the facility, reinforcing the need for an effective cleaning and sanitation. Finally, the furniture was taken out of the additive manufacturing facility and the ground was cleaned using a mop and a concentrated disinfectant as a cleaning agent in case some of the powders had fallen around the machine.

Aerosol measurements strategy

Indoor air quality (IAQ) regulations, local policies, and the ISO 16000:2004 standard [6] for office environments and industrial sites are unclear on defining indicators for additive manufacturing technologies and the level of emissions to maintain the well-being of machine users. Indoor air has a high concentration of outdoor substances captured from the outside [7]. Other air components [8] generally come from indoor equipment and occupant behavior. The components of indoor air pollution are classified into several categories based on their physical properties, chemical properties, adverse health effects, or source of pollution. The main assessment parameters to be considered for this protocol [9, 11] are the workshop and platform, user practices and behavior, time spent indoors and the energy policies and technologies of the building systems in place, within the framework of local IAQ requirements and standards.

The method includes selection parameters and associated IAQ indicators [12, 14]. In this case study, it starts with a walking inspection to understand the use of the space, its dimensions, the additive manufacturing

Fig. 3 Aerosol measurement strategy in the additive manufacturing facility

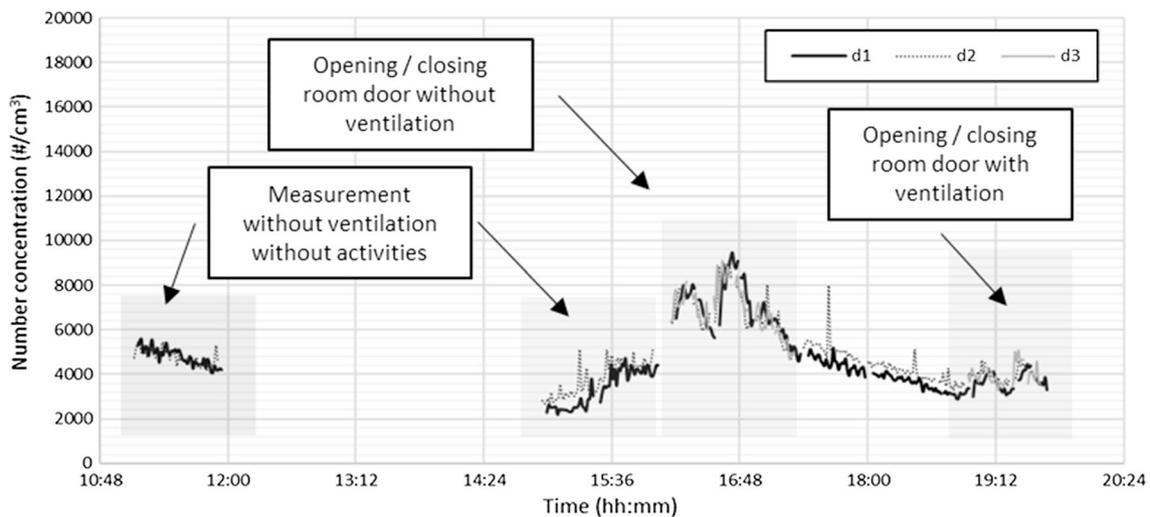
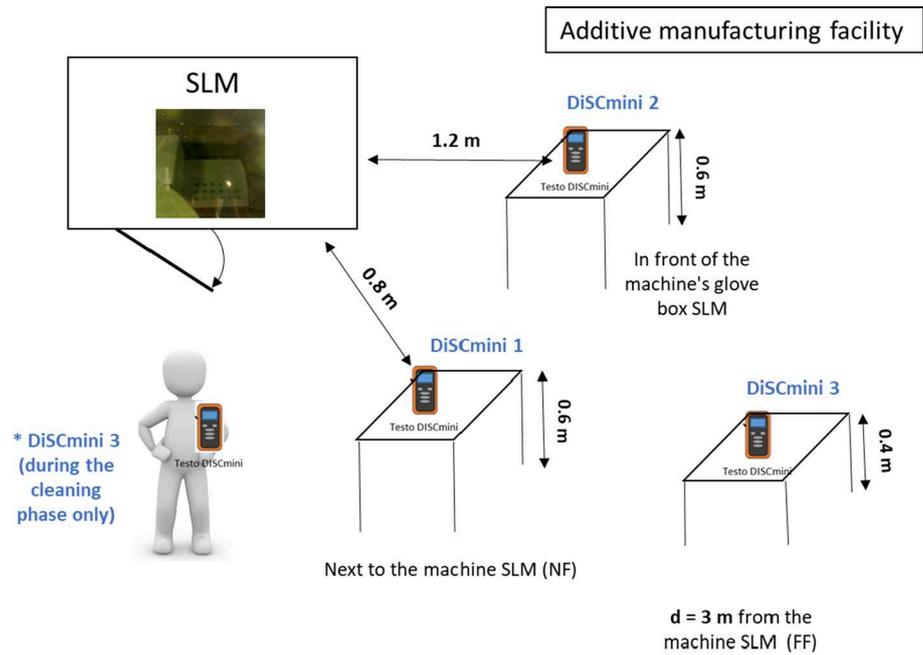


Fig. 4 Particle number concentration before the cleaning phase

technology used (L-PBF machine), the existing ventilation equipment (ATEX vacuum cleaner, Local Exhaust Ventilation). Then, try to understand the different activities that can take place in a facility: in this case, it was about the sieving, powder loading, metal parts construction, unpacking and cleaning of the manufacturing chamber inside the machine. In addition to that, it was interesting to have an idea about the materials used (metal powder for the present case). Any information from the operators of the production site may highlight a new parameter (the presence of human activity, cleaning status of the manufacturing environment, etc.) to be included in the

evaluation factors [15]. For this reason, a questioner can be used to interview them regularly, or a follow-up interview can take place as it has been done.

Before the cleaning phase, the aerosol background concentration present in the facility was measured with and without using ventilation. It was also recorded, respectively, while the opening and closing of the facility door (the presence/absence of human activity). To measure the number concentration level of particles during the different operating phases, a discmini real-time metrology instruments were used. The discmini (Testo, 1 L.min⁻¹, Forbach, France) is a portable device that is used to record the signal during

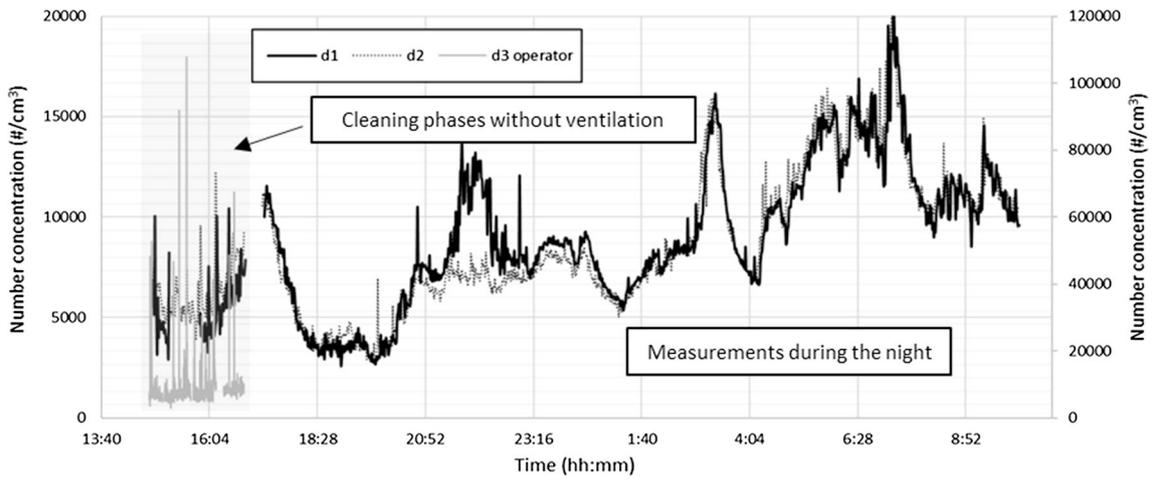


Fig. 5 Particle number concentration during the cleaning phase (without ventilation)

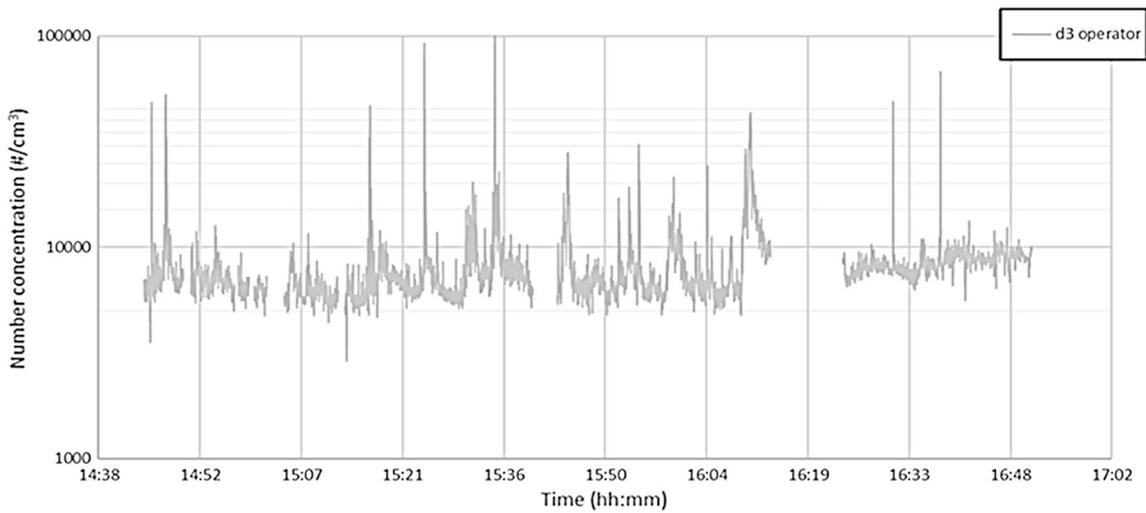


Fig. 6 Operator particle number concentration during the cleaning phase (log scale)

Table 1 Evolution of particle number concentration according to the different phases

	Evolution of particle number concentration (#/cm ³)			
	discimini 1 and 2		discimini 3	
	Without ventilation	Using ventilation	Without ventilation	Using ventilation
Background before cleaning	5.10 ³	4.10 ³	8.10 ³	4.10 ³
Cleaning phase	1.2 .10 ⁴		1x10 ⁵	
Background after cleaning	1.10 ⁴ ↓ 5.10 ³	5.10 ³ ↑ 1.5.10 ⁴	6.10 ³ ↑ 1.8.10 ⁴	1.5.10 ⁴ ↓ 1.2.10 ⁴
After improvement of the additive manufacturing facility	5.10 ³ (without ventilation)			

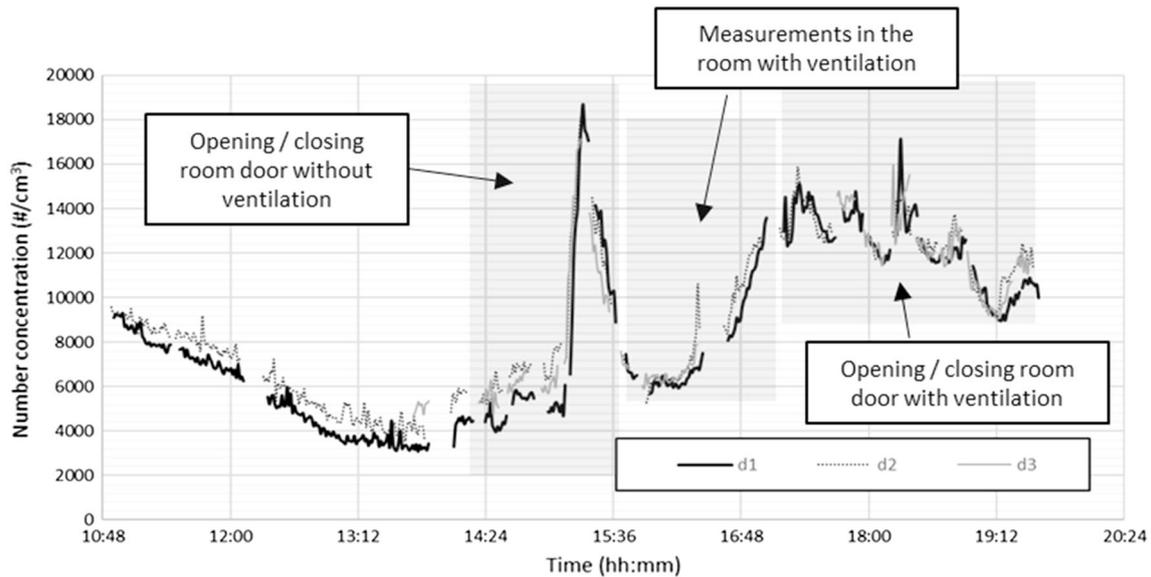


Fig. 7 Particle number concentration after the cleaning phase

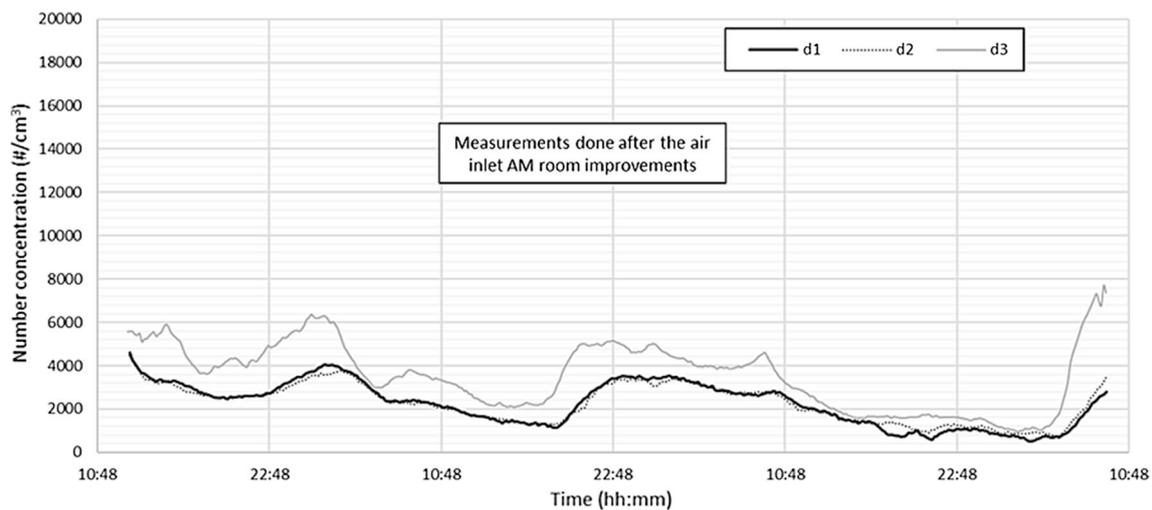


Fig. 8 Particle number concentration after additive manufacturing facility air inlet improvements (without ventilation)

manufacturing and transient phases. It allows the counting of the nanoparticles with a size range, approximately from 10 to 700 nm. The concentration range is about 1 000 to 1 000 000 particles per cubic centimetre [4, 10]. The location of the discmini devices in the additive manufacturing facility is illustrated in Fig. 3. Discmini 1 was placed 0.8 m in front of the manufacturing enclosure door of the L-PBF machine, at a height of 0.6 m from the ground. Discmini 2 at 1.2 m in front of the gloves box, at a similar height of 0.6 m from the ground. At the entrance of the manufacturing room, discmini 3 was placed at 3 m from the L-PBF machine, at a height of 0.4 m from the ground, or fixed on the operator's respiratory zone during cleaning phase (Fig. 3).

The measurement strategy was carried out as below:

- Before cleaning. The aerosol background concentration was measured in the manufacturing facility without using ventilation ($t = 30$ min, 3 cycles). After and still under this condition, it was proceeded to the respective opening and closing of the facility door ($t = 10$ min, 3 cycles), in order to assess the impact on the number concentration of the collected particles. The same actions were repeated by using ventilation in the manufacturing facility, by the means of the local exhaust ventilation device.
- During cleaning. A 4 h vacuum and wiping cleaning phase in the manufacturing facility was made. The

cleaned areas include the upper of the machine hood, the gloves box, the desks, the upper of the cabinets, the room ceiling then the manufacturing facility ground, which marked the end of the cleaning operations.

- After cleaning. Replication of the same conditions and actions as “before cleaning” (with and without ventilation, opening and closing the additive manufacturing facility door).
- Improvement of the additive manufacturing facility. Modifications of the air inlet and different air leakage sealed in the facility will be done, in order to study the influence on the background concentration in the manufacturing facility.

Conclusion

This article focuses on the encountered transient phases in a facility for metal additive manufacturing, which may represent an occupational exposure to the implicated operators. It was possible to highlight these transient phases, often less well considered, by responding to questions regarding the prior to cleaning (5.10^3 \#/cm^3), the while cleaning (10^5 \#/cm^3) and the post-cleaning (5.10^3 \#/cm^3). The background concentration level present in the facility was quantified using the metrological instruments (discmini). This provided an indication of the pollution level that was already present in the closed area. In addition, it was found that cleaning the facility is an important activity to accomplish, to minimize any exposure source, which might be a danger for the operators. On one side, it has been proven that using local ventilation during cleaning could cause a resuspension of the deposited particles. On the other side, it can improve the concentration level of the background particles.

Acknowledgements Thanks to all the staff of the Addifab platform, and to colleagues at Mines Saint-Etienne who contributed to this study. The INRS organization is greatly thanked for the technical expertise and the high quality measurement equipment.

Declarations

Conflict of interest Mohamed-Nour Azzougagh, François-Xavier Keller, Mehmet Cici, Elodie Cabrol, Jérémie Pourchez declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that might have appeared to influence the work reported in this article.

Ethical statement This article does not contain any studies with human or animal participants conducted by any of the authors.

References

- Standards ISO/ASTM 52900 (2015) Additive manufacturing—General principles—Terminology. Switzerland, Geneva
- ASTM international (2021) Standards under the jurisdiction of D22. WEB <https://www.astm.org/COMMIT/SUBCOMMITR/D22.htm>
- Stefaniak AB, du Preez S, du Plessis JL (2021) Additive manufacturing for occupational hygienists: a comprehensive review of processes, emission and exposures. *J Toxicology Environ Health, Part B* 24(5):173–222. <https://doi.org/10.1080/10937404.2021.1936319>
- Bau S, Rousset D, Payet R, Keller FX (2020) Characterizing particle emissions from a direct energy deposition additive manufacturing process and associated occupational exposure to airborne particles. *J Occupat Environ Hygiene* 17(2–3):59–72. <https://doi.org/10.1080/15459624.2019.1696969>
- Azzougagh MN, Keller FX, Cabrol E, Cici M, Pourchez J (2021) Occupational exposure during metal additive manufacturing: a case study of laser powder bed fusion of aluminum alloy. *J Occupat Environ Hygiene (JOEH)* 6:223–236. <https://doi.org/10.1080/15459624.2021.1909055>
- Standards ISO 16000–1 (2004) Indoor air. Part 1: General aspects of sampling strategy
- World Health Organization (2010) WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants. Regional Office for Europe publishing physics Web. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/260127>. Accessed 2010
- Bradford BO, Davis WF (1992) Understanding Indoor Air Quality. CRC Press, USA
- Hui PS, Wong LT, Mui KW (2009) An indoor air quality monitoring and assessment protocol for air-conditioned offices: a case study of Hong Kong. Paper E9, Conference on Green Building -Towards Eco-City. National Taiwan University of Science and Technology, Taipei, Taiwan, pp 513–524
- TSI (2016) Testo DiSCmini Instruction Manual. TSI Publishing books online. <https://static-int.testo.com/media/e6/b0/b0ea52f6be7a/testo-DiSCmini-Instruction-manual.pdf>. Accessed September 2016
- Hui PS, Wong LT, Mui KW (2007) Evaluation of professional choice of sampling locations for indoor air quality. *J Build Environ* 42(8):2900–2907. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2006.10.039>
- Shirin K, Maud R, Marin P (2020) Monitoring indoor air quality in additive manufacturing environment. *J Procedia CIRP* 90:455–460. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2020.01.113>
- Chen R, Yin H, Cole IS, Shen S, Zhou X, Wang Y, Tang S (2020) Exposure, assessment and health hazards of particulate matter in metal additive manufacturing: a review. *J Chemosphere* 259:127–452
- Deak SM (1999) Safe work practices for rapid prototyping. *J Rapid Prototyp* 5(4):161–163. <https://doi.org/10.1108/13552549910295479>
- Du Preez S, Johnson A, Le Bouf RF, Linde SJL, Stefaniak AB, Du Plessis J (2018) Exposures during industrial 3-D printing and post-processing tasks. *Rapid Prototyp J* 24(5):865–871. <https://doi.org/10.1108/RPJ-03-2017-0050>

Affiliations

Mohamed-Nour Azzougagh^{1,2} · François-Xavier Keller¹ · Mehmet Cici³ · Elodie Cabrol³ · Jérémie Pourchez²

¹ Institut National de Recherche Et de Sécurité (INRS),
Vandoeuvre, France

² Centre CIS, Mines Saint-Etienne, Université Lyon, Université
Jean Monnet, Etablissement Français du Sang, INSERM, U
1059 Sainbiose, 42023 Saint-Etienne, France

³ LTDS, CNRS, UMR, Université de Lyon, Ecole Nationale
d'Ingénieurs de Saint Etienne, 5513, 58 Rue Jean Parot,
42023 Saint-Etienne, France

CHAPITRE 4 : CONCLUSIONS

Ce chapitre se concentre sur les phases transitoires existantes dans un local de fabrication additive métallique, et qui peuvent représenter une source potentielle d'exposition professionnelle pour les opérateurs impliqués.

Nous avons pu répondre à des questions concernant le niveau de concentration avant le nettoyage (5.10^3 \#/cm^3), pendant le nettoyage (10^5 \#/cm^3) et après le nettoyage (5.10^3 \#/cm^3). De même, le niveau de concentration du bruit de fond présent dans le local a été quantifié à l'aide des instruments métrologiques (discmini).

A travers ce chapitre, nous avons pu confirmer que la ventilation locale joue un rôle important dans la remise en suspension des particules à partir des surfaces. De plus, l'activité humaine entraîne une augmentation du nombre de particules en suspension, puisque le niveau de la concentration est passé de 5.10^3 \#/cm^3 à $1.9.10^4 \text{ \#/cm}^3$. Enfin, une valeur de 10^5 \#/cm^3 a été enregistrée sur l'opérateur pendant la phase de nettoyage et montre clairement des pics de concentration élevées. Ce qui renforce la nécessité de porter des équipements de protection individuelle pendant les opérations de maintenance et de nettoyage du local comprenant une machine L-PBF.

Il a été constaté que le nettoyage de l'installation est une activité importante à accomplir, afin de minimiser toute source d'exposition, qui pourrait être un danger pour les opérateurs. D'un côté, il a été prouvé que l'utilisation d'une ventilation locale pendant le nettoyage peut provoquer une remise en suspension des particules déposées. De l'autre côté, elle peut améliorer le niveau de concentration des particules de fond.

La technologie de la fabrication additive métallique ouvre à des possibilités de conception infinies et est particulièrement utile. Cependant, une prudence supplémentaire doit être prise dans des FabLabs utilisant des machines de fabrication additive, en particulier dans les espaces/ locaux mal ventilés ou en absence d'un système de filtration des particules.

La fabrication additive métallique représente une innovation prometteuse. Cependant, l'absence de mesures d'exposition de particules ultrafines ne permet pas encore aux organismes de normalisation de mettre en place des réglementations nationales ou universelles pour mieux gérer l'exposition aux métaux lors de la fabrication additive. La mise en place d'une approche santé, sécurité et environnement (HSE) devrait permettre aux utilisateurs de développer des solutions pertinentes pour anticiper les risques de cette nouvelle technologie, comme l'utilisation de systèmes de captage des aérosols et la ventilation de l'installation de fabrication. La recherche actuelle comprend l'accumulation de contaminants dans le cas d'une seule machine de fabrication additive de type L-PBF. Comme perspective, on propose de mettre une ventilation multizone conçu pour aider à la prédiction de concentrations de contaminants pour déterminer la qualité de l'air intérieur.

Chapitre 5 : Effet de la réutilisation de l'alliage Al 6061+Zr sur la modification des propriétés physico-chimiques, mécaniques et toxicologiques

1. Introduction

La fabrication additive, également appelée impression 3D, est une technologie qui produit des pièces tridimensionnelles (3D) couche par couche à partir d'un matériau, qu'il soit à base de polymère ou de métal. Parmi ses principaux avantages est qu'elle permet d'obtenir des pièces complexes, consolidées et très résistantes.

Il existe sept procédés de fabrication additive métallique : la photopolymérisation en cuve, l'extrusion de matériaux, l'injection de matériaux, l'injection de liants, le dépôt par énergie directe, le laminage de feuilles et la fusion sur lit de poudre. Le point fort de cette dernière technologie à base de lit de poudre, est que la poudre servant au processus de fabrication peut être neuve (poudre vierge), comme elle peut être un mélange utilisant de la poudre neuve avec de la poudre dite réutilisée. La poudre réutilisée est une poudre non fusionnée récupérée en fin de cycle d'une fabrication antérieure, pour former une nouvelle pièce finie. En effet, le coût des matériaux peut représenter jusqu'à 31 % du coût de l'ensemble de la fabrication additive (Lindemann & al., 2012). Ainsi, la réutilisation de la poudre métallique présente des avantages économiques importants pour les utilisateurs de cette technologie (assurer la viabilité financière). Une étude de cas (Rushton, 2019) a été réalisée par l'entreprise LPW Technology Ltd, dans laquelle il a été constaté une réduction de 92 % sur le coût des matériaux si la poudre était réutilisée 15 fois. Outre le volet financier, la réduction de la quantité de poudre "neuve" représente également un bénéfice pour l'environnement.

Une gamme de métaux est utilisée pour la fabrication additive métallique, notamment nous pouvons citer le Ti6Al4V (Haider & al., 2017), l'Inconel 718, l'acier inoxydable 316L, l'acier inoxydable 304L et les alliages d'aluminium type AlSi10Mg et Alu 6061 (Powell & al., 2020). Les taux de réutilisation des poudres venant de ces métaux peuvent se situer entre 90% et 95% (Smith, 2012) ou mieux encore selon une autre suggestion, entre 95% et 98% de la poudre non fusionnée dans la construction des pièces (Petrovic & al., 2010).

Toutefois, la réutilisation de la poudre métallique peut avoir une incidence directe sur les caractéristiques physico-chimiques des poudres métalliques et induire : (i) une altération des propriétés mécaniques des pièces fabriquées par voie additive et/ou (ii) une modification des propriétés toxicologiques des poudres réutilisées comparativement aux poudres neuves. Le problème des modifications physico-chimiques de la poudre réutilisée au cours des cycles de fabrication additive est bien connu, et fait l'objet d'études par de nombreux groupes de recherche (Javidrad & al., 2018). Cette dégradation de la morphologie ou de la composition chimique des poudres métalliques résultante des réutilisations répétées s'est avérée être un problème assez fréquent. Les pièces produites à partir de poudres fortement réutilisées sont parfois de qualité inférieure, permettant de fixer un seuil maximal de réutilisation de la poudre métallique lors de la fabrication additive en fonction des contraintes à respecter.

Les propriétés de la poudre réutilisée devant être aussi semblables que possible à celles de la poudre neuve produite initialement par le fournisseur. Ainsi, la poudre est maintenue dans un environnement gazeux inerte pendant la construction et le stockage pour éviter l'oxydation et le mouillage, en évitant une exposition des poudres à la présence de l'oxygène. Toute poudre qui n'a pas été incorporée dans la pièce fabriquée par fusion, est ensuite collectée dans une étape post-fabrication puis tamisée afin d'éliminer les particules grossières (supérieure à 63 μm), ou tout autre débris générés lors du processus de fabrication. Des règles strictes de nettoyage de l'équipement sont appliquées pour éviter toute contamination potentielle de la poudre. Ce processus n'est pas actuellement réglementé, car aucune norme n'existe à ce sujet, ce qui engendre une grande variation de pratiques et de procédures dans l'industrie.

L'impact de la réutilisation de la poudre métallique dans le cadre de la fabrication additive est l'objectif de ce chapitre. D'une part, cette étude examine l'influence du nombre de cycle de réutilisation de la poudre de type Aluminium 6061 sur ses caractéristiques toxicologiques (cytotoxicité et réponse pro-inflammatoire) et physico-chimiques (composition chimique, humidité, densité apparente, fluidité, morphologie). D'autre part, l'impact du nombre de cycle de réutilisation de la poudre de type Aluminium 6061 a également été étudié via l'angle des caractéristiques mécaniques et thermiques des pièces manufacturées.

Ce chapitre 5 a fait l'objet d'un projet de publication scientifique (à soumettre rapidement) qui a été rédigée avec M. Maxime BEAL, doctorant de l'école Nationale des Ingénieurs de Saint-Etienne (ENISE), école interne de l'école Centrale de Lyon, qui a contribué à l'accomplissement du travail expérimental, en réalisant la partie concernant les constructions imprimées et en collaborant sur la partie de l'analyse physico-chimique (morpho-granulométrie,

clichés MEB, taux d'oxygène). Hormis les deux figures de la partie toxicologique, l'intégralité des figures de ce chapitre proviennent du mémoire en cours de rédaction de Maxime Beal et par conséquent lui appartiennent aussi. Cette contribution a permis d'apporter une vision globale aidant à la compréhension des changements au niveau des propriétés des poudres réutilisées. Quant à mon apport dans ce travail commun, il concerne plus spécifiquement la caractérisation physico-chimique (modifications chimiques via ICP-AES, surface spécifique par BET, test d'ATG pour le taux d'humidité et la granulométrie laser). La partie toxicologique a été réalisée avec l'équipe de biologistes de Mines Saint-Etienne (CIS - département BioPI), ce qui nous a facilité la compréhension des variations de cytotoxicité et réponse pro-inflammatoire des poudres.

2. Matériaux & méthodes expérimentales

2.1 Matériaux

La poudre utilisée lors de cette étude sur la réutilisation de la poudre métallique est un alliage d'aluminium Al 6061 développé et breveté par Thales (Thales, Valence, France). L'alliage Al 6061 est un alliage d'aluminium traitable thermiquement à base de silicium (Si) et de Magnésium (Mg) principalement, avec ajout de Zirconium (Zr). Cependant son taux de Si est nettement inférieur aux alliages d'aluminium de fonderie de type AlSi₁₂, AlSi₁₀ et AlSi₇. Cet alliage est couramment utilisé dans l'industrie aéronautique et automobile du fait des propriétés qu'il présente (ratio propriétés mécanique/masse volumique favorable, bonne résistance à la corrosion (favorable à l'anodisation dure), bonne conductivité thermique (Lakshminarayanan & al., 2009). Cependant l'alliage 6061 est peu utilisé en L-PBF contrairement aux alliages d'aluminium utilisés en fonderie qui sont, eux, majoritairement employés (Aboulkhair, 2019). Ceci est principalement lié au fait qu'il est difficile de le mettre en œuvre par le procédé L-PBF, vu sa forte sensibilité à la fissuration à chaud lors de la solidification du matériau (phénomène déjà présent dans le soudage et dores et déjà investigué (Cross, 2005) (Katgerman & al., 2008). Plusieurs aspects sont exposés comme étant les principaux phénomènes responsables de la fissuration à chaud (Uddin & al., 2018). La première, la différence entre les températures de solidus et de liquidus (plage de solidification). La seconde, la difficulté du matériau liquide à se rendre dans les zones de retrait en raison du réseau dendritique complexe de la zone pâteuse. Enfin, l'absence de point eutectique (contrairement à un AlSi₁₂ par exemple). L'ajout de Zirconium est un moyen d'éviter la problématique de fissuration à chaud que les alliages

d'aluminium 6XXX et 7XXX présentent (Martin & al., 2017) (Uddin & al., 2018) (Mehta & al., 2021).

La distribution granulométrique du lot de poudre étudié est comprise entre 5 et 65 μ m. Cette poudre a été imprimée sur une machine L-PBF de type 3DSystems ProX200 (3DSystems, Riom, France). La taille du plateau de construction de cette machine est de 140*140 mm. La superposition des couches de poudre métallique est réalisée par un rouleau. Pour assurer une grande densité du lit de poudre, le piston d'alimentation se déplace vers le haut de 90 μ m pour obtenir une épaisseur de couche du lit de poudre de 30 μ m. Par conséquent, une construction de 10 mm de hauteur nécessitera 30 mm de poudre. L'excès de poudre métallique pendant l'épandage est stocké dans un conteneur. La puissance théorique maximale est de 300W avec un diamètre de faisceau de 150 μ m. Les paramètres d'impression utilisés pour 6061+Zr sont P=300 W (puissance), V=22 mm/s (vitesse), le taux de recouvrement est à 50%, ce qui correspond à une distance de hachure de 70 μ m et une épaisseur de couche de 30 μ m sous atmosphère d'argon.

2.2 Méthodes de caractérisation

- *Caractérisation physico-chimique des poudres métalliques*

La morphologie de la poudre ainsi que la granulométrie sont analysées à l'aide d'un morpho-granulomètre (Occhio ®-500NANO XY). Trois prélèvements sont analysés par lot afin d'obtenir une meilleure représentativité. L'appareil analyse 50.000 particules par prélèvement, soit 150.000 particules au total. La granulométrie des poudres sera exprimée via le diamètre équivalent ($d_{\text{équivalent}}$) et l'analyse de morphologie sera basée sur le critère de la sphéricité (R_n) décrit par l'équation ci-dessous avec χ_A le diamètre du cercle équivalent et $\chi_{F_{\text{max}}}$ diamètre Féret maximum.

$$R_n = \frac{\chi_A^2}{\chi_{F_{\text{max}}}^2} \quad (1)$$

Un microscope électronique à balayage (MEB, Supra® 55 VP, CARL Zeiss NTS, GmbH, Allemagne) avec une résolution entre 1- 4 nm est utilisé pour examiner de manière plus précise la morphologie des poudres. Cet appareil servira également à observer localement les différences entre la poudre neuve, la poudre recyclée après un certain nombre de cycle de réutilisation, et la poudre mise en couche (soit poudre neuve ou après réutilisation).

L'étude concernant la phase de mise en couche consiste dans un premier temps à comparer la granulométrie et la morphologie des particules déposées sur le plateau de construction et des particules présentes dans le piston d'alimentation. Dans un second temps, la

densité de la mise en couche est étudiée. En effet, la granulométrie ainsi que la morphologie peuvent influencer sur la densité du lit de poudre. La Figure 1 présente les différents cycles subis lors du procédé par les gourdes permettant d'analyser la densité de la mise en couche. Une fois la fabrication terminée, les gourdes sont retirées du plateau et pesées. Les gourdes sont ensuite vidées de leur poudre et la masse à vide est mesurée. La différence des deux valeurs mesurées correspondant à la masse de poudre présente dans la gourde. Cette valeur est divisée par le volume théorique de la gourde nous permettant d'obtenir la densité du lit de poudre.

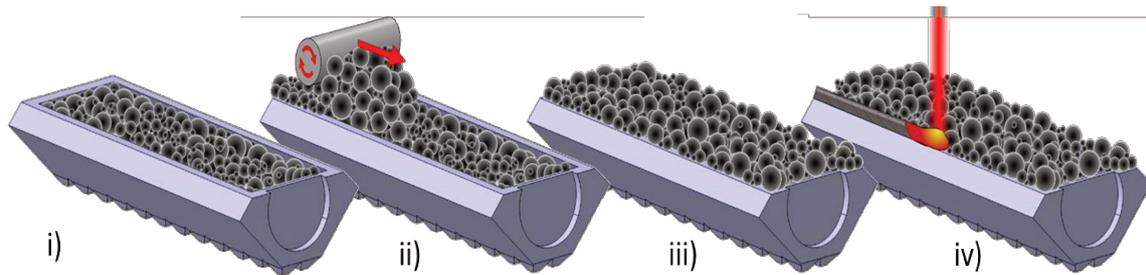


Figure 1 : Conception des gourdes pour analyse du lit de poudre

La mesure de perte de masse entre la poudre neuve et recyclée est réalisée avec un « simultaneous symmetrical thermo analyser » (setaram®-TAG). Cette perte de masse est attribuée à l'évaporation de l'humidité présente dans la poudre. La surface spécifique de la poudre est obtenue par mesure de la surface BET (Mastersizer, Hydro 2000S) en utilisant le gaz de krypton (Kr, liquéfaction normale, température de dégazage à 77.35 K). Le taux d'oxygène est obtenu via l'équipement Leco® TC-436 par procédé IGF (Inert Gaz Fusion).

La spectroscopie d'émission atomique plasma à couplage inductif (ICP), est une technique d'analyse utilisée pour la détection des éléments chimiques présents dans les aérosols échantillonnés. C'est une technique qui est précédée par la minéralisation, une étape qui consiste à chauffer les acides soit sur une plaque chauffante, soit en utilisant un système de digestion par micro-ondes. La méthode de digestion par micro-ondes dans un récipient fermé a été développée pour la détermination simultanée d'éléments traces et majeurs, avec les taux les plus élevées possibles dans les aérosols atmosphériques. Des récipients pressurisés sont généralement utilisés pour produire des températures de réaction encore plus élevées. Pour nos minéralisations de poudres métalliques, nous avons travaillé avec un système de digestion micro-ondes Multiwave 5000 (Zhang & al., 2012).

Pour des raisons de disponibilité des équipements et de praticité, les mesures concernant les poudres ont toutes été réalisées après la fin du processus de réutilisation. Cependant, afin d'éviter le vieillissement de poudre durant le stockage, les poudres ont été stockées dans une

boite à gants sous gaz d'argon, après avoir subi un vide primaire pour retirer le maximum d'air ambiant des pots.

- *Caractérisation toxicologique des poudres métalliques*

Pour évaluer la toxicité des poudres métalliques, nous avons fait appel à deux tests toxicologiques classiques dans la littérature sur une lignée de macrophages : la cytotoxicité via la mesure du relargage extracellulaire de la LDH (Lactate Déshydrogénase), et la réponse pro-inflammatoire via la quantification de la cytokine TNF- α (Tumor Necrosis Factor alpha).

Le relargage extracellulaire de la LDH (Lactate Déshydrogénase) : La LDH est une enzyme présente dans le cytoplasme des cellules vivantes. En cas de perte d'intégrité membranaire (altération de la membrane plasmique par un agent toxique par exemple), la LDH est libérée dans le milieu extracellulaire. La mesure du relargage extracellulaire de la LDH est donc une mesure indirecte permettant de quantifier la cytotoxicité des particules.

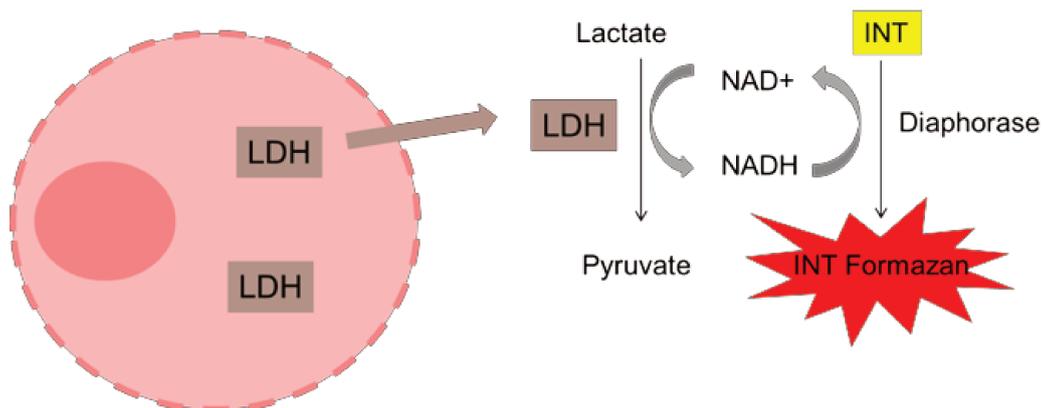


Figure 2 : Méthode du dosage de la LDH par un test colorimétrique

Les macrophages sont des cellules effectrices du système immunitaire inné qui phagocytent les bactéries et libèrent des médiateurs pro-inflammatoires et antimicrobiens. Ils sont incubés au préalable durant environ 24 heures avec les particules dans leur milieu biologique à 37°C sous 5% de CO₂. Après l'incubation le surnageant est prélevé et la LDH est dosée, à l'aide d'un kit commercial (Cytotox 96® Non-radiative Cytotoxicity Assay, Promega) (Figure 2). La LDH catalyse l'hydrolyse du lactate en pyruvate et entraîne la réduction du NAD⁺ en NADH. Le pouvoir réducteur du NADH est utilisé comme réactif limitant dans une seconde réaction catalysée par la diaphorase. Le colorant jaune INT (2-(4-iodophenyl) -3-(4-nitrophenyl) -5-phenyl-2H-tertrazolium) est transformé en formazan de couleur rouge absorbant à 492 nm.

L'activité de la LDH est mesurée par rapport à un témoin positif correspondant à des cellules lysées. Le taux de LDH correspondant est considéré comme le maximum de LDH pouvant être relargué soit 100%.

Le TNF- α (Tumor Necrosis Factor alpha) : est une cytokine sécrétée par les macrophages. Il joue un rôle clé d'indicateur du niveau de l'inflammation et de la réponse immunitaire des cellules. Le TNF- α présent dans le surnageant est quantifié après environ 24 heures d'incubation entre les cellules et les particules avec un kit de dosage immuno-enzymatique ELISA (enzyme-linked immunosorbent assay) (Mouse TNF-alpha Quantikine® ELISA, R&D Systems) (Figure 3). Le but à travers ce test est de mesurer la densité optique proportionnelle à l'activité du TNF- α dans le milieu. Le dosage sera fait par spectrophotométrie à 450 nm. Avec utilisation d'un facteur correctif à 540 nm, afin d'éliminer le bruit de fond dans la plaque.

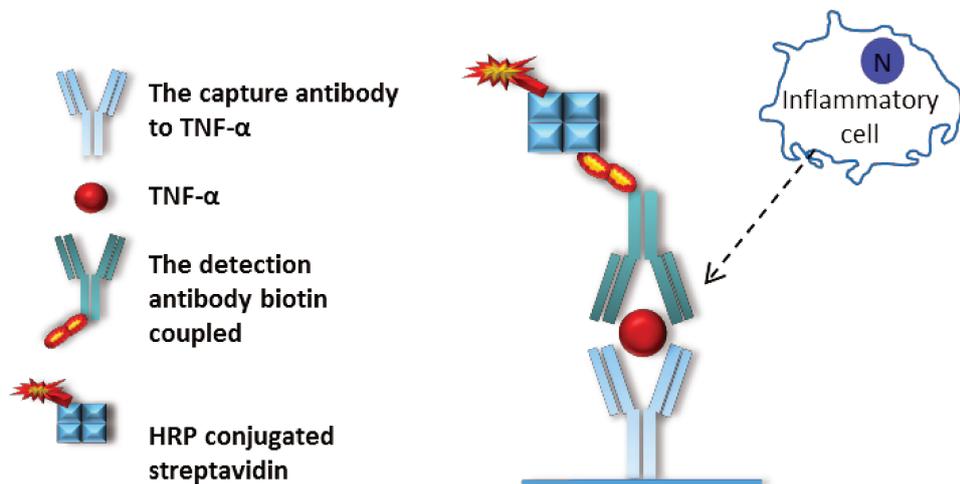


Figure 3 : Méthode du dosage de la cytokine TNF- α par test ELISA

- Caractérisation des pièces imprimées

La densité des pièces imprimées est mesurée par pycnomètre (Quantachrome® - Ultrapyc 1200) et par analyse d'image. Pour chaque cycle, quatre cylindres de diamètre 21 mm et de hauteur 10 mm sont analysés. Les mesures par pycnomètre nous ont permis d'obtenir des résultats à but comparatifs et non absolus. En effet, l'alliage Al 6061 ayant été modifié par ajout de Zirconium, la masse volumique exacte du matériau fabriqué par la machine L-BPF est inconnue. Une masse volumique équivalente a été calculée en fonction du pourcentage massique de chaque élément. Concernant l'analyse d'image, les échantillons ont été polis et analysés sur un microscope électronique à balayage (MEB), le grossissement est de x5 et la surface analysée

est de 200 mm² par échantillon. Le traitement est effectué sur ImageJ (programme de traitement d'images basé sur le langage Java).

En ce qui concerne la rugosité, les valeurs de Sa (la différence de hauteur de chaque point par rapport au plan moyen de la surface) ont été analysées sur la surface supérieure et une des surfaces latérales des échantillons de résilience. Nous considérons qu'une éventuelle évolution de rugosité sur ces éprouvettes sera valable pour l'ensemble des pièces présentes sur le plateau de fabrication. Ces mesures de rugosité ont été effectuées grâce à un microscope à variation de focus (Alicona®-InfiniteFocus) en grossissement x5.

Les tests mécaniques ont été réalisés sur des éprouvettes de traction suivant la norme ISO 6892 et des éprouvettes de résiliences suivant la norme ISO 148-1:2016. Les éprouvettes de traction ont été usinées. Les éprouvettes de résiliences quant à elles ont été testées brutes de fabrication avec l'entaille incluse dans le fichier STL des pièces.

Les mesures de conductivité thermique ont été déduites de mesures de résistivité électrique. En effet, la loi WFL (Binkele & al., 1995) relie la conductivité électrique, elle-même étroitement liée avec la résistivité électrique, et la conductivité thermique comme illustrée dans l'équation (2) :

$$\lambda * \rho_E = L_0 * T \quad (2)$$

Avec λ est la conductivité thermique [$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$], ρ_E est la résistivité électrique [$\Omega.\text{m}$], L_0 le nombre de Lorenz [$\text{W}.\Omega.\text{K}^{-2}$] et T la température [K]. La valeur de Lorenz postulée par Sommerfeld est de $L_0=2,1110^{-8} \text{ W}.\Omega.\text{K}^{-2}$ (Binkele & al., 1995). Cette valeur a été ajustée pour les alliages d'aluminium [10] et la valeur retenue dans notre étude est de $0,95*L_0=2,3210^{-8} \text{ W}.\Omega.\text{K}^{-2}$. Concernant la valeur de résistivité électrique, celle-ci sera obtenue par mesure électrique à l'aide d'un pont de Wheatstone. Ce montage électrique permet d'obtenir la résistance électrique R tout en s'affranchissant de la résistance de contact (mesure en 4 points). Dans notre cas l'éprouvette de résistivité électrique est un barreau usiné de diamètre 6 mm, de longueur 80 mm, inspiré du montage de Brandt (Binkele & al., 1995). Une fois la valeur de résistance obtenue, la résistivité électrique est calculée par le biais de l'équation (3), ci-dessous.

$$\rho_E = R \frac{S}{L} \quad (3)$$

Avec R est la résistance mesurée [Ω], S est la section [m^2] et L est la longueur [m]. Ayant les valeurs de L_0 , ρ_E et T , la valeur équivalente de conductivité thermique a été calculée grâce à l'équation (2) cité précédemment.

2.3. Méthodologie de réutilisation des poudres et séquences d'impression des pièces

Le cycle de réutilisation de la poudre consiste à remplir le piston d'alimentation de la machine ($\approx 4.000 \text{ cm}^3$), imprimer avec cette poudre et la recycler sans ajout de poudre neuve, pour isoler l'effet de la réutilisation sur une population donnée. Afin d'éviter de dissocier au maximum les problématiques de vieillissement de la poudre métallique de celles de sa réutilisation, l'étude de la réutilisation a été effectuée dans un délai restreint de 10 jours. Entre chaque impression, la poudre est tamisée avec une tamiseuse à ultrason comprenant un tamis de maille $63 \mu\text{m}$. L'étude menée a pour objectif de caractériser la réutilisation lors d'un cas d'étude industriel simple. Par conséquent, la poudre est tamisée à l'air et n'est ni séchée, ni mélangée. Dès le chargement de la poudre dans la machine, le plateau de caractérisation est imprimé. Ce plateau comporte 8 éprouvettes de traction, 3 éprouvettes de résilience, 4 cylindres pour la densité des constructions, 2 gourdes pour la densité du lit de poudre ainsi que 2 barreaux de résistivité électrique pour déduire la conductivité thermique. Comme énoncé précédemment, l'objectif est de reproduire la réutilisation lors d'une production industrielle de manière simple : plateaux chargés, sans étuvage, sans atmosphère protectrice inerte. Notre objectif est de simuler la pollution générée lors d'une production industrielle de pièces. Un raisonnement simplificateur basé sur la relation directe entre la surface mouillée et la quantité de poudre polluée a été retenu et illustré ci-dessous dans la Figure 4. Cette figure montre la surface du lit de poudre polluée à une couche n . Le raisonnement employé nous permet de dire que cette zone est reliée au périmètre de la pièce (contact pièce/lit de poudre). Ce raisonnement étendu à toutes les couches met en relation le volume de poudre pollué avec la surface mouillée de la pièce.

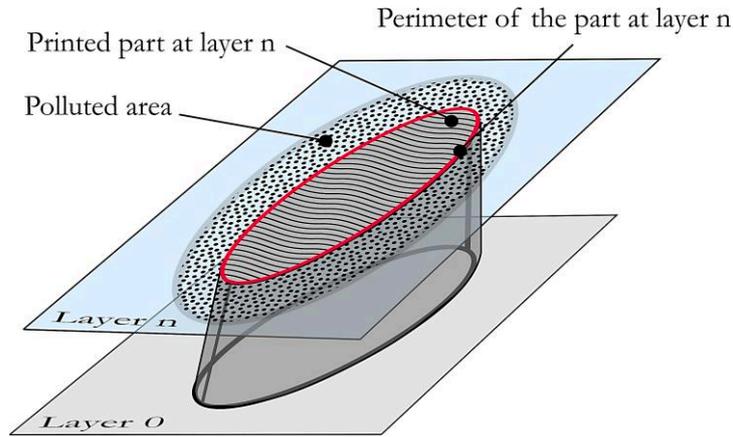


Figure 4 : Schéma du mécanisme de pollution pendant la L-PBF

Ce raisonnement nous permet de supposer qu'un plateau de caractérisation ayant la même surface mouillée qu'un plateau de pièces industrielles polluera la poudre d'une manière semblable. Une production de pièces aéronautique (Thales) a été analysée. Celle-ci présente un plateau extrêmement chargé afin de maximiser la rentabilité du plateau. La différence de surface mouillée par centimètre de construction (\bar{z}) entre un plateau type production et le plateau de caractérisation de cette étude a été minimisée. Des cubes et des cylindres ont été ajoutés pour minimiser la différence de surface entre les deux plateaux.

Néanmoins, une fois que la machine est chargée (Figure 5.a)) et le plateau de caractérisation est imprimé (Figure 5.b)), une quantité de poudre reste disponible dans le piston d'alimentation. Des lamelles ont été imprimées par la suite afin de polluer la poudre restante comme illustré sur la Figure 5.c) ci-dessous.

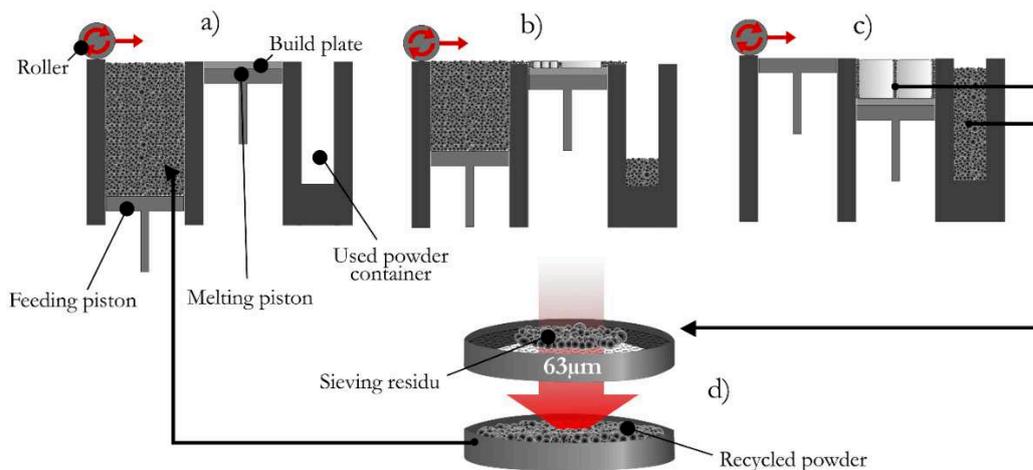


Figure 5 : Séquences d'impression pendant l'étude de la réutilisation - (a) chargement de la poudre, (b) impression de caractérisation, (c) impression de lamelle - (d) poudre recyclée

Cette forme de pièce a été choisie car elle présente une surface mouillée élevée vis-à-vis de la quantité de poudre frittée. Le nombre a été fixé à 26 lamelles pour un delta de surface mouillée entre le plateau industriel et le plateau de lamelles minimisé. Etant donné que les plateaux « lamelles » servent à polluer la poudre restante, la hauteur de ces plateaux diminue au fil des réutilisations comme l'illustre la Figure 6 ci-dessous.

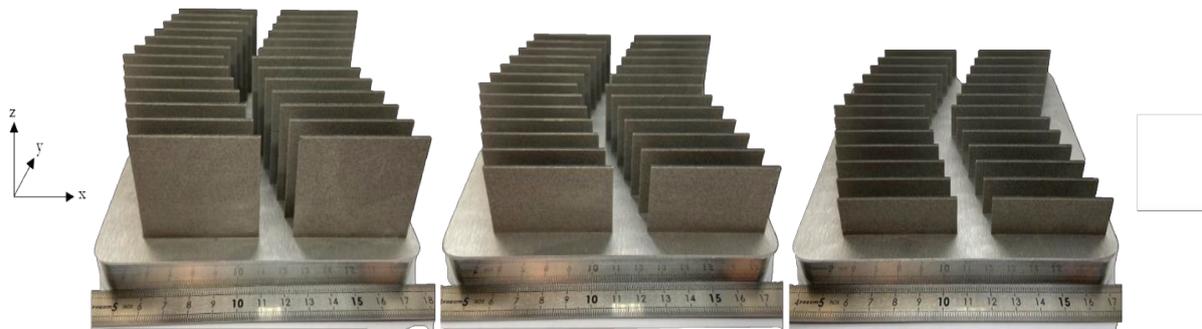


Figure 6 : Impressions de lamelles

Le schéma ci-dessous (Figure 7) récapitule les étapes employées lors de l'étude de la réutilisation de la poudre d'aluminium 6061+Zr. La poudre sera réutilisée 6 fois lors de cette étude. Ce chiffre est faible par rapport à une étude où de la poudre neuve serait ajoutée à chaque cycle (Fedina & al., 2021). Cependant, les conditions « extrêmes » de la réutilisation, les plateaux très chargés ainsi que le fait de garder la même poudre tout au long des réutilisations permettent de conclure quant à la réutilisation de la poudre ou non. Si la poudre conserve ses propriétés et par conséquent celles des pièces imprimées, il conviendra de rajouter de la poudre neuve à chaque cycle de fabrication. Cela ne pourra qu'améliorer la qualité de la poudre.

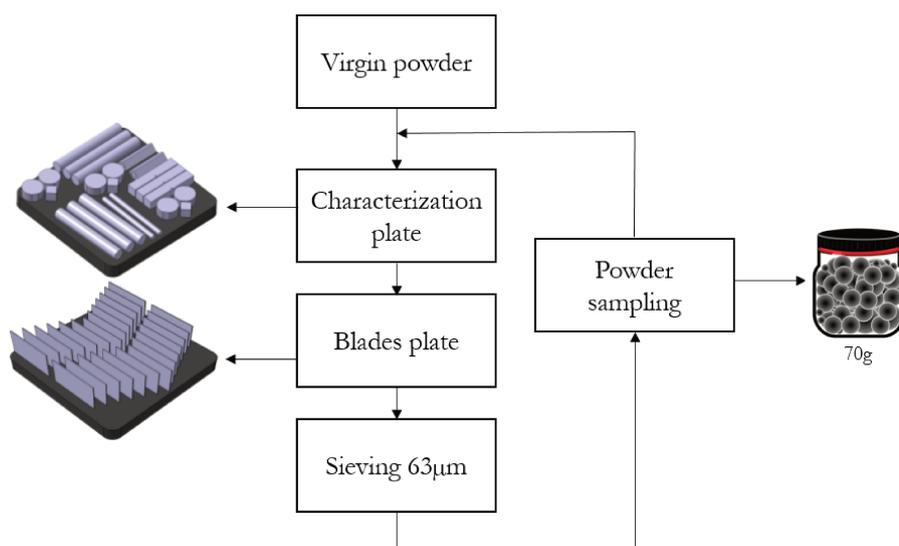


Figure 7 : Schéma de notre étude sur la réutilisation de poudre

3. Résultats & discussion

3.1 Modification des caractéristiques physico-chimiques de la poudre réutilisée

- Morphologie et taille des particules

La morphologie et la taille de la poudre métallique sont deux caractéristiques physico-chimiques primordiales, car elles influent fortement sur le procédé L-PBF, précisément la machine SLM (Farzadfar & al., 2020). La Figure 8 montre l'évolution du D_{10} , D_{50} et le D_{90} de la poudre pour chacun des 6 cycles de réutilisation étudiés. Aucune évolution significative de la granulométrie n'est constatée. Cependant, il semblerait que cette stabilité ne soit pas valable dans tous les cas. En effet, certaines études de la réutilisation des poudres métalliques démontrent la baisse de la granulométrie (Del Re & al., 2018) d'autres la stabilité (Fedina & al., 2021) (Ahmed & al., 2019) et certains l'augmentation (Seyda & al., 2012). Ceci dépend fortement de la granulométrie initiale de la poudre métallique, de la méthode de tamisage employée ainsi que de la méthode de nettoyage de la machine entre deux impressions. Dans notre cas, la plus grande quantité de poudre possible fut récupérée et réutilisée entre chaque cycle, *i.e.* l'excédent de poudre présent dans les cendriers, la poudre non fusionnée entre les pièces sur le plateau de fabrication, la poudre tombée sur les bords du piston lors de la mise en couche, la poudre sur les parois de l'enceinte de fabrication (projections/fumées).

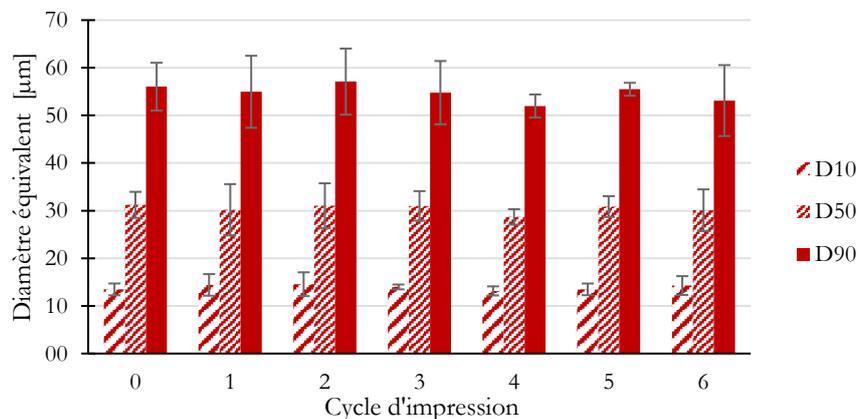


Figure 8 : Évolution du diamètre équivalent pendant l'étude de la réutilisation de la poudre

Les clichés MEB (Microscopie Electronique à Balayage) montrent que la poudre neuve est assez hétérogène en granulométrie et morphologie. La présence de deux principales populations a été observée : des particules sphériques dont le diamètre est inférieur à 15 µm tel que représenté par la Figure 9. a) ainsi que des particules plus grosses avec un diamètre de l'ordre de 50 µm, également sphérique, représenté dans la Fig. 9. b. Néanmoins, en plus de ces particules, la présence d'agrégats (Figure 9. d)), de particules creuses (Figure 9. c)) et de particules avec

"satellites" est observable. Après 6 réutilisations de la poudre métallique, l'hétérogénéité est toujours retrouvée, cependant, on constate l'apparition de particules « enfoncées » (Figure 9. e)) et des particules « froissées » (Figure 9. g)) qui ont été affectés thermiquement. Nous pouvons constater que les particules prélevées dans le résidu de tamisage sont bien entendu plus grossières (diamètre > 63 μm , 63 μ correspondant au seuil de coupure du tamis), certaines sont froissées et comporte des "satellites", d'autres sont parfaitement sphériques (Figure 9. h)).

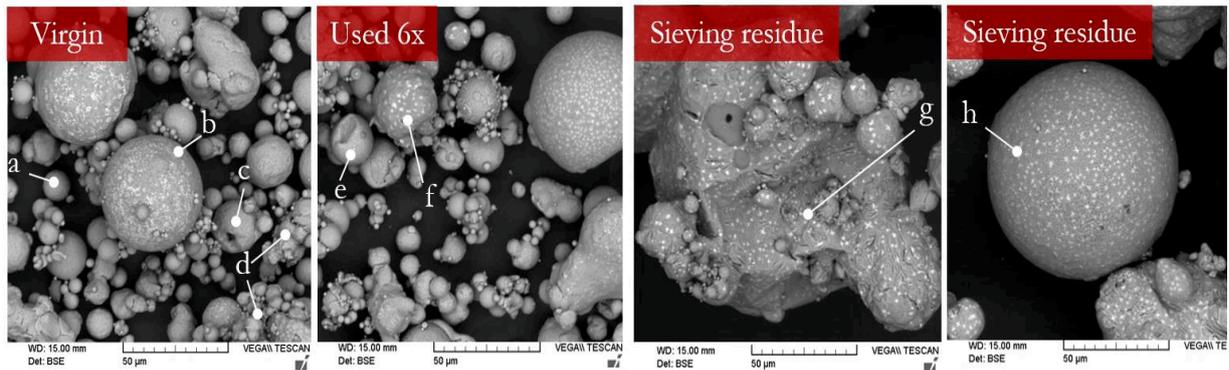


Figure 9 : Images EBM de poudre vierge, de poudre réutilisée 6 fois et de poudre résiduelle après tamisage. (a) petite particule vierge ronde, (b) grande particule ronde, (c) particule poreuse débouchante, (d) agrégats, (e) particule projetée affectée thermiquement

Les graphiques de la Figure 10 comparent la morpho-granulométrie de la poudre neuve, recyclée 6 fois et le résidu de tamisage. Comme discuté précédemment, la granulométrie entre la poudre neuve et réutilisée 6 fois ne varie pas. Cependant il est intéressant de voir que le tamis coupe relativement bien la poudre à 63 μm . Il est également intéressant de voir que la sphéricité du résidu de tamisage est meilleure que celle de la poudre neuve. La sphéricité entre la poudre neuve et poudre réutilisée ne semble pas avoir évolué. Cependant, il convient de souligner que la sphéricité de la poudre neuve n'est pas très bonne (en se référant aux photos MEB). Il est par conséquent plus délicat de voir une dégradation de ce facteur contrairement à d'autres études où la sphéricité à l'état initial est nettement meilleure (Sun & al., 2017). Comme nous l'avons vu sur les clichés MEB précédent (Figure 9.h), certaines particules issues du résidu de tamisage sont parfaitement sphériques. Ce sont probablement des éjections de particules fondues du bain qui ont le temps de se solidifier avant de toucher d'autres particules ou le plancher de la machine.

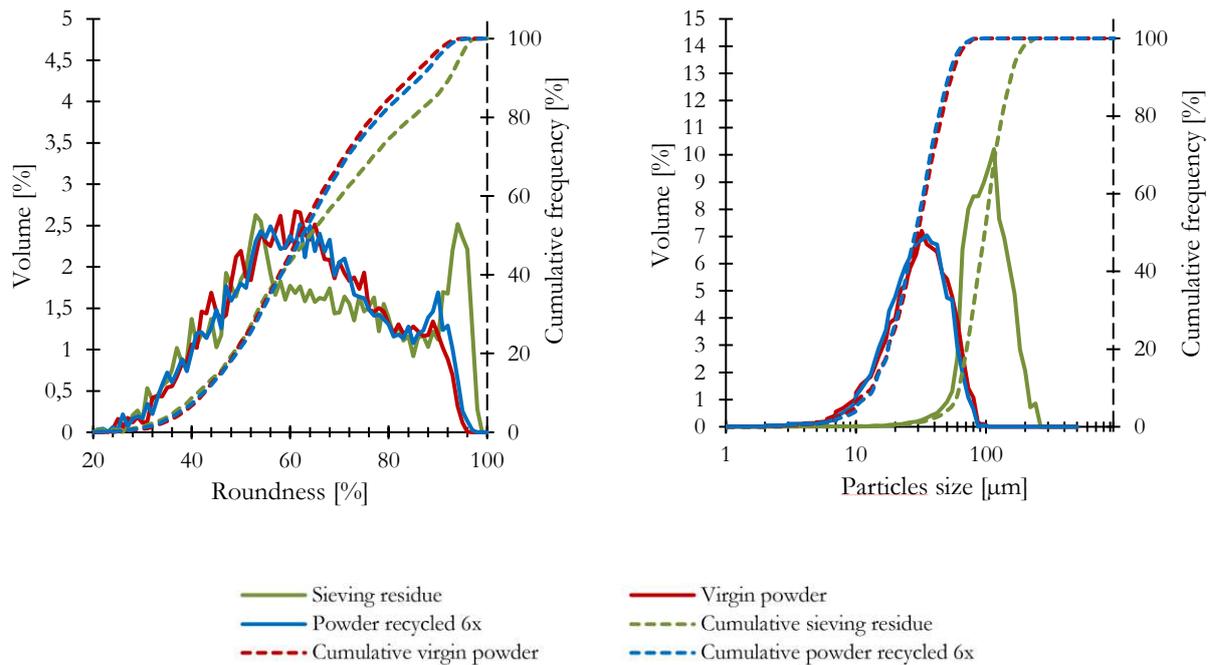


Figure 10 : Sphéricité et granulométrie de la poudre neuve, recyclée 6 fois et résidu de tamisage

La surface spécifique de la poudre a été mesurée et celle-ci également n'évolue pas avec la réutilisation. La surface spécifique de la poudre métallique neuve est relativement élevée, du fait de la présence de particules fines, néanmoins elle ne change pas lors de la réutilisation. Ceci étant probablement favorable pour limiter l'adsorption de l'humidité. En effet, nous supposons en général que plus la surface spécifique est faible, moins il y a de contact entre la poudre et l'environnement. (Figure 11)

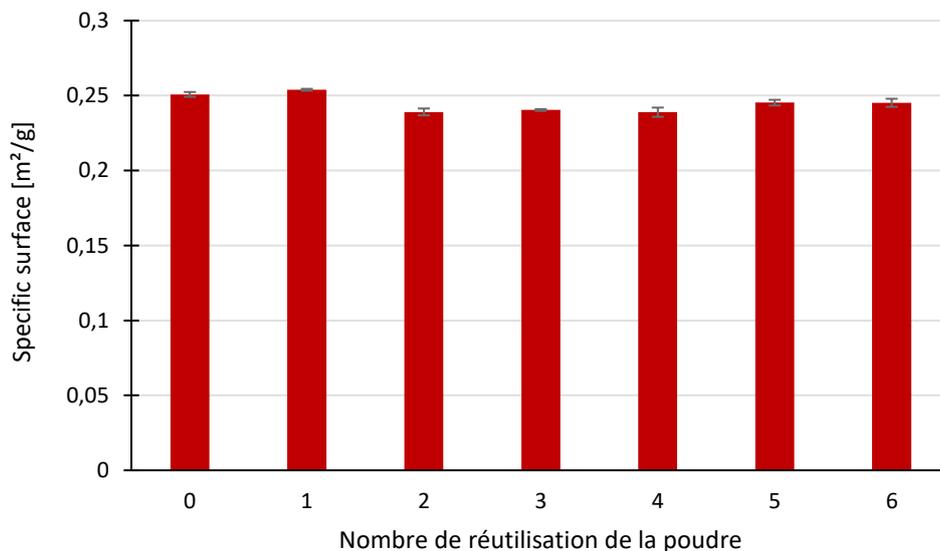


Figure 11 : Étude de l'évolution de la surface spécifique pendant la réutilisation

- *Lit de poudre métallique*

La granulométrie au sein des gourdes (mise en couche) n'évolue pas au fur et à mesure des cycles de réutilisation. Ceci est en accord avec la stabilité observée concernant la granulométrie de la poudre « libre/fournie ». Néanmoins, on peut observer que la granulométrie de la poudre mise en couche présentée sur la Figure 12 est plus faible que la granulométrie de la poudre libre. En faisant une moyenne des valeurs sur les 6 cycles, le D_{10} passe de $14 \mu\text{m}$ à $13 \mu\text{m}$, le D_{50} de $30 \mu\text{m}$ à $26 \mu\text{m}$ et le D_{90} de $55 \mu\text{m}$ à $47.5 \mu\text{m}$. Cette différence est principalement liée à la hauteur de la mise en couche de $30 \mu\text{m}$. Cependant, le D_{90} reste 1,5 fois plus grand que la hauteur de mise en couche. Trois phénomènes semblent principalement responsables de cet écart entre la granulométrie présente dans la couche et l'épaisseur de couche. Le premier concerne la mise en couche sur les objets lasés. La couche théorique est de $30 \mu\text{m}$ cependant un retrait apparaît suite au lasage de la couche car le lit de poudre n'est pas dense à 100% contrairement au bain de fusion. Le second concerne les gourdes, si on considère que le compactage du lit est insuffisant, les particules peuvent encore bouger et s'arranger après plusieurs mises en couche. Ceci permet à des particules de diamètre supérieur à la hauteur de mise en couche de se trouver dans le lit de poudre. Le troisième phénomène concerne la sphéricité non parfaite des particules qui leur permet dans un sens de passer sous le rouleau, malgré le diamètre équivalent calculé qui est supérieur à $30 \mu\text{m}$. (Figure 12)

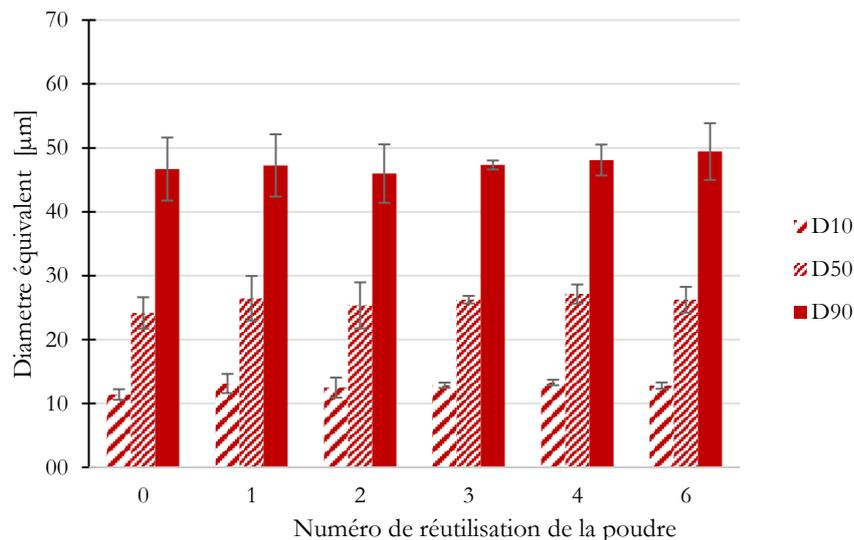


Figure 12 : Taille des particules sur lit de poudre

Nous pouvons apercevoir sur les clichés MEB ci-dessous (Figure 13) que les particules affectées thermiquement et déformées sont présentes dans les gourdes dès le cycle 0 (poudre neuve). Or nous avons vu précédemment dans l'analyse de la poudre « libre » qu'au fur et à

mesure des réutilisations, ce type de particule apparaissait dans la population. Leur nombre peut être plus important lorsque la poudre est utilisée plusieurs fois. Cependant, ces particules font partie du procédé et ne sont pas directement dépendante de la réutilisation de la poudre. Leur présence est inévitable même si celle-ci est raisonnable. Nous pouvons supposer que leur impact sur le procédé n'est pas préjudiciable.

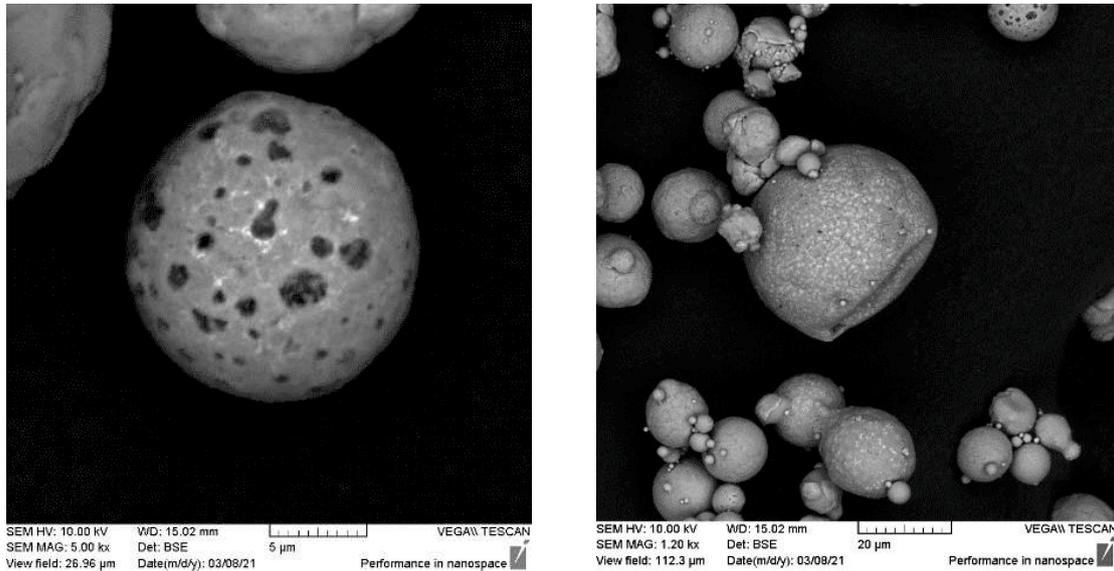


Figure 13 : Images des particules de poudre affectée thermiquement

Le graphique suivant (Figure 14) montre la stabilité de la densité du lit de poudre au fil des réutilisations. Ceci est également en accord avec la stabilité de la morpho-granulométrie de la poudre discutée précédemment. La densité du lit de poudre est légèrement inférieure à 50%.

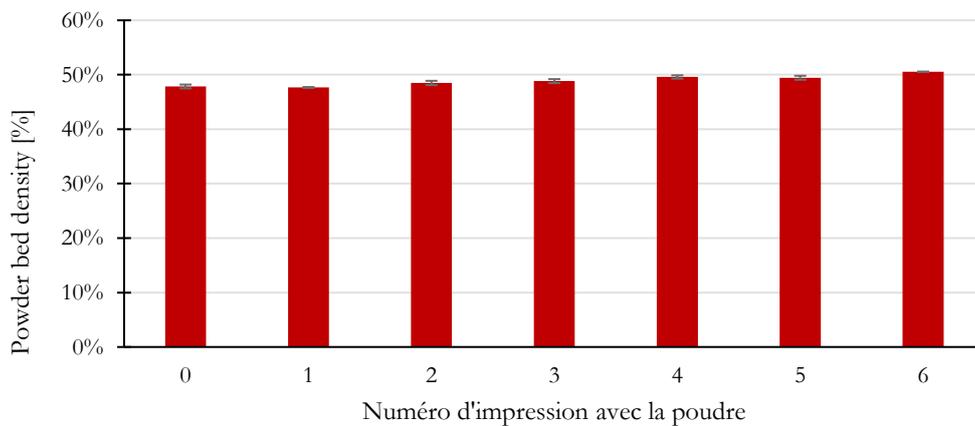


Figure 14 : Densité du lit de poudre pendant le recyclage

- *Taux d'oxygène*

La concentration en oxygène dans la poudre augmente significativement, passant de ≈ 2600 ppm à ≈ 3000 ppm après 6 cycles de réutilisation. Une augmentation d'oxygène liée à la réutilisation a également été constatée par (Sun & al., 2017) ainsi que (Cordova & al., 2019). Cette hausse d'oxygène proviendrait principalement de l'absorption de l'oxygène par les projections du bain (Fedina & al., 2021). Le taux d'oxygène des particules présentes dans le résidu de tamisage est de ≈ 4800 ppm. Le tamisage permet de contrôler la granulométrie mais également de limiter l'évolution du taux d'oxygène global. En effet, la majorité des poudres dont le diamètre est supérieur à $63 \mu\text{m}$ ont été affectée thermiquement ou projetées du bain de fusion. (Figure 15)

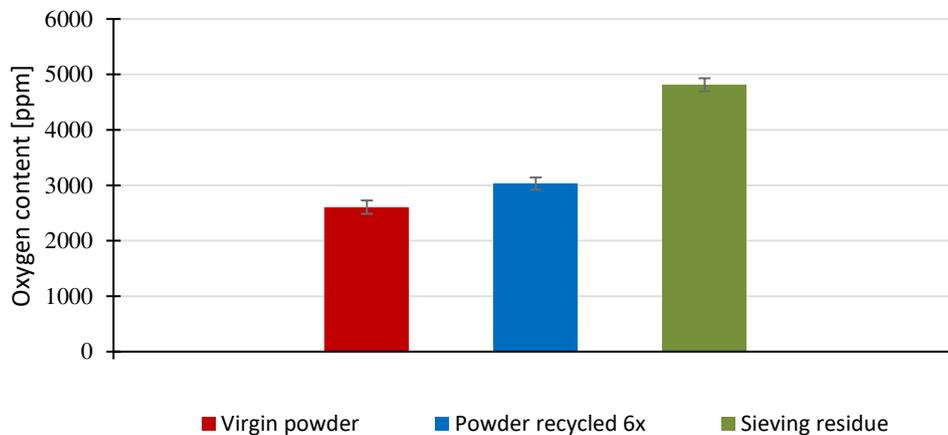


Figure 15 : Teneur en oxygène de la poudre neuve, de la poudre recyclée et du résidu de tamisage

Nous pouvons observer sur le cliché MEB (Figure 16.a) ci-dessous que des taches sont présentes sur la surface de particules affectées thermiquement (spatters). Une cartographie EDS nous a permis de déterminer que ces taches sont riches en oxygène (Figure 16.b). Un constat similaire a été mis en avant sur un alliage 316L (Overfelt & al., 2002).

Une seconde cartographie a été réalisée sur une particule avec moins de "taches" en se focalisant sur la partie médiane de la particule et en analysant les autres éléments. L'objectif étant d'observer les éléments présents majoritairement dans ces taches. Nous pouvons apercevoir que la tache observée est pauvre en Zr, Si & Cu mais semble riche en Mg. Nous supposons que l'oxyde formé à la surface de cette particule est un oxyde de Mg ou d'Al (Karimpour & al., 2019). (Figure 17)

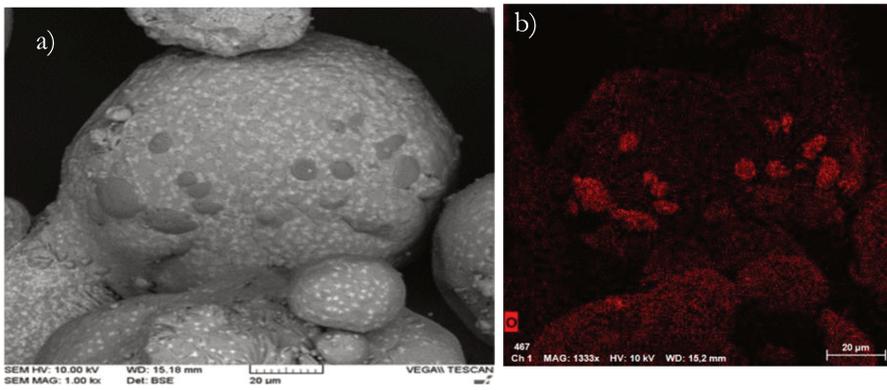


Figure 16 : (a) Images EBM de la poudre affectée; (b) Analyse MEB de l'oxygène

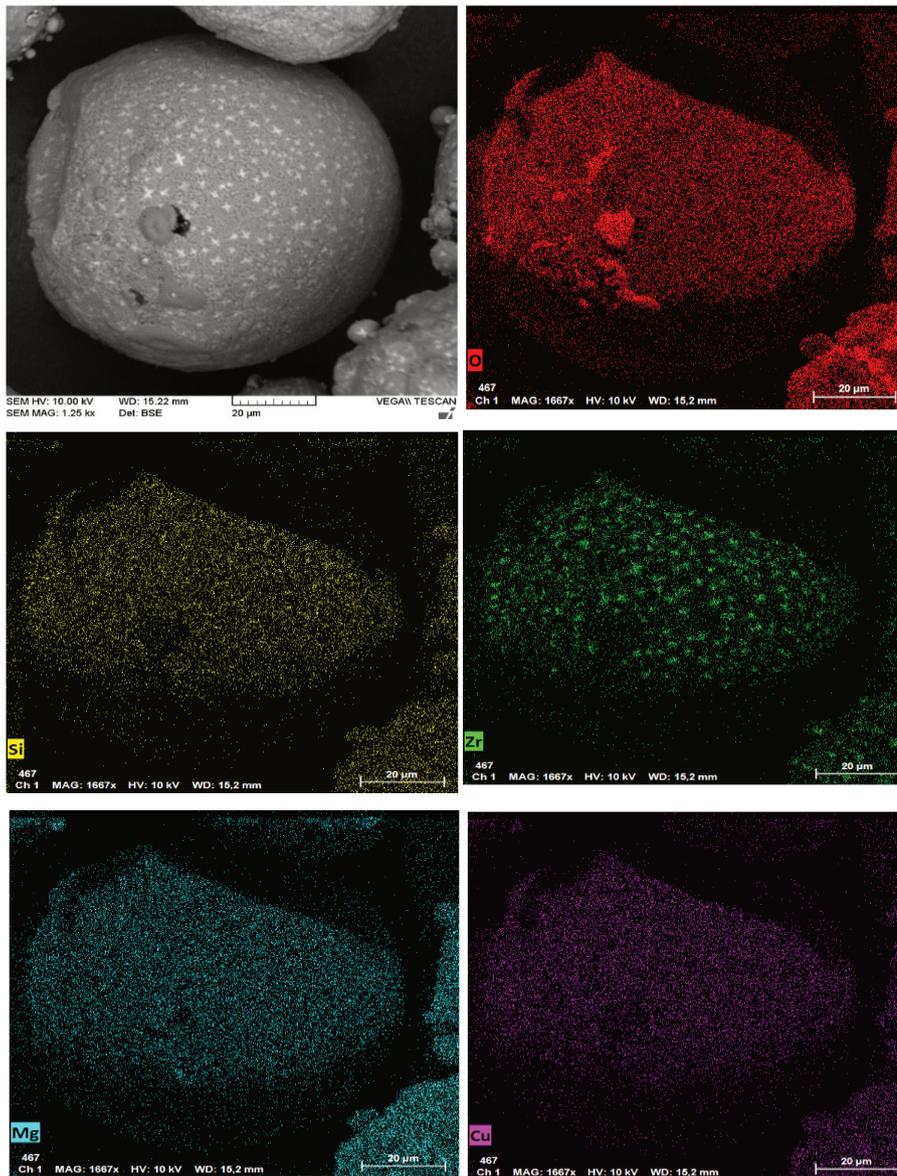


Figure 17 : Images EBM de la poudre affectée et analyse MEB

La dynamique de perte de masse entre la poudre neuve et la poudre réutilisée 6 fois est semblable. On peut en déduire que la quantité d'humidité présente dans la poudre réutilisée est

similaire à la poudre neuve. On constate également que 90% de la perte de masse se fait en 1h et 30 minutes. Néanmoins la cinétique de perte de masse est probablement liée à la faible masse de poudre employée pour ce type d'analyse ($\approx 1,5\text{g}$). Cette cinétique n'est peut-être pas valable pour l'étuvage de plus grande quantités. (Figure 18)

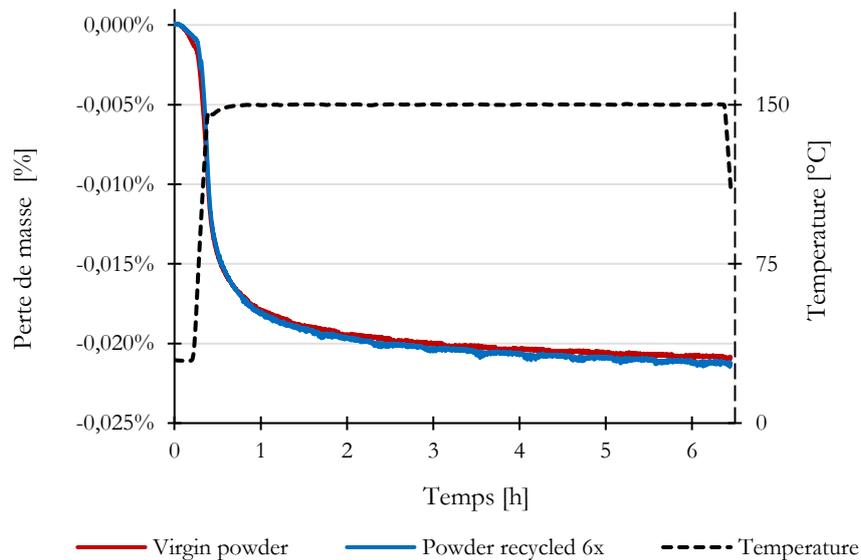


Figure 18 : Perte de masse de la poudre vierge et de la poudre réutilisée

Ce résultat est très intéressant car le cycle de réutilisation de la poudre a été effectué en 10 jours seulement pour éviter son vieillissement et notamment sa prise d'humidité. Les alliages d'aluminium sont très sensibles à la prise d'humidité. Cette dernière peut provoquer la présence accrue de petites pores sphériques provoquées par la formation d'hydroxyde (Deng & al., 2007) (Riener & al., 2021).

- *Composition chimique (analyse ICP-AES) de la poudre*

L'analyse chimique a été effectuée sur la poudre utilisée trois fois et sur le résidu de tamisage. La figure 19 montre que les ratios de composition chimique ne varient pas entre la poudre livrée et celle réutilisée. Ce résultat est cohérent puisque la majorité de la poudre qui passe à travers le tamis lors du tamisage n'a pas été affectée thermiquement. Cependant il est intéressant d'observer que le ratio de composition chimique varie pour le résidu de tamisage. Cette variation est observable sur les ratio Mg/Zr et Cu/Mg. Le ratio Mg/Zr est plus élevé et le ratio Cu/Mg est plus faible. Une perte de Mg est donc constatée. Cela illustre que la majorité des particules qui ne passent pas le tamis de $63\ \mu\text{m}$ ont été suffisamment affectée thermiquement pour montrer une perte de Mg, qui est l'élément léger de l'alliage.

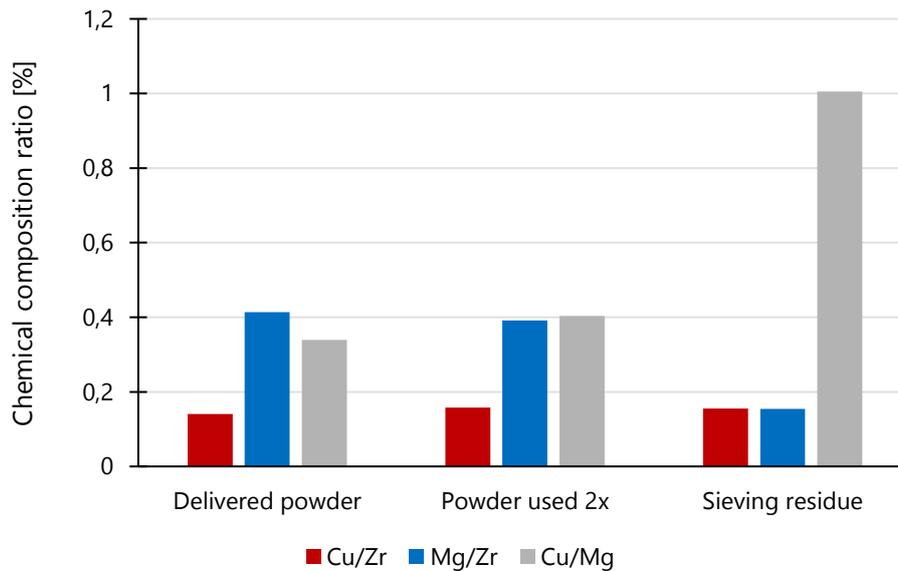


Figure 19 : Evolution de la composition chimique de la poudre pendant l'étude de la réutilisation de la poudre

3.2 Effets sur les pièces imprimées

- *Densité*

La densité ne semble pas impactée par la réutilisation. En effet les résultats obtenus par analyse d'image et par pycnomètre sont stables. De la même manière que pour la granulométrie de la poudre, la variation de densité en fonction de la réutilisation est différente d'une étude de la réutilisation à l'autre. Certains auteurs aperçoivent une baisse (Ahmed & al., 2020), d'autre une stabilité (Sukal & al., 2018) comme lors de notre étude et certains une hausse (Seyda & al., 2012). Cette variation est d'origines multiples, en effet, ceci dépend de la manière de recycler la poudre, mais également du matériau employé.

Comme présenté dans la partie méthodologie, les valeurs obtenues par pycnomètre sont à but comparatif. Des valeurs supérieures à 100% sont obtenues du fait de la masse volumique réelle inconnue. Cependant cette méthode d'analyse permet d'obtenir la densité globale des échantillons contrairement à l'analyse d'image où seulement une coupe est réalisée (Figure 20).

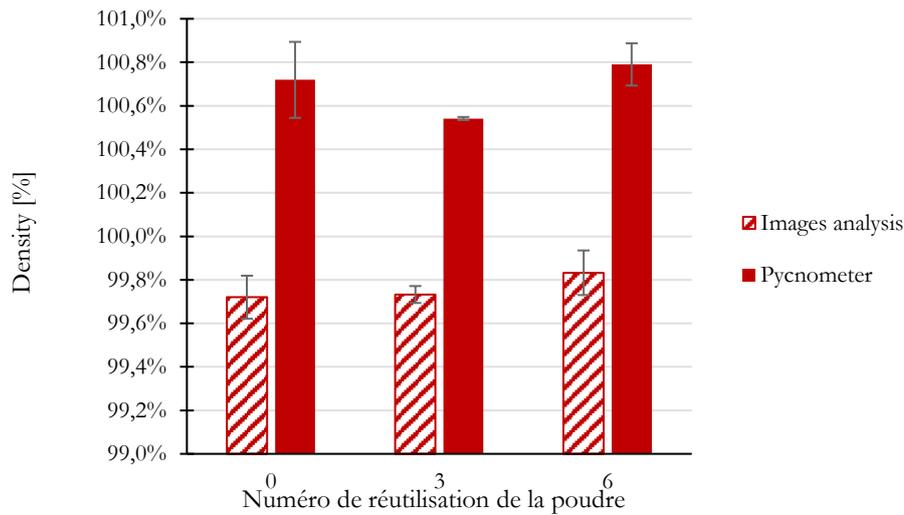


Figure 20 : Pycnomètre et analyse d'images de l'évolution de la densité

Le résultat de la densité montre que la stabilité de la poudre (morphologie, granulométrie, lit de poudre, humidité) permet une bonne fusion. La hausse d'oxygène constatée dans la partie précédente ne semble pas perturber le bain de fusion et par conséquent la densité des constructions.

- **Rugosité**

Contrairement aux travaux présentés par Ahmed & al. et Del Re & al. (Del Re & al., 2018) (Ahmed & al., 2020) la réutilisation ne semble pas dégrader l'état de surface des pièces produites dans notre cas. Les résultats obtenus dans cette étude rejoignent les résultats obtenus par Del Re & al. Et puis Sukal & al. (Farzadfar & al., 2020) (Riener & al., 2021) (Figure 21)

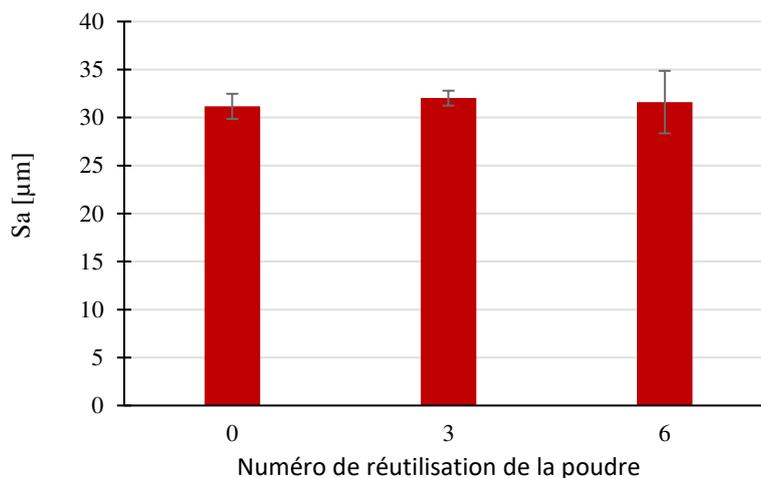


Figure 21 : Evolution de la rugosité latérale des pièces après réutilisation

La stabilité de la rugosité peut être liée au fait que la rugosité initiale soit déjà très élevée (>30 μ m). Ceci est dû au matériau employé qui est complexe à imprimer et que le plateau de fabrication soit très chargé.

- *Propriétés mécaniques et thermiques*

La Figure 22 ci-dessous illustre les valeurs de contraintes maximales à la rupture (UTS) qui restent stables tout au long des réutilisations avec un écart type faible. Le $R_{p0.2}$ et l'allongement à la rupture quant à eux montrent une plus grande dispersion. Du fait de cette instabilité, aucune variation significative n'est perceptible.

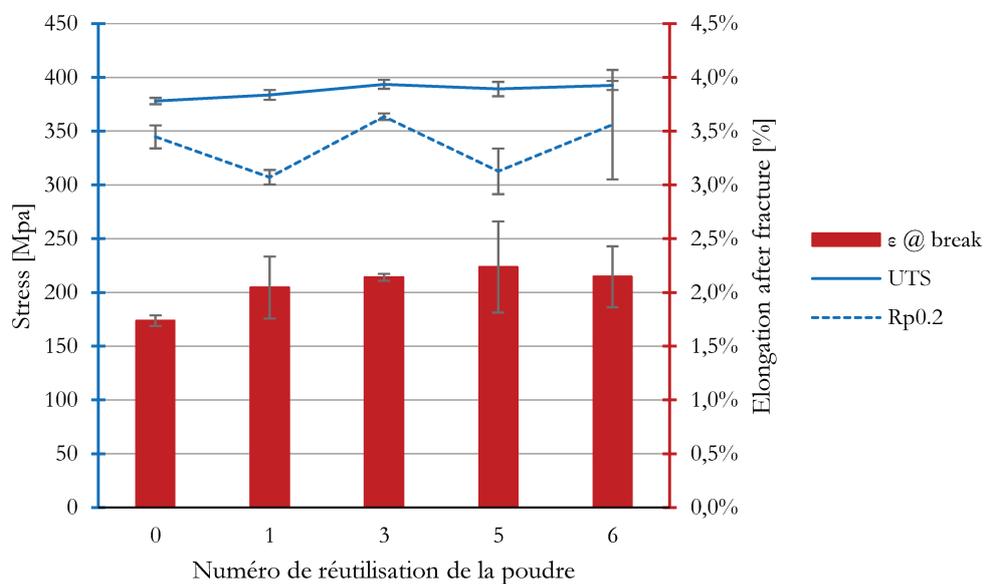


Figure 22 : Évolution de l'allongement à la rupture, à la résistance ultime à la traction et à $R_{p0.2}$

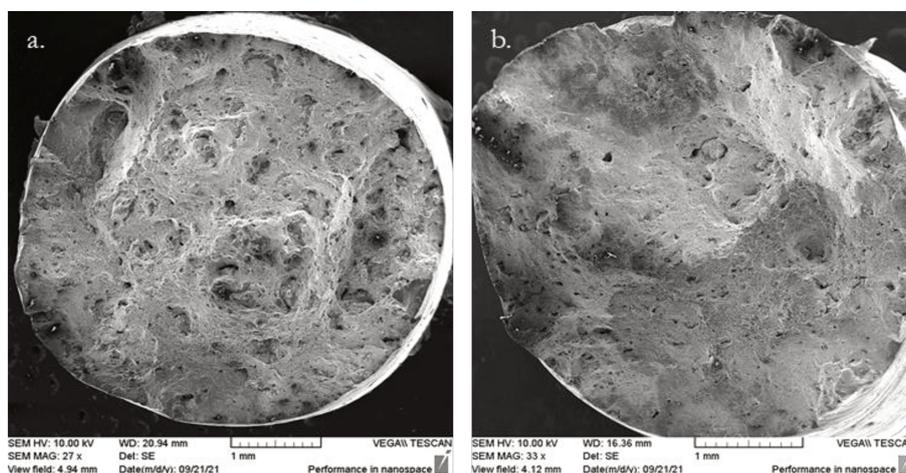


Figure 23 : Images MEB de la fracture de l'essai de traction. (a) $A[\%]=1,60\%$, (b) $A[\%]=2,39\%$,

Les images MEB (Figure 23) montrent 2 éprouvettes avec des allongements différents et une présence de défaut également différente. L'allongement semble être très sensible aux défauts contrairement à la contrainte maximale admissible.

Tout comme la contrainte maximale admissible lors des essais de traction, les essais de résilience sont stables au fil des réutilisations comme le montre la Figure 24. Les valeurs sont relativement faibles, mais cela peut provenir du fait que les éprouvettes soient brutes de fabrication et qu'aucun traitement de détentionnement n'a été effectué sur la pièce.

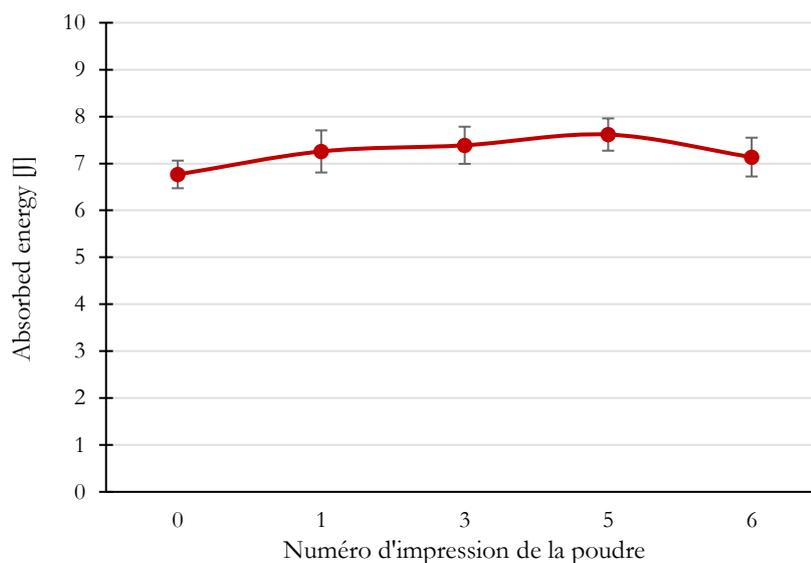


Figure 24 : Résultats du test de résilience après 6 réutilisations

Concernant la conductivité thermique, la réutilisation ne semble pas avoir d'impact sur cette propriété des pièces. Afin de mettre à l'épreuve la méthode de mesure présentée dans la partie méthode, une pièce a été traitée thermiquement pour accroître sa conductivité thermique (revenu longue durée). On observe une hausse de conductivité thermique pour l'échantillon traité et des valeurs cohérentes avec la fiche des données d'un fournisseur de barreaux d'Al 6061 (Euralliage, 6061 data sheet). Toutes les mesures ont été réalisées le même jour ($T = 298 \text{ K}$) pour éviter la dispersion des résultats. (Figure 25)

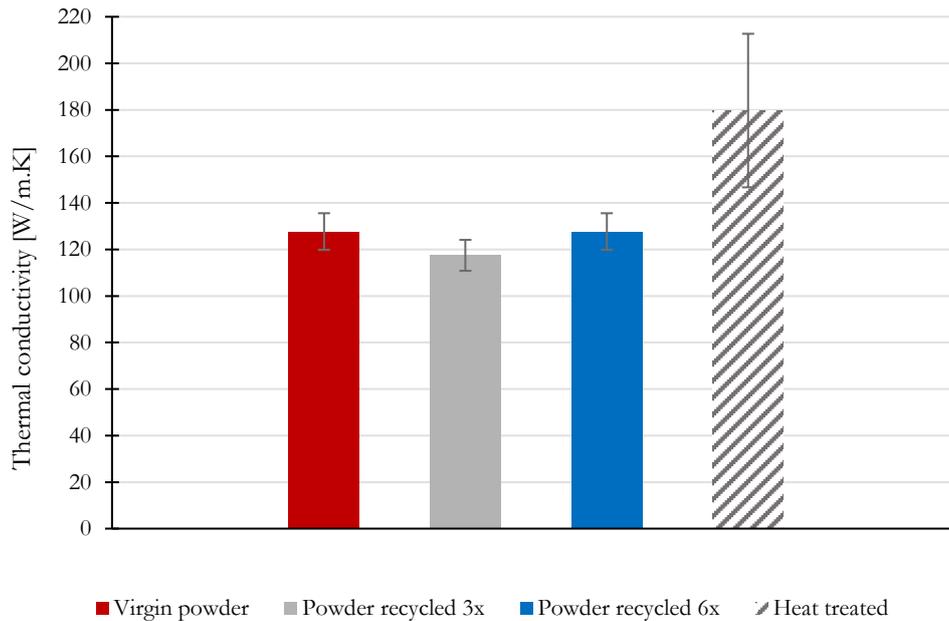


Figure 25 : Résultats de la conductivité thermique lors de l'étude de la réutilisation

- **Composition chimique de la poudre utilisée (analyse ICP-AES)**

Les ratio Cu/Zr, Mg/Zr et Cu/Mg sont tracés dans le graphique ci-dessous (Figure 26). L'analyse du silicium n'a pas pu être réalisée, vu qu'elle nécessite du HF (Acide fluorhydrique) pour la minéralisation de poudre qui n'est pas disponible au laboratoire pour des raisons de sécurité. Les ratios sont stables pour les différents cycles de réutilisation. Néanmoins, en comparant les ratios des éléments chimiques des pièces imprimées et ceux de la poudre neuve, on peut noter une variation significative dès la première réutilisation. Cette variation concerne les ratio Mg/Zr et Cu/Mg. Il est donc possible de percevoir que la variation provient du Magnésium, d'autant plus qu'il est l'élément léger de cet alliage. Le ratio Mg/Zr est plus élevé et le ratio Cu/Mg est plus faible. Il semblerait donc qu'il y a une perte de Mg lors du lasage. Ce phénomène est connu lors du procédé SLM pour les alliages d'aluminium 6XXX et 7XXX (Zn et Mg) (Stopyra & al., 2020). Il pourrait être recommandé d'ajuster la composition chimique de la poudre initiale de manière à pouvoir anticiper la perte consécutive de cet élément sous le faisceau laser.

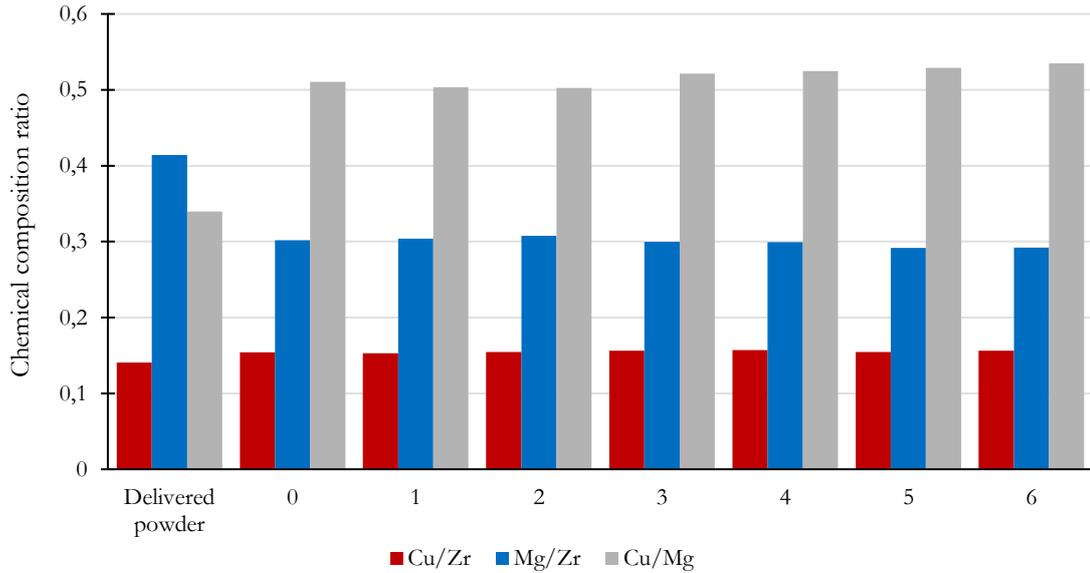


Figure 26 : Evolution de la composition chimique des pièces imprimées

- Effet sur la toxicité

Après avoir réalisé des essais toxicologiques sur la lignée de macrophage, en triplicate avec 3 reproductions sur chaque réplicat pour 4 doses d'exposition comprises entre 15 et 120 µg/ml. Nous avons trouvé que quelle que soit la dose d'exposition, le type de poudre métallique (réutilisée ou neuve), et le test toxicologique, aucun résultat est statistiquement significatif par rapport à notre contrôle négatif (correspondant aux cellules incubées sans particules). Nous pouvons donc conclure que la réutilisation de la poudre Al 6061, tout comme cette poudre métallique neuve, n'engendre ni cytotoxicité, ni de réaction pro-inflammatoire. (Figure 27 et 28)

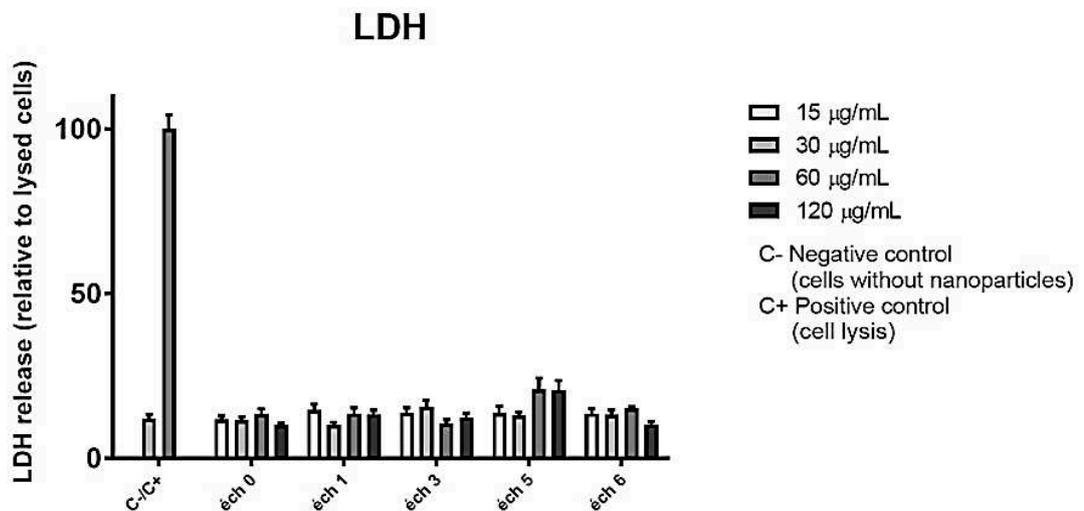


Figure 27 : Histogramme Lactate Deshydrogénase (LD

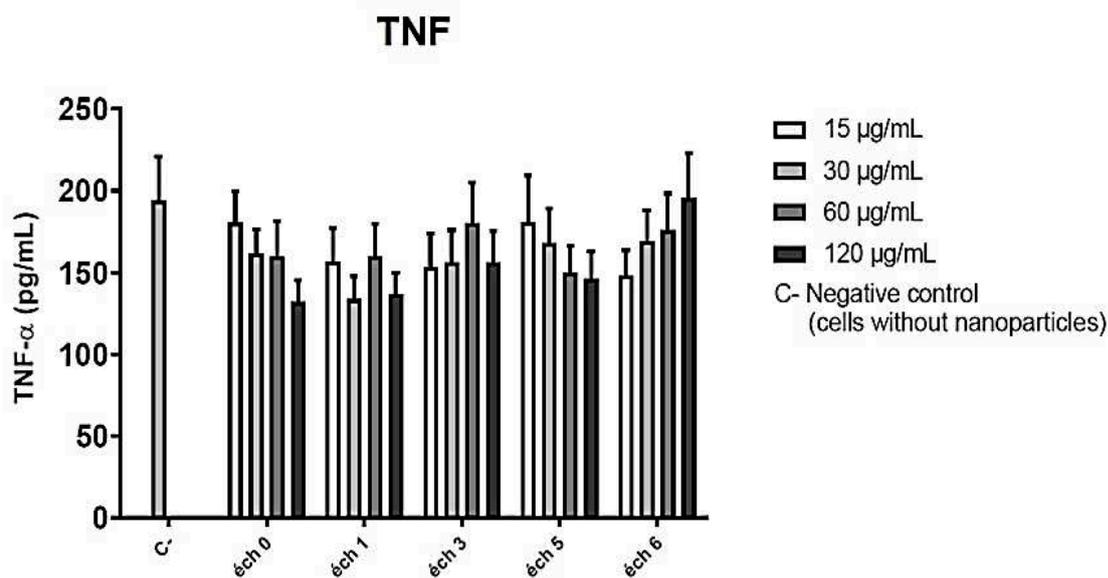


Figure 28 : Histogramme de TNF (facteur de nécrose tumorale)

4. Conclusion

Lors de cette étude, l'objectif était de constater l'impact de la réutilisation de la poudre Al 6061+Zr lors du procédé L-PBF sur les propriétés physico-chimiques de la poudre, le profil toxicologique de celle-ci ainsi que les propriétés des pièces imprimées. Pour rappel, cette étude a pour but de simuler une utilisation intensive et simple, type industrielle tout en isolant l'impact de la réutilisation sur la poudre. Pour cela, les plateaux imprimés étaient très chargés, la réutilisation de la poudre a été effectuée sans ajout de poudre neuve et le conditionnement entre les cycles était simple. En effet, uniquement un tamisage avec une taille de maille 63 µm a été appliqué, à l'air, sans étuvage, sans mélange. Les plateaux très chargés et l'absence d'introduction de poudre neuve ont limité le nombre de cycles qui était de 6 dans cette étude. Néanmoins, les conditions sévères employées permettent de savoir s'il est possible de réutiliser de la poudre en fonction de l'application finale. Afin de dissocier la réutilisation du vieillissement, les impressions ont été réalisées en 10 jours uniquement.

Concernant la morpho-granulométrie de la poudre « libre/neuve » (analysée avant d'être chargée dans la machine), nous avons constaté une stabilité de la morphologie, de la granulométrie ainsi que la surface spécifique. Des mesures d'humidité ont été réalisées et n'ont

pas montré de grande évolution après réutilisation. Les observations MEB ont permis de constater l'apparition de taches sur les particules. L'analyse EDX a montré que ces taches sont riches en oxygène et en magnésium. Nous avons supposé la présence de formation d'oxyde d'aluminium et/ou de magnésium lors du procédé. D'autre part, cette analyse nous a permis de comprendre la hausse du taux d'oxygène considérable entre poudre neuve et réutilisée six fois. La composition chimique de la poudre a été comparée entre poudre neuve, poudre réutilisée et le résidu de tamisage. Il a été constaté que les particules réutilisées qui passent à travers le tamis n'ont pas subi de modifications de la composition chimique. Alors que, la poudre du résidu de tamisage quant à elle a présenté une perte en Mg. Ce résultat confirme que le tamisage est une opération essentielle, non seulement pour garantir la granulométrie de la poudre mais également pour limiter la hausse d'oxygène et la modification chimique de la poudre.

La poudre mise en couche a été analysée également. De la même manière que de la poudre « libre », la granulométrie est insensible à la réutilisation de la poudre. Néanmoins, nous avons observé que la granulométrie présente dans la poudre mise en couche est légèrement plus faible que la poudre libre introduite dans la machine SLM. Ceci indique que certaines particules trop grosses ne sont pas mises en couche. De ce fait, la granulométrie globale de l'alliage pourrait être optimisée pour pouvoir profiter de l'entièreté de la granulométrie. Cette analyse de mise en couche a également montré une forte stabilité de la densité du lit de poudre autour de 50%.

De manière générale, nous pouvons conclure que les propriétés de la poudre sont restées stables face à la réutilisation, mis à part la hausse d'oxygène. Cette stabilité se répercute sur les constructions.

L'analyse de densité des pièces imprimées a été effectuée et celle-ci s'est avérée invariable. Un constat similaire a été dressé dans cette étude concernant les essais de tractions et de résilience. La valeur de contrainte maximale à la rupture était très stable au fil des réutilisations. L'allongement et la limite élastique conventionnelle $R_{p0.2}$ montrent des fluctuations entre les cycles de réutilisation, cependant elles ne semblent pas liées à la réutilisation. La conductivité thermique n'a pas été impactée par la réutilisation non plus. Les mesures de la composition chimique ont démontré quant à elles, une perte de l'élément Mg qui est présent entre la poudre livrée et les constructions. Ce phénomène est inhérent au procédé L-PBF. Cependant, aucune variation de composition chimique entre les constructions des différents cycles n'a été perçue. De même, la rugosité des pièces imprimées ne s'est pas dégradée non plus, après réutilisation de la poudre.

L'étude de toxicologie a également montré une forte stabilité face à la réutilisation. En effet, les mesures de cytotoxicité et de réponse pro-inflammatoire, qui montrent une absence de réponses toxicologiques pour ces conditions expérimentales, n'ont pas montré de variation au cours des cycles de réutilisation (*i.e.* également aucune réponse toxicologique pour les poudres réutilisées). Néanmoins, il s'agit d'un test *in vitro* avec une exposition aigue sur des durées d'exposition courtes. Bien entendu ces tests ne signifient pas que la poudre neuve (et donc la poudre recyclée qui a le même profil toxicologique) est sans danger notamment dans le cas d'une exposition chronique à faible dose sur des années ou décennies d'exposition. Ces résultats de toxicité *in vitro* indiquent juste que le profil toxicologique est comparativement identique entre poudre neuve et les poudres recyclées et n'induisent pas de cytotoxicité ou de réponse inflammatoire importante pour des doses d'exposition élevée de manière aigue.

5. Références bibliographiques

- Aboulkhair N. T., Simonelli M., Parry L., Ashcroft I., Tuck C., Hague R. (2019). 3D printing of Aluminium alloys : Additive Manufacturing of Aluminium alloys using selective laser melting, *Prog. Mater. Sci.* 106 : 1–45. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100578>
- Ahmed F., Ali U., Sarker D., Marzbanrad E., Choi K., Mahmoodkhani Y., Toyserkani E. (2020). Study of powder recycling and its effect on printed parts during laser powder-bed fusion of 17-4 PH stainless steel, *J. Mater. Process. Technol.* 278 : 116522. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.116522>
- Binkele L., Brunen M. (1995). Thermal Conductivity, electrical resistivity and Lorenz function data for metallic elements in the range 273 to 1500K.
- Cordova L., Campos M., Tinga T.. (2019). Revealing the Effects of Powder Reuse for Selective Laser Melting by Powder Characterization. *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society.* 71 : 1062 – 1072. <https://doi.org/10.1007/s11837-018-3305-2>
- Cross, C. (2005). On the Origin of Weld Solidification Cracking. *Hot Cracking Phenomena in Welds.* Springer. pp 3–18. https://doi.org/10.1007/3-540-27460-X_1
- Del Re F., Contaldi V., Astarita A., Palumbo B., Squillace A., Corrado P., Di Petta P. (2018). Statistical approach for assessing the effect of powder reuse on the final quality of AlSi10Mg parts produced by laser powder bed fusion additive manufacturing. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology.* 97: 2231–2240. <https://doi.org/10.1007/s00170-018-2090-y>
- Deng Z.Y., Ferreira J.M.F., Tanaka Y., Ye J. (2007). Physicochemical mechanism for the continuous reaction of γ -Al₂O₃-modified aluminum powder with water, *Journal of American Ceramics Society.* 90 : 1521–1526. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01546.x>
- Euralliage, 6061 data sheet - <https://www.euralliage.com/6061.htm>, (n.d.).
- Farzadfar S. A., Murtagh M.J., Venugopal N. (2020). Impact of IN718 bimodal powder size distribution on the performance and productivity of laser powder bed fusion additive manufacturing process, *Journal of Powder Technology.* 375 : 60–80. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.07.092>

- Fedina T., Sundqvist J., Kaplan A.F.H. (2021). Spattering and oxidation phenomena during recycling of low alloy steel powder in Laser Powder Bed Fusion, *Materials Today Communications*. 27: 102241. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102241>
- Karimpour M., Eatezadi S.R., Hasani S., Ghaei A. (2019). The Oxidation Mechanism of Pure Magnesium Powder Particles: A Mathematical Approach. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 50: 1597–1607. <https://doi.org/10.1007/s11663-019-01588-y>
- Katgerman D.L., Eskin D.G. (2008). In search of the prediction of hot cracking in aluminum alloys, *Hot Cracking Phenomena in Welds II*. 11–26. https://doi.org/10.1007/978-3-540-78628-3_1
- Lakshminarayanan A. K., Balasubramanian V., Elangovan K. (2009). Effect of welding processes on tensile properties of AA6061 aluminium alloy joints. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 40: 286–296. <https://doi.org/10.1007/s00170-007-1325-0>
- Lindemann R. K. C., Jahnke U., Moi M. (2012). Analyzing product lifecycle costs for a better understanding of cost drivers in additive manufacturing. *23rd International Solid Freeform Fabrication Symposium. An Additive Manufacturing Conference SFF*. (10): 32. <http://utw10945.utweb.utexas.edu/Manuscripts/2012/2012-12-Lindemann.pdf>
- Martin J.H., Yahata B.D., Hundley J.M., Mayer J.A., Schaedler T.A., Pollock T.M. (2017). 3D printing of high-strength aluminum alloys, *Nature*. 549 : 365–369. <https://doi.org/10.1038/nature23894>
- Mehta A., Zhou L., Huynh T., Park S., Hyer H., Song S., Bai Y., D.D. (2021). Additive manufacturing and mechanical properties of the dense and crack free Zr-modified aluminum alloy 6061 fabricated by the laser-powder bed fusion. *Additive Manufacturing journal*. 41: 101966. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.101966>
- Overfelt R. A., Bakhtiyarov S.I., Taylor R.E. (2002). Thermophysical properties of A201, A319, and A356 aluminum casting alloys, *High Temp. High Press journal*. 34 : 401–409. <https://doi.org/10.1068/htjr052>
- Petrovic V., Gonzalez J.V.H., Ferrando O. J., Delgado Gordillo J., Ramon Blasco Puchades J., Portoles Grinan L. (2010). Additive layered manufacturing: Sectors of industrial application shown through case studies. *International Journal of Production Research*. 49: 1061–1079. <https://doi.org/10.1080/00207540903479786>

- Powell D., Rennie A.E.W., Geekie L., Burns N. (2020). Understanding powder degradation in metal additive manufacturing to allow the upcycling of recycled powders. *Journal of Cleaner Production*. 268: 122077. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122077>
- Riener K., Oswald S., Winkler M., Leichtfried G.J. (2021). Influence of storage conditions and reconditioning of AlSi10Mg powder on the quality of parts produced by laser powder bed fusion (LPBF). *Additive Manufacturing*. 39: 101896. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.101896>
- Seyda V., Kaufmann N., Emmelmann C. (2012). Investigation of Aging Processes of Ti-6Al-4V Powder Material in Laser Melting, *Phys. Procedia*. 39: 425 – 431. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.10.057>.
- Smith A. (2012). Opportunities for, and potential contribution of, social science research relating to the nature and development of Additive Manufacturing. Project Report. The Centre for Business Relationships, Accountability, Sustainability & Society (BRASS). Cardiff Univ. <https://orca.cardiff.ac.uk/id/eprint/38302>
- Stopyra W., Gruber K., Smolina I., Kurzynowski T., Kuźnicka B. (2020). Laser powder bed fusion of AA7075 alloy: Influence of process parameters on porosity and hot cracking. *Additive Manufacturing*. (35): 7-10. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101270>
- Sukal J. A. N., Palousek D., Koutny D. (2018). The effect of recycling powder steel on porosity and surface roughness of SLM parts. *MM Science Journal*. 2643–2647. https://doi.org/10.17973/MMSJ.2018_12_2018110
- Sun Y., Aindow M., Hebert R.J. (2017). The effect of recycling on the oxygen distribution in Ti-6Al-4V powder for additive manufacturing, *Materials at High Temperatures*. (35): 217–224. <https://doi.org/10.1080/09603409.2017.1389133>
- Uddin S.Z., Murr L.E., Terrazas C.A., Morton P., Roberson D.A., Wicker R.B. (2018). Processing and characterization of crack-free aluminum 6061 using high-temperature heating in laser powder bed fusion additive manufacturing, *Additive Manufacturing journal*. (22): 405–415. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.05.047>
- Zhang F.L.L. (2012). Microwave digestion for the quantification of inorganic elements in coal and coal ash using ICP-OES. *Talanta*. 101: 346-352. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.09.037>

Conclusion générale & perspectives

En plein essor dans l'industrie, la fabrication additive métallique (ou impression 3D) consiste à fabriquer des objets par addition de matière (poudre métallique) en couches successives. Ce procédé peut exposer les opérateurs à des risques liés à la manutention, aux rayonnements optiques, à l'utilisation de matériel électrique, etc. Mes travaux de thèses, quant à eux, sont consacrés au danger lié à l'exposition professionnelle aux émissions générées par cette technologie. Il s'agit ici des risques spécifiques liés aux produits mis en œuvre et générés dans le cadre de la fabrication additive métallique.

Caractériser les émissions particulaires émises par la machine de fabrication additive métallique (SLM, procédé L-PBF), était bien l'objectif principal de cette thèse de doctorat qui est née grâce à une convention de partenariat entre l'INRS (Institut National de Recherche et Sécurité, pour la prévention des maladies professionnelles et les accidents de travail), l'école des Mines de Saint-Etienne (EMSE) et l'école nationale des ingénieurs de Saint-Etienne (ENISE).

A travers cette thèse, nous avons réussi à évaluer, quantifier et analyser les aérosols émis de la machine de la fabrication additive métallique L-PBF, de répondre à certaines questions prégnantes pour la communauté scientifique et les industriels du domaine. Après avoir caractérisé l'exposition professionnelle aux aérosols pour les différents postes de travail (source au niveau de la machine, en champ proche et au niveau de l'opérateur) et par rapport aux différentes étapes du procédé de la fabrication additive (tamisage, chargement de la poudre métallique, impression/fabrication, ouverture de la porte de l'enceinte de fabrication, déballage et nettoyage de la machine), nous avons conclu que ce procédé représente une source potentielle d'exposition, particulièrement aux nanoparticules métalliques, même si cette exposition demeure globalement assez faible (grâce à un capotage efficace de la machine, l'exposition individuelle sur l'opérateur pendant les étapes de déballage et de nettoyage a montré une fraction inhalable de $1,73 \pm 0,30$ mg/m³ et une concentration en nombre de particules qui varie entre 5×10^3 et $1,5 \times 10^4$ #/cm³).

Nous avons également pu constater que ces aérosols générés ont la possibilité de rester en suspension dans l'air et pour plusieurs jours, ce qui pollue l'environnement de travail ou le local de fabrication additive proprement dit. En effet, l'opérateur peut se retrouver exposé à des risques d'inhalation de poudres, ce qui pourrait avoir des conséquences sur sa santé (possibilité d'inhalation et de dépôt des particules sur les voies pulmonaires). Ce résultat a confirmé qu'il était primordial de respecter les mesures de protection collective et individuelle, face à toutes les

opérations situées en amont ou en aval de l'étape de fabrication elle-même. En termes de quantification, le nombre de particules mesurées pour les différentes phases du cycle de fabrication a montré que des niveaux élevés de particules (pouvant dépasser 10^5 #/cm³) étaient générés logiquement essentiellement au niveau de l'enceinte de la machine (la source). Le champ proche de la machine SLM a présenté une concentration relativement faible, de l'ordre de 10^4 #/cm³ par rapport au point de la source, soit le double de celle mesurée au niveau du bruit de fond. Cette étude nous a permis de souligner l'importance du couplage des instruments de métrologie en temps réel et intégral pour une quantification plus précise des polluants.

Nous nous sommes également penchés sur l'impact de la ventilation et de l'activité humaine sur la concentration en particules présente dans le local de fabrication additive métallique. Cette étude a été menée pendant les phases transitoires et de maintenance (nettoyage de l'atelier et du local confiné où se trouve la machine de fabrication L-PBF, activité humaine, présence ou absence de ventilation, travaux de maintenance, tâches des opérateurs, etc). Pour une meilleure visualisation de ce qui se passe, nous avons mesuré le niveau de particules présentes avant d'effectuer un nettoyage du local de fabrication. Ensuite, nous avons procédé au nettoyage du local y compris la machine L-PBF lors d'une journée de travail. En troisième temps, nous avons remesuré le niveau de la concentration en nombre de particules toujours présentes pendant le jour suivant.

Les résultats obtenus ont confirmé l'importance de la ventilation locale dans la remise en suspension des particules déposées sur le sol et les parois, que l'activité humaine entraîne une augmentation en nombre de particules en suspension, puisque le niveau de la concentration est passé de 5.10^3 #/cm³ à $1.9.10^4$ #/cm³. Au niveau de l'opérateur, une valeur de 10^5 #/cm³ a été enregistrée pendant la phase de nettoyage et montre clairement des pics de concentration élevés. Ce que nous avons pu trouver renforce la nécessité de porter des équipements de protection individuelle pendant les opérations de maintenance et de nettoyage du local comprenant une machine L-PBF. Autre conclusion à tirer est que le nettoyage reste une activité importante à accomplir dans les locaux et les salles de fabrication, afin de minimiser toute source d'exposition, qui pourrait être un danger pour les opérateurs. L'utilisation d'une ventilation locale pendant le nettoyage peut provoquer une remise en suspension des particules déposées, mais d'un autre côté nous avons constaté qu'elle peut améliorer le bruit de fond particulaire.

La dernière partie de ma thèse a été consacrée à l'étude des effets de la réutilisation de l'alliage Al 6061+Zr sur la modification des propriétés physico-chimiques, mécaniques et toxicologiques des pièces finies à imprimer par le procédé L-PBF. De manière générale, nous

avons conclu que les propriétés de la poudre (composition chimique, densité, morpho-granulométrie, humidité) sont restées assez stables au cours de différents cycles de réutilisation, mis à part la hausse d'oxydation. Cette stabilité s'est répercutée sur les pièces fabriquées. La poudre métallique a été également analysée de manière exhaustive. La granulométrie de la poudre est restée inchangée après réutilisation. Néanmoins, nous avons observé qu'elle était légèrement plus faible que la poudre initiale introduite dans la machine L-PBF. Ceci indique que certaines particules grossières ne sont pas mises en couche. De ce fait, la granulométrie globale de l'alliage pourrait être optimisée pour pouvoir profiter de l'entièreté de la granulométrie. Les propriétés des pièces imprimées (traction, résilience, contrainte maximale à la rupture, la conductivité thermique, rugosité) ont été analysées aussi et celles-ci se sont avérées stables. Les mesures de la composition chimique ont démontré quant à elles, une perte de l'élément Mg pour les poudres réutilisées comparativement à la poudre neuve (perte en éléments les plus volatils). Ce phénomène est inhérent au procédé L-PBF. Cependant, aucune variation de composition chimique entre les constructions des différents cycles n'a été perçue. Au final, l'étude de toxicologie a également montré une forte stabilité face à la réutilisation. En effet, les mesures de cytotoxicité et de réponse pro-inflammatoire n'ont pas montré de variation au cours des cycles de réutilisation de la poudre Al 6061+Zr.

Comme perspective à cette thèse de doctorat, nous proposons de quantifier les émissions potentiellement générées dans les différentes zones et pendant les différentes phases du processus L-PBF pour contrôler de manière plus exhaustive la qualité de l'air. De mettre en place des mesures de prévention adaptées, notamment un captage à la source des polluants utilisés et émis avec une filtration adéquate.

Ces travaux de thèse ont été axés sur le volet de l'exposition aux particules émises par la machine L-PBF, pendant les différentes opérations du processus de fabrication additive et aussi lors des phases annexes de nettoyage et de maintenance du local. Suite à cette étude, nous proposons de s'intéresser au volet « dangerosité des aérosols », étude complémentaire permettant de définir le risque des substances métalliques inhalées sur la santé des salariés.

La ventilation et la présence de l'activité humaine dans les locaux de fabrication additive métallique, sont des challenges importants relevés lors de ce travail de thèse. L'activité humaine est toujours présente – il est juste nécessaire de protéger le salarié (voir les 9 principes généraux de prévention - AIST 84). Toutefois, nous pourrions agir sur le deuxième paramètre de la ventilation locale en vue de limiter les sources de polluants intérieurs et extérieurs. Pour ce faire,

il est nécessaire d'avoir une source de ventilation efficace permettant de renouveler l'air intérieur, avec un débit de soufflage qui sera adaptée aux conditions internes du local (température, humidité locale), afin de mettre à jour l'étanchéité à l'air des réseaux aérauliques.

L'activité de réutilisation de la matière première présente également un rôle fort dans la chaîne de valeurs de la fabrication additive. La poudre (Al 6061+Zr) exploitée dans le chapitre 5, a montré une excellente stabilité vis-à-vis des propriétés physico-chimiques, mécaniques et toxicologiques. Toutefois, cela ne représente en aucun cas une généralisation sur l'ensemble des poudres métalliques éventuellement utilisées dans la machine L-PBF. A l'instar des résultats aboutis lors du chapitre 3, nous avons conclu que la réutilisation de la poudre AlSi₁₀Mg a présenté des variations remarquables de propriétés à tout niveau (granulométrie, composition chimique). D'où l'idée de proposer dans l'avenir, une caractérisation plus poussée sur l'impact de la réutilisation de cette poudre sur le changement de ses propriétés.

Annexes

Produit Aluminium powder ALSi10Mg
 Date de Révision 13/11/2017
 Révision 1



Fiche de Données de Sécurité (FDS)

RUBRIQUE 1: IDENTIFICATION DE LA SUBSTANCE/DU MÉLANGE ET DE LA SOCIÉTÉ/L'ENTREPRISE

1.1 Identificateur de Produit

Nom du Produit Aluminium powder ALSi10Mg
Synonymes, Noms de Négociation Aluminium alloy powder.

1.2 Utilisations Identifiées Pertinentes de la Substance ou du Mélange et Utilisations Déconseillées

Utilisations Identifiées Poudre de métal pour la fabrication de couches d'additifs.
Utilisations Déconseillées Tout autre usage.

1.3 Renseignements Concernant le Fournisseur de la Fiche de Données de Sécurité

Fournisseur Renishaw plc
 Brooms Road
 Stone Business Park
 Stone, Staffordshire
 ST15 0SH
 Royaume-Uni
 +44 (0) 1785 285000 (pendant les heures de bureau au Royaume-Uni de 09h00 à 17h00 UTC).
Personne à Contacter msds@renishaw.com

1.4 Numéros Téléphoniques d'Urgence

Numéros Téléphoniques d'Urgence 112 / 15 ou numéro d'urgence local.

RUBRIQUE 2: IDENTIFICATION DES DANGERS

2.1 Classification de la Substance ou du Mélange

Classification (EC 1272/2008)
 Dangers Physiques et Chimiques Non classifié.
 Santé Humaine Non classifié.
 Environnement Non classifié.

2.2 Éléments d'Étiquetage

Contient Pas applicable.
Étiquetage Conformément au Règlement (CE) n° 1272/2008 Aucun pictogramme n'est requis.
Mention d'Avertissement Pas de signal verbal
Mentions de Danger Aucune mention de danger requis
Conseils de Prudence Aucune Conseils de prudence requis

2.3 Autres Dangers

Les nuages de poussière peuvent être explosifs.
 La poudre ou les poussières en contact avec l'eau peuvent générer de l'hydrogène gazeux inflammable/explosif.
 La poussière peut irriter les yeux. Des niveaux élevés de poussière peuvent irriter le système respiratoire.

RUBRIQUE 3: COMPOSITION/INFORMATION SUR LES COMPOSANTS

3.1 Substance

Pas applicable.

3.2 Mélanges

Prénom	Identificateur de Produit	Reg. EU 1272/2008	%
Poudre d'aluminium (stabilisée)	CAS-No.: 7429-90-5 EC No.: 231-072-3	Flam. Sol 1- H228, Water-react 2 - H261	87-91%
silicium	CAS-No.: 7440-21-3 EC No.: 231-130-8		9-11%

Le Texte Complet de Toutes les Mentions de Danger Est Disponible Dans la Section 16.

Commentaires sur la Composition Les données présentées sont conformes aux dernières directives CE.

RUBRIQUE 4: PREMIERS SECOURS

4.1 Description des Premiers Secours

Informations Générales	Apporter des premiers soins, du repos, de la chaleur et de l'air frais. De manière générale, en cas de doute ou si les symptômes persistent, faites toujours appel à un médecin. Obtenir une assistance médicale pour toutes brûlures ou lésions oculaires, indépendamment du degré de gravité apparent. Le personnel des premiers secours doit être conscient des risques qu'eux-mêmes encourent durant le sauvetage.
Inhalation	En cas d'inhalation, transporter la personne à l'air libre. S'assurer de la non obstruction des voies respiratoires, vérifier la respiration et la présence de pouls. Si la respiration est difficile, il faut fournir de l'oxygène Desserrer les vêtements serrés sur le cou ou la poitrine. Pratiquer une réanimation cardiorespiratoire en cas d'absence de pouls ou de respiration. Consulter rapidement un médecin.
Ingestion	Ne pas provoquer les vomissements ! Se rincer abondamment la bouche et boire beaucoup d'eau. Consulter un médecin si un inconfort se développe ou persiste. Ne jamais rien donner, par voie orale, à une personne inconsciente ou ayant des convulsions. Consultez un médecin.
Contact Cutané	Retirer les vêtements, les chaussures et les bijoux contaminés et les laver avant de les réutiliser. Laver la peau soigneusement pendant plusieurs minutes à l'eau et au savon. Consulter un médecin si l'irritation se manifeste ou persiste.
Contact Oculaire	Ne pas frotter les yeux. Éviter de contaminer un œil intact. Prendre soin d'enlever les lentilles de contact des yeux. Rincer avec un jet d'eau à basse pression ou une solution salée pendant au moins 15 minutes. Garder les paupières ouvertes. Consulter rapidement un médecin.

4.2 Principaux Symptômes et Effets, Aigus et Différés

Informations Générales	La gravité des symptômes décrits variera selon la concentration et la durée de l'exposition.
Inhalation	Peut provoquer une irritation des voies respiratoires supérieures. Affections de la santé aggravées par l'exposition : Asthme, maladies pulmonaires chroniques.
Ingestion	Peut provoquer une irritation du tractus gastro-intestinal.
Contact Cutané	Peut provoquer une irritation mécanique ou une réaction allergique cutanée.
Contact Oculaire	La poussière peut provoquer une irritation mécanique.

4.3 Indication des Éventuels Soins Médicaux Immédiats et Traitements Particuliers Nécessaires

Notes pour le Médecin	Traiter selon les symptômes.
------------------------------	------------------------------

RUBRIQUE 5: MESURES DE LUTTE CONTRE L'INCENDIE

5.1 Moyens d'Extinction

Moyens d'Extinction	Utiliser une application superficielle légère d'un agent d'extinction de classe D ou d'un matériau granulaire inerte et sec (par exemple, du sable) pour recouvrir et encercler le matériau combustible. Utiliser des extincteurs avec applicateurs de spin sous forme de poudre sèche de classe D SEULEMENT. Et ce, pour une application avec un effet étouffant. NE PAS UTILISER d'eau, d'agents halogénés ou d'agents chimiques secs ABC. Ces agents extincteurs réagiront avec ce produit s'il est enflammé.
Moyens d'Extinction Inappropriés	Eau, dioxyde de carbone, mousse, poudre ABC. Remarque : Les agents extincteurs halogénés peuvent réagir violemment avec l'aluminium en poudre ou fondu.

5.2 Dangers Particuliers Résultant de la Substance ou du Mélange

Produits de Combustion Dangereux	La décomposition de ce produit peut produire des oxydes métalliques.
Risques Particuliers d'Incendie et d'Explosion	Les nuages de poussières peuvent être explosifs. L'accumulation de la poussière sur le sol, les rebords et les poutres peut présenter un risque. Tout contact de la poudre ou de la poussière avec de l'eau peut susciter la libération de gaz dihydrogène. Tout contact de la poudre ou de la poussière avec certains oxydes métalliques (rouille, oxyde de cuivre, etc.) peut engendrer de la chaleur et des gaz inflammables.
Dangers Spécifiques	Tout contact avec de l'eau entraînera la formation de gaz inflammables (dihydrogène).

5.3 Conseils aux Pompiers

Techniques Spéciales de Lutte Contre L'incendie	Affûter doucement le matériau brûlant avec du sable sec ou d'autres substances inertes, ou des extincteurs à poudres spéciales (classe D - poudre sèche) avec applicateur de spin. Couvrir et entourer doucement le matériau en feu. Éviter de mélanger l'agent extincteur avec le produit en combustion. Appliquer soigneusement les moyens d'extinction pour éviter de créer de la poussière en suspension dans l'air. Ne pas toucher le produit jusqu'à refroidissement complet. Si possible, combattre le feu à partir d'un emplacement protégé. Se positionner contre le vent pour éviter les fumées. Ventiler les espaces fermés avant d'y entrer. Éviter de respirer les vapeurs d'incendie.
Équipement de Protection pour les Pompiers	Les pompiers doivent porter un équipement de protection adapté et un appareil respiratoire isolant avec masque intégral fonctionnant en mode pression positive. Les vêtements pour les pompiers (y compris les casques, les bottes protectrices et les gants), conformément à la norme européenne EN 469, fourniront un niveau basique de protection pour les incidents chimiques.

RUBRIQUE 6: MESURES À PRENDRE EN CAS DE DISPERSION ACCIDENTELLE

6.1 Précautions Individuelles, Équipement de Protection et Mesures d'Urgence

Précautions Individuelles	Porter des vêtements protecteurs tels que décrits dans la Rubrique 8 de cette fiche de données de sécurité. Éviter l'inhalation de vapeurs et le contact avec la peau et les yeux. Fournir une ventilation adaptée. En cas de ventilation inadaptée, utiliser une protection respiratoire. Ne pas manger, ne pas boire et ne pas fumer pendant l'utilisation. Éliminer toutes les sources d'ignition. Se laver les mains après utilisation. Bien lire et suivre les recommandations du fabricant. Ne pas toucher ou marcher sur un déversement de substance. Si nécessaire évacuer les zones environnantes. Empêcher le personnel non nécessaire et non équipé de protection de pénétrer dans la zone.
Pour Les Secouristes	Suivre les conseils de manipulation de sûreté et d'équipement de protection personnelle pour une utilisation normale du produit.

6.2 Précautions pour la Protection de l'Environnement

Précautions pour la Protection de l'Environnement	Éviter le déversement dans les canalisations ou l'environnement immédiat. En cas de fuite importante, veuillez informer les pompiers, la police et/ou les autorités locales.
--	--

6.3 Méthodes et Matériel de Confinement et de Nettoyage

Méthodes et Matériaux de Confinement et de Nettoyage	Éliminer toutes les sources d'inflammation. Évacuer les lieux. Procéder à un nettoyage à sec. Récupérer tout produit renversé immédiatement en aspirant ou en pelletant - utiliser des outils ou des équipements anti-étincelles ou des brosses à poils naturels. Sceller les conteneurs pour élimination (voir la section 13). Ne pas rincer avec de l'eau ou des agents nettoyants aqueux, appliquer des procédures de nettoyage à sec. En cas d'utilisation d'un système d'aspiration sous vide, s'assurer qu'il convient à une utilisation avec des poussières inflammables. Prendre garde de ne pas générer de la poussière. Placer dans des récipients étiquetés, secs et étanches. Interdire l'accès au personnel non autorisé. En cas de déversements, prendre garde aux sols et surfaces glissants.
---	---

6.4 Référence à d'Autres Rubriques

Référence à d'Autres Rubriques	Voir la rubrique 1 pour les contacts d'urgence. Pour la protection personnelle, voir la rubrique 8. Pour l'élimination des déchets, voir la rubrique 13.
---------------------------------------	--

RUBRIQUE 7: MANIPULATION ET STOCKAGE

7.1 Manipulation

Manipulation

Utiliser un équipement de protection individuelle, voir la section 8. Éviter la formation de nuages de poussière / l'accumulation de poussières dans la zone de travail. Assurer une ventilation adéquate pour éviter la formation de poussière pendant la manipulation. Il est impératif d'éviter la formation d'étincelles et / ou d'électricité statique. Raccorder à la terre tous les équipements. Assurer la mise à la terre et la métallisation, le cas échéant, pour empêcher l'accumulation de charges statiques pendant la manipulation et les opérations de transfert des poussières métalliques. Éviter tout contact avec l'eau.

7.2 Stockage

Précautions de Stockage

À conserver sous clé et hors de portée des enfants. Éviter tout contact avec les matériaux incompatibles, statiques, humides et les flammes. Les espaces de rangement doivent être prévus pour être résistants au feu. Entreposer la poudre en un endroit séparé des autres substances combustibles.

Classe de Stockage

Garder les contenant fermés hermétiquement. Tenir loin des sources de chaleur, des étincelles et des flammes nues. Éviter tout contact avec des agents d'oxydation. Conserver dans un récipient bien fermé dans un endroit sec, frais et bien aéré. Ne pas permettre le contact des copeaux, poudres ou poussières avec de l'eau, surtout dans les endroits fermés. Stockage de la matière solide inflammable.

7.3 Utilisation(s) Finale(s) Particulière(s)

**Utilisation(s) Finale(s)
Particulière(s)**

Les utilisations identifiées pour ce produit sont détaillées à la Rubrique 1.

Description de L'utilisation

Utiliser le produit dans le respect des directives uniquement. Les usages incluent : PC14 - Produit de traitement des surfaces métalliques. ERC5 - Usage industriel pour inclusion dans ou sur une matrice.

RUBRIQUE 8: CONTRÔLES DE L'EXPOSITION/PROTECTION INDIVIDUELLE

8.1 Valeurs Limites d'Exposition

Composant	STD	TWA (8 Hrs)	STEL (15mins)	Remarques
Poudre d'aluminium (stabilisée)	WEL	10 inhalable aerosol mg/m ³		Inhalable.
Poudre d'aluminium (stabilisée)	WEL	4 respirable aerosol mg/m ³		Respirable.
Poudre d'aluminium (stabilisée)	NIOSH	10 (1) mg/m ³		Tout type de poussière.
Poudre d'aluminium (stabilisée)	NIOSH	5 (2) mg/m ³		Fraction inhalable, poudres pyro, fumées de soudage.
Poudre d'aluminium (stabilisée)	NIOSH	2 (3) mg/m ³		Sels solubles, alkyles.
silicium	WEL	10 inhalable aerosol mg/m ³		Inhalable.
silicium	WEL	4 respirable aerosol mg/m ³		Respirable.
silicium	NIOSH	10 total dust mg/m ³		Tout type de poussière.
silicium	NIOSH	5 respirable fraction mg/m ³		Fraction inhalable.

Commentaires sur les Ingrédients

Limite d'exposition au poste de travail (WEL).
L'institut national pour la sécurité et la santé au travail (NIOSH).

8.2 Contrôles d'Exposition

Équipement de Protection



Contrôles Techniques Appropriés	Fournir une ventilation adéquate, y compris la ventilation locale par extraction appropriée, afin de s'assurer que la limite d'exposition professionnelle définie n'est pas dépassée. Utiliser un équipement de ventilation anti-explosion conçu pour manier les particules métalliques.
Protection Respiratoire	Au cas où l'évaluation des risques estimerait que le port de masques respiratoires serait approprié, utiliser un masque respiratoire intégral conforme à EN 143 (type P3) et des cartouches appropriées en tant que sécurité pour les contrôles techniques. Si l'appareil respiratoire est le seul moyen de protection, utiliser un respirateur à adduction d'air pur avec masque couvrant tout le visage. Changer les filtres fréquemment Utiliser une protection respiratoire conforme aux spécifications d'un professionnel qualifié si les concentrations dépassent les limites énumérées dans la section 8.
Protection des Mains	Porter des gants de protection appropriés s'il y a un risque de contact avec la peau. Matériau suggéré : Caoutchouc nitrile. Épaisseur minimale de la couche : 0.11mm Temps de pénétration : 480 min. Consulter le fabricant pour un avis spécifique. La sélection du matériau des gants dépend de la durée de pénétration, des taux de diffusion et de dégradation, ainsi que la concentration spécifique au lieu de travail. Lorsqu'un contact manuel est susceptible de se produire, le port de gants approuvés par les normes concernées (ex : Europe : EN374) est recommandé. Utiliser une technique de retrait des gants adaptée (sans toucher la surface externe du gant) pour éviter tout contact de la peau avec ce produit. Jeter les gants contaminés après usage conformément aux lois applicables et aux bonnes pratiques de laboratoire. Changer les gants régulièrement.
Protection des Yeux Visage	Porter des lunettes de sécurité ou un masque facial pour éviter toute possibilité de contact avec les yeux. Utiliser un équipement de protection oculaire testés et approuvés conformément aux normes gouvernementales appropriées telles que la norme « EN 166 » (UE).
Autre Protection	Porter des vêtements adaptés pour éviter toute possibilité de contact avec la peau. EEP suggéré : Combinaisons intégrales résistantes au feu, en coton ou équivalent, avec des chaussures de sécurité conductrices de l'électricité ou des sangles de mise à la terre. La précaution est nécessaire pour éviter tout contact avec des appareils électriques non protégés lors de l'utilisation de chaussures de sécurité conductrices ou de sangles de mise à la terre. Les vêtements de protection devraient être sélectionnés en fonction de la tâche à accomplir et des risques associés et devraient être approuvés par un spécialiste avant de manipuler ce produit.
Mesures d'Hygiène	Observer les normes d'hygiène courantes. Conserver le récipient bien fermé. Ne pas manger, boire ou fumer lors de l'utilisation de ce produit. Retirer immédiatement les vêtements contaminés et les laver avant de les porter à nouveau. Se laver les mains et / ou le visage avant les pauses et à la fin de travail. Après le travail, se laver la peau et appliquer de la crème pour la peau.
Conditions de Traitement	S'assurer que les systèmes de rinçage des yeux et les douches d'urgence sont situés à proximité de l'espace de travail.

RUBRIQUE 9: PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES

9.1 Informations Générales

Aspect	Solide. Poudre atomisée avec des aiguilles ou particules sphériques ou irrégulières.
Couleur	Gris
Odeur	Inodore.
Seuil Olfactif - Inférieur	Aucune information disponible.
Seuil Olfactif - Plus Haut	Aucune information disponible.
pH-Valeur, Solution Concentrée	Aucune information disponible.
pH-Valeur, Solution Dilué	Aucune information disponible.
Point de Fusion/Point de Congélation	660 °C
Point Initial d'Ébullition et Intervalle d'Ébullition	2467 °C

Point d'Éclair	Aucune information disponible.
Taux d'Évaporation	Aucune information disponible.
Inflammabilité (solide, gaz)	Aucune information disponible.
Limite d'Inflammabilité - Inférieur(%)	Aucune information disponible.
Limite d'Inflammabilité - Plus Haut(%)	Aucune information disponible.
Pression de Vapeur	Aucune information disponible.
Densité de Vapeur (air=1)	Aucune information disponible.
Densité Relative	2,7 g/cm ³ à 20 °C.
Masse Volumique	Aucune information disponible.
Solubilité(s)	Aucune information disponible.
Température de Décomposition	Aucune information disponible.
Coefficient de Partage n-Octanol/Eau	Aucune information disponible.
Température d'Auto-Inflammabilité (°C)	*Température d'allumage minimale* (TAM) >1000.
Viscosité	Aucune information disponible.
Propriétés Explosives	<p>La fine poudre d'aluminium peut être explosive en cas de dispersion sous la forme d'un nuage de poussière dans l'air et en présence d'une source d'inflammation. Réagira exothermiquement en cas de mélange avec une substance fortement oxydante et si enflammé.</p> <p>Energie Minimale d'Inflammation (étincelle électrostatique): 500 - 1000 mJ. Énergie minimale d'inflammation (étincelle mécanique) : 30 - 40 mJ. Température Minimale d'Inflammation : >1000°C. Température d'inflammation en couche : >400°C. Concentration explosive minime : 70 g/m³. La limite en oxygène pour la combustion : 10 %. Pmax : 6,4 bar. Kmax : 46 bar·m·s⁻¹. ème classe : 1.</p>
Propriétés Comburantes	Aucune information disponible.

9.2 Autres Informations

Poids Moléculaire	Aucune information disponible.
Composé Organique Volatile	Aucune information disponible.
Autres Informations	* Ces données sont à titre indicatif et varient en fonction de la chimie et de la distribution de taille des particules. Il s'agit de valeurs typiques qui ne constituent pas une spécification. Concentration limite en oxygène* (% par volume) : 10.

RUBRIQUE 10: STABILITÉ ET RÉACTIVITÉ

10.1 Réactivité

Réactivité	Réagira exothermiquement en cas de mélange avec une substance fortement oxydante et si enflammé. Produit stable dans les conditions de stockage et de manipulation recommandées.
-------------------	--

10.2 Stabilité Chimique

Stabilité	Produit stable dans les conditions de stockage et de manipulation recommandées.
------------------	---

10.3 Possibilité de Réactions Dangereuses

Réactions Dangereuses	Réagira exothermiquement en cas de mélange avec une substance fortement oxydante et si enflammé. Tout contact avec de l'eau entrainera la formation de gaz inflammables (dihydrogène).
Polymérisation Dangereuse	Ne va pas polymériser
Polymérisation Description	Pas applicable.

10.4 Conditions à Éviter

Conditions à Éviter	Hautes températures, conditions humides, contact avec l'eau, contact avec des substances oxydantes et sources d'inflammation.
----------------------------	---

10.5 Matières Incompatibles

Matières Incompatibles	<p>Acides et bases : Réagit en produisant un gaz de dihydrogène inflammable et explosif. Le taux de génération de ce gaz est grandement accru pour les particules fines (poussières, etc.).</p> <p>Oxydants forts : Réaction violente avec génération d'une chaleur considérable. Peut réagir de façon explosive avec les nitrates (nitrate d'ammonium, engrais azotés, etc.) si chauffé ou fondu.</p> <p>Composés halogénés : De nombreux hydrocarbures halogénés, y compris les agents d'extinction halogénés, peuvent réagir violemment avec l'aluminium en poudre ou fondu.</p> <p>Oxydes de fer (rouille) et autres (oxydes de cuivre et de plomb, etc.) : Une violente réaction thermique générant une chaleur considérable peut se produire.</p> <p>Les réactions avec de fines poudres et poussières d'aluminium peuvent prendre feu même avec très faibles sources d'inflammation. Poudre de fer et eau : Réaction explosive formant du gaz dihydrogène si chauffé au-delà de 800°C.</p>
-------------------------------	---

10.6 Produits de Décomposition Dangereux

Produits de Décomposition Dangereux	La décomposition thermique ou la combustion peut libérer des gaz dangereux/inflammables.
--	--

RUBRIQUE 11: INFORMATIONS TOXICOLOGIQUES

11.1 Informations sur les Effets Toxicologiques

Informations sur les Effets Toxicologiques	La poussière de silice semble avoir peu d'effets nocifs sur les poumons et ne semble pas engendrer de maladies organiques ou effets toxiques importants tant que l'exposition reste raisonnablement limitée. L'inhalation des fumées métalliques peut causer la fièvre des fondeurs. Une surexposition chronique peut engendrer des maladies respiratoires.
Toxicité Aiguë (Oral LD50)	Silicium (7440-21-3) Oral LD50 Rat.: 3160 mg/kg.
Toxicité Aiguë (Dermique LD50)	Aucune information disponible.
Toxicité Aiguë (Inhalation LD50)	Aucune information disponible.
Lésions Oculaires Graves/Irritation Oculaire	La poussière peut provoquer une irritation mécanique.
Corrosion Cutanée/Irritation Cutanée	Aucune information disponible.
Sensibilisation Respiratoire	Aucune information disponible.
Sensibilisation Cutanée	Aucune information disponible.
Mutagénicité Sur Les Cellules Germinales	Aucune information disponible.
Cancérogénicité	Absence de données relatives à la cancérogénicité de ce produit.
Toxicité Spécifique pour Certains Irganes Cibles – Exposition Unique	Aucune information disponible.
Toxicité Spécifique pour Certains Irganes Cibles - Exposition Répétée	Aucune information disponible.
Inhalation	Peut provoquer une irritation des voies respiratoires supérieures. Affections de la santé aggravées par l'exposition : Asthme, maladies pulmonaires chroniques.

Ingestion	Peut provoquer une irritation du tractus gastro-intestinal.
Contact Cutané	Peut provoquer une irritation mécanique ou une réaction allergique cutanée.
Contact Oculaire	La poussière peut provoquer une irritation mécanique.
Gestion des Déchets	Lors de la manipulation des déchets, il convient de prendre en considération les précautions de sécurité applicables à la manipulation du produit. Les déchets doivent être éliminés par l'intermédiaire d'un opérateur autorisé ou peuvent être envoyés dans une installation de recyclage des métaux capable de gérer les amendes. Les emballages contaminés doivent être éliminés conformément aux directives des autorités locales.
Voies de Pénétration	Aucune information disponible.
Organes Cibles	Peau. Système respiratoire, poumons.
Danger par Aspiration	Aucune information disponible.
Reproductive Toxicity	Aucune information disponible.

RUBRIQUE 12: INFORMATIONS ÉCOLOGIQUES

12.1 Toxicité

Toxicité Aiguë - Poisson	Aucune information disponible.
Toxicité Aiguë - Invertébrés Aquatiques	Aucune information disponible.
Toxicité Aiguë - Plantes Aquatiques	Aucune information disponible.
Toxicité Aiguë - Micro-organisme	Aucune information disponible.
Toxicité Chronique - Poisson	Aucune information disponible.
Toxicité Chronique - Invertébrés Aquatiques	Aucune information disponible.
Toxicité Chronique - Plantes Aquatiques	Aucune information disponible.
Toxicité Chronique - Micro-organisme	Aucune information disponible.
Écotoxicité	Pas d'informations écologiques sur le produit fini.
Eco Toxicologiques Informations	Non classé comme dangereux pour l'environnement selon les critères du règlement (CE) n ° 1272/2008.

12.2 Persistance et Dégradabilité

Dégradabilité	Se changera en oxyde d'aluminium (alumine) en cas de contact prolongé avec de l'eau. Ce produit n'est pas biodégradable.
Demande Biologique en Oxygène	Aucune information disponible.
Demande Chimique en Oxygène	Aucune information disponible.

12.3 Potentiel de Bioaccumulation

Potentiel de Bioaccumulation	Pas de bio-accumulation.
Facteur Bioaccumulation	Aucune information disponible.
Coefficient de Partage n-Octanol/Eau	Aucune information disponible.

12.4 Mobilité

Mobilité	Aucune information disponible.
-----------------	--------------------------------

12.5 Résultats des Évaluations PBT et vPvB

Résultats des Évaluations PBT et vPvB	Aucune information disponible.
--	--------------------------------

12.6 Autres Effets Néfastes

Autres Effets Néfastes	Réagit avec l'eau.
-------------------------------	--------------------

RUBRIQUE 13: CONSIDÉRATIONS RELATIVES À L'ÉLIMINATION

Gestion des Déchets	Lors de la manipulation des déchets, il convient de prendre en considération les précautions
----------------------------	--

de sécurité applicables à la manipulation du produit. Les déchets doivent être éliminés par l'intermédiaire d'un opérateur autorisé ou peuvent être envoyés dans une installation de recyclage des métaux capable de gérer les amendes. Les emballages contaminés doivent être éliminés conformément aux directives des autorités locales.

13.1 Méthodes de Traitement des Déchets

Méthodes d'Élimination Éliminer les déchets et résidus conformément aux exigences des autorités locales et conformément à toutes les réglementations locales, nationales et internationales.

RUBRIQUE 14: INFORMATIONS RELATIVES AU TRANSPORT

14.1 Numéro ONU

Numéro ONU (ADR) Pas applicable.
Numéro ONU (IMDG) Pas applicable.
Numéro ONU (IATA) Pas applicable.

14.2 Nom d'Expédition des Nations Unies

ADR Nom d'Expédition Pas applicable.
IMDG Nom d'Expédition Pas applicable.
IATA Nom d'Expédition Pas applicable.

14.3 Classe(s) de Danger pour le Transport

ADR Classe Pas applicable.
IMDG Classe Pas applicable.
IATA Classe Pas applicable.

Étiquettes de Transport Pas applicable.

14.4 Groupe d'Emballage

ADR/RID/ADN Groupe d'Emballage Pas applicable.
IMDG Groupe d'Emballage Pas applicable.
IATA Groupe d'Emballage Pas applicable.

14.5 Dangers pour L'environnement

ADR Non
IMDG Non
IATA Non

14.6 Précautions Particulières à Prendre par L'utilisateur

EMS Pas applicable.
Code d'Action Urgente Pas applicable.
Numéro d'Identification du Danger (ADR) Pas applicable.
Code de Restriction du Tunnel Pas applicable.

14.7 Transport en Vrac Conformément à l'annexe II de la Convention Marpol106 et au Recueil IBC

Pas applicable.

RUBRIQUE 15: INFORMATIONS RELATIVES À LA RÉGLEMENTATION

15.1 Réglementations/Législation Particulières à la Substance ou au Mélange en Matière de Sécurité, de Santé et d'Environnement

Législation Européenne Réglementation (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 sur la classification, l'étiquetage et l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et rejetant les Directives 67/548/EEC et 199/45/EC, et modifiant la Réglementation (CE) n° 1907/2006 avec des modifications. Le format de la Fiche de données de sécurité du système international harmonisé des Nations Unies (Annexe IV) est appliqué en tant que l'Annexe II de REACH n°453/2010 du 20 mai 2010 modifiant la réglementation (CE) n°1907/2006.

Code de Pratique Approuvé Note sur la directive concernant les limites d'exposition sur le lieu de travail EH40/2005.

Évaluation de la Sécurité Chimique Aucune évaluation sur la sécurité chimique n'a été réalisée.

Catégorie de danger : 1

RUBRIQUE 16: AUTRES INFORMATIONS

Informations Générales	La fiche de données de sécurité est conforme à la Règlementation Reach (CE) n° 453/2010.
Commentaires de Révision	Il s'agit de la première édition.
Date de Révision	13/11/2017
Révision	1
Fiche de Données de Sécurité Statut	A approuvé.

Mentions de Danger en Pleine

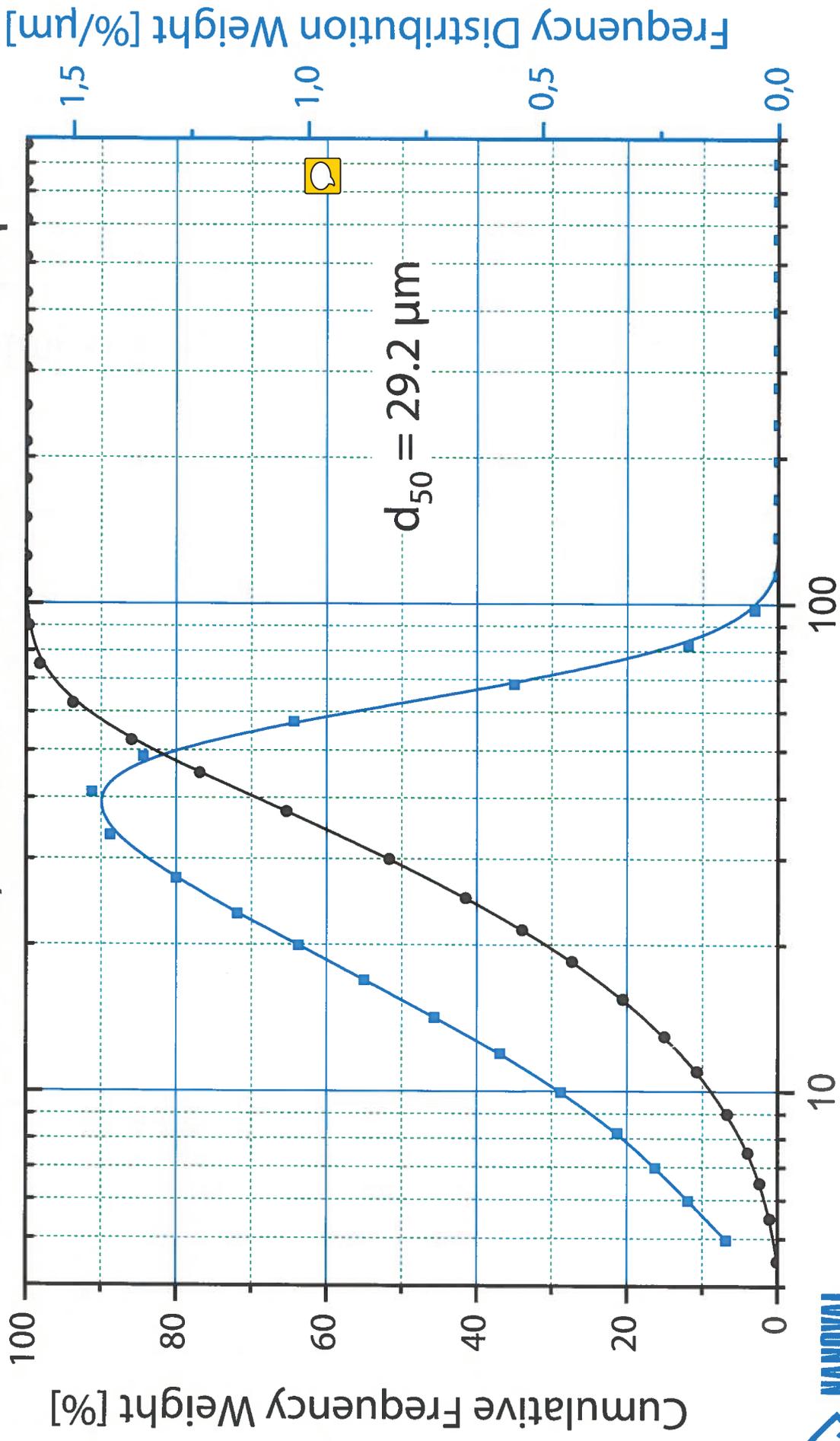
H228	Matière solide inflammable.
H261	Dégage au contact de l'eau des gaz inflammables.

Avertissement

Ces informations concernent uniquement le document spécifiquement désigné et peuvent ne pas être valides pour des documents utilisés en combinaison avec d'autres documents ou dans tout procédé. Ces informations sont, à la connaissance de la société, justes et fiables à la date indiquée. Cependant, aucune garantie ou déclaration n'est donnée quant à leur justesse, leur fiabilité ou leur exhaustivité. Il est de la responsabilité de l'utilisateur de vérifier la convenance de ces informations à son propre usage particulier.

Particle Size Distribution

Al6061+Zr2.5, Batch AT/056/BM +5/-65 μm



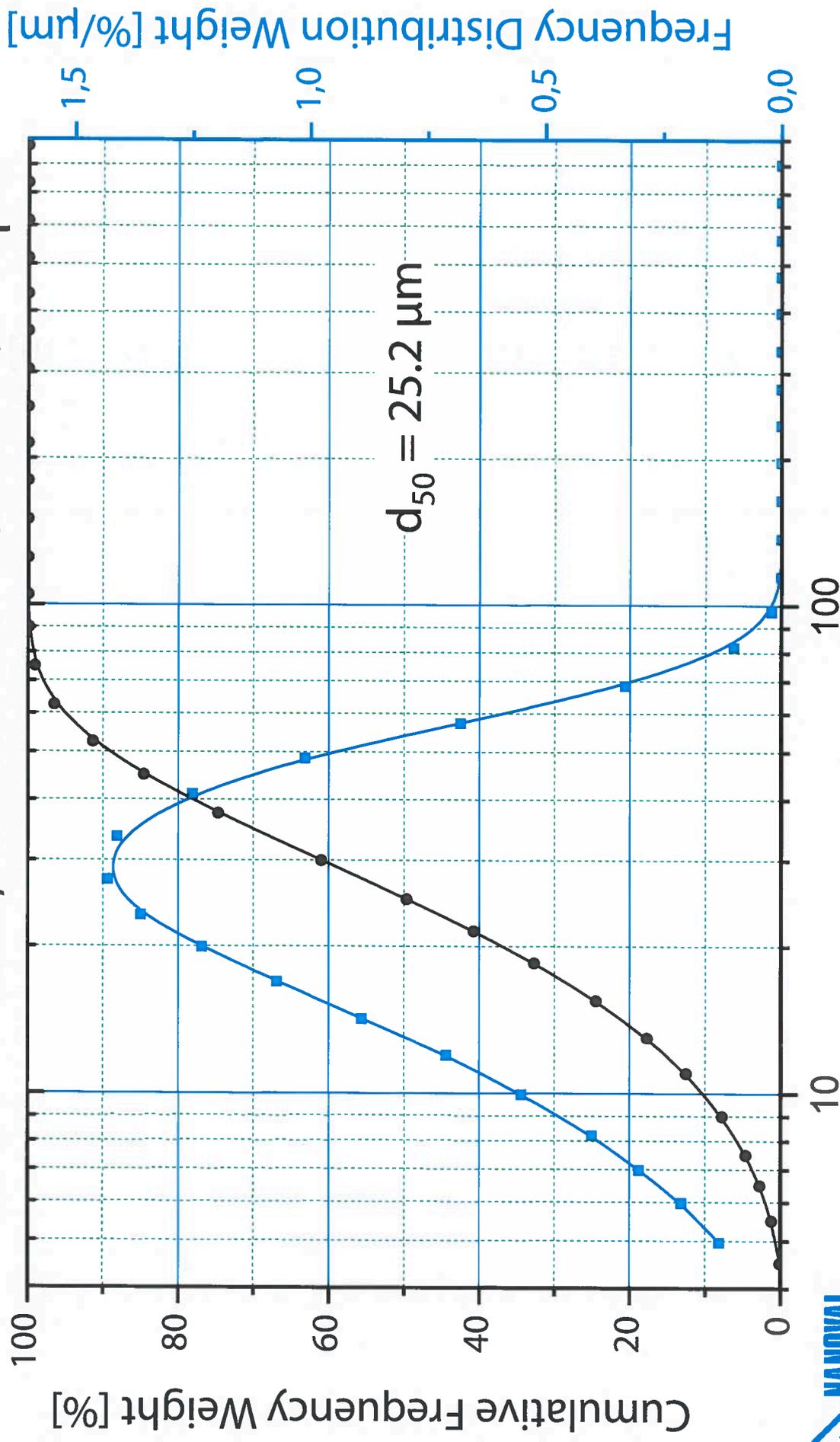
MANOVAL

Kienhorststrasse 61-65
D-13403 Berlin
Tel.: +49-30-3229022-0

Particle Size [μm]

Particle Size Distribution

Al6061+Zr2.5, Batch AT/057/BM +5/-65 μm



NANOVAL

Kienhorststrasse 61-65
D-13403 Berlin
Tel.: +49-30-3229022-0

Particle Size [μm]

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

NNT: 2022LYSEM004

Mohamed Nour AZZOUAGAH

Characterization of emissions generated during metal additive manufacturing

Specialty: Process engineering

Keywords: Additive manufacturing, workstations, metrology instruments, exposure, aerosols, metal powder.

Abstract

Additive manufacturing processes are increasingly present in industry. While the large public has been familiar with 3D printers for about ten years, the scientific world has been working with them for nearly thirty years. Over the last few decades, the appearance of new technologies has allowed them to expand into the industrial world. This development raises many questions about current issues, such as those related to the processes' performance, their energy and environmental impact or the correct use by developers, especially in terms of preventive control of health risks. These issues are particularly important for metal additive manufacturing processes that enable the production of metal alloy parts, given the high expectations of the medical, aerospace and automotive sectors, as well as the inherent risks to the handling of these metallic powders (toxicity by inhalation and explosive atmosphere, etc).

The present study is conducted as part of a thesis funded by the National Institute for Research and Safety (INRS). It aims to characterize particulate emissions generated by a metal additive manufacturing process known as " L-PBF" (Laser-Powder Bed Fusion), during the several phases of the manufacturing process (e.g. powder sieving, powder loading, manufacturing, unpacking and machine cleaning, etc.), and according to the different workplaces (machine source, near field and operator). To carry out a correct characterization of the exposure and the aerosol quantification generated in the manufacturing facility, real time and integrated metrology instruments were combined. We were also interested in the possible exposure during transitory phases, such as the cleaning and maintenance of the manufacturing facilities. Finally, we conducted a study on the impact of the metal powder reuse on the modification of the physicochemical, mechanical and toxicological properties.

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

NNT : 2022LYSEM004

Mohamed Nour AZZOUAGH

Caractérisation des émissions générées au cours de la fabrication additive métallique

Spécialité : Génie des procédés

Mots clés : Fabrication Additive, postes de travail, instruments de métrologie, exposition, aérosols, poudre métallique

Résumé

Les procédés de fabrication additive sont de plus en plus présents dans l'industrie. Leur apparition n'est pas nouvelle, puisque le monde scientifique s'y intéresse depuis près de trente ans. L'apparition relativement récente de nouvelles technologies ont permis leur essor au sein du monde industriel. Cet essor suscite de nombreuses interrogations à des problématiques très actuelles, comme celles liées aux performances des procédés, à leur impact énergétique et environnemental ou celle de leur bonne utilisation par les concepteurs, notamment au niveau de la maîtrise préventive des risques sanitaires. Ces questions sont particulièrement importantes pour les procédés de fabrication additive métallique qui permettent de réaliser des pièces en alliages métalliques, compte tenu des fortes attentes des secteurs médicaux, aéronautiques et automobiles, ainsi que des risques inhérents la manipulation de ces poudres métalliques (toxicité par inhalation et atmosphère explosif, etc).

La présente étude est réalisée dans le cadre d'un travail de thèse financé par l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS). Elle vise à caractériser les émissions particulières générées par un procédé de fabrication additive métallique dit "L-PBF" (Laser-Powder Bed Fusion), lors des différentes phases du processus de fabrication (tamisage et chargement de la poudre, fabrication, déballage et nettoyage de la machine, etc.), et par rapport aux différents postes de travail (source de la machine, champ proche et opérateur). Pour mener une bonne caractérisation de l'exposition des aérosols générés dans le local de fabrication, des instruments de métrologie en temps réel et différé ont été couplés. Nous nous sommes intéressés aussi à l'exposition éventuellement possible lors des phases annexes, tel que le nettoyage et la maintenance des locaux de fabrication. Enfin, nous avons mené une étude sur l'impact de la réutilisation de la poudre métallique sur le changement des propriétés physico-chimique, mécaniques et toxicologiques.