

→ A. Peltier, J.M. Elcabache,
N. Carabin,
Département Métrologie
des polluants,
Centre de l'INRS-Lorraine, Nancy

Solubilisation des métaux dans les fluides d'usinage

Étude dans des entreprises françaises

SOLUBILISATION OF METALS IN MACHINING FLUIDS STUDY IN FRENCH FIRMS

The analyses of metals dissolved in the emulsifiable or water-soluble machining fluids used for the cutting and grinding of metal parts in 17 French firms have shown that the concentrations of metals dissolved from ferrous alloys (steel, stainless steel, high speed steels) and non-ferrous alloys (cuprous, cast aluminium alloys) are low (from a few mg/l to several tens of mg/l) but cannot be ignored: for elements like Co, Ni and Cr, there are risks cutaneous or respiratory allergies. In particular, solubilised lead concentrations of about 100 mg/l were measured, although this element was only a minor component (2.6%) of the cuprous alloy being machined. Finally, it was observed that new nitrite-free fluids are enriched in nitrites by reduction of the nitrates contained in the dilution water. The frequent presence of amine borates and formaldehyde generators is also worthy of note. Almost half the 150 total ambient aerosol concentration measurements exceeded the limit value of 0.5 mg/m³ proposed by NIOSH in 1997. The limit values of exposure to soluble and insoluble metals present in workshop air during cutting operations were never exceeded. In contrast, the exposure limit value for cobalt proposed by ACGIH was exceeded during grinding of sintered carbides.

● machining fluids ● metal work-shops ● dissolution ● aerosol ● sampling ● measurement

Des analyses des métaux solubilisés dans les fluides d'usinage émulsionnables ou solubles dans l'eau, mis en œuvre dans les ateliers d'usinage par coupe et de rectification de 17 entreprises françaises, ont montré que les concentrations en métaux solubilisés provenant des alliages ferreux (acier ordinaire, inox, aciers rapides) et non ferreux (cuivreux, fonte d'aluminium) sont faibles (de quelques mg/l à quelques dizaines de mg/l) mais non négligeables : pour des éléments comme Co, Ni et Cr, les risques d'allergies de contact ou respiratoires sont présents. On a notamment mesuré des concentrations de l'ordre de 100 mg/l en plomb solubilisé, bien que cet élément soit un composant mineur de l'alliage cuivreux usiné (2,6 %). Enfin, l'étude a permis de vérifier que les fluides neufs sans nitrites à l'origine, s'enrichissent en nitrites par réduction des nitrates contenus dans l'eau de dilution. La présence fréquente de borates d'amines et de générateurs de formol est à signaler. Près de la moitié des 150 mesures de la concentration ambiante en aérosol total dépassent la valeur limite de 0,5 mg/m³, proposée par le NIOSH en 1997. Les valeurs limites d'exposition des métaux solubles et insolubles présents dans l'air des ateliers d'usinage par coupe ne sont jamais dépassées. En revanche, on note des dépassements de la valeur limite d'exposition proposée par l'ACGIH pour le cobalt, lors de la rectification des carbures frittés.

● fluide d'usinage ● métal ● solubilisation ● aérosol ● prélèvement ● mesure

L'usinage des métaux, jadis effectué « à sec », est actuellement réalisé « à l'humide », avec des fluides d'usinage que l'on peut classer en quatre catégories :

- les huiles insolubles ou entières, qui sont des huiles minérales d'origine pétrolière, sans eau ajoutée,
- les fluides solubles constitués d'huiles minérales émulsifiées dans l'eau,
- les fluides synthétiques ou solutions vraies, à base de produits de synthèses solubles dans l'eau et ne contenant aucune huile d'origine pétrolière,
- les fluides de coupe semi-synthétiques, sous forme de micro-émulsions ne contenant que de faibles quantités d'huiles minérales.

Les aérosols émis aux postes de travail où on les utilise sont à l'origine d'atteintes à la santé liées à la présence de micro-organismes, d'allergisants cutanés et pulmonaires, voire de substances cancérigènes qui ont pu être les facteurs déclen-

chant des cas de cancers, décrits dans l'ouvrage « Criteria for a recommended standard-occupational exposure to MWFs » publié par le NIOSH ⁽¹⁾ en 1998 [1].

Parmi les agents sensibilisants cutanés ou pulmonaires, le rôle des métaux usinés solubilisés dans les fluides aqueux a été évoqué. Un cas exemplaire est celui du cobalt provenant des alliages de métaux durs (frittage de carbure de tungstène avec comme liant le cobalt), dont la concentration peut dépasser 500 mg par litre dans un fluide utilisé depuis six mois [2 à 8]. Mais il n'existe pas de données concernant les métaux solubilisés dans les fluides de coupe aqueux lors de l'usinage des aciers ordinaires ou spéciaux, des alliages cuivreux, de l'aluminium...

(1) NIOSH : National Institute for occupational safety and health, Cincinnati (Etats-Unis).

Une meilleure connaissance qualitative des métaux solubilisés dans les bains d'usinage ayant été jugée souhaitable, une étude de terrain a été réalisée par l'équipe du laboratoire de Chimie analytique minérale de l'INRS, en collaboration avec les services Prévention des Caisses régionales d'assurance maladie (CRAM).

Le présent document rassemble les résultats détaillés des investigations menées dans 17 entreprises françaises.

1. Enquête de l'INRS - Modalités [9]

Choix des entreprises ayant donné lieu à des investigations

Des mesures ont été effectuées de juillet 1997 à juillet 1999 dans les ateliers d'usinage de 17 entreprises françaises ayant accepté de collaborer à l'étude de l'INRS. Les effectifs de ces entreprises sont compris entre 10 et 800 salariés.

L'usinage consistait en travaux de coupe et/ou de rectification. Les ateliers sont ainsi répartis :

■ Travaux de rectification :

- sur carbures frittés : 5 ateliers,
- sur acier inox : 3 ateliers.

■ Usinage par coupe :

- sur acier ordinaire ou inox : 7 ateliers,
- sur acier à coupe rapide : 3 ateliers,
- sur alliage cuivreux au plomb : 1 atelier,
- sur fonte d'aluminium : 1 atelier.

Références réglementaires

Il n'existe en France aucune réglementation ou recommandation spécifique concernant les activités d'usinage mettant en œuvre des fluides d'usinage aqueux.

Aux États-Unis, le NIOSH recommande depuis 1998 une valeur limite d'exposition de 0,5 mg/m³ pour l'aérosol total émis à un poste d'usinage utilisant des huiles entières et/ou solubles [1] et préconise la méthode NIOSH 0500 pour mesurer la concentration atmosphérique en cet aérosol constitué de particules solides et de gouttelettes d'huile [10].

En Allemagne, la recommandation TRGS 611 [11] fixe à 10 mg/litre la concentration en nitrates à ne pas dépasser

ser dans un fluide d'usinage aqueux, pour éviter le risque de formation de *N*-nitrosamines suspectées d'être cancérogènes.

Les valeurs limites d'exposition françaises (VME indicatives) et américaines (TLV) des métaux rencontrés dans l'air des ateliers restent les seuils de référence dans les activités de coupe et de rectification.

Le *tableau 1* rassemble les valeurs limites d'exposition des métaux rencontrés dans l'air des ateliers visités au cours de l'enquête de l'INRS.

Nature des investigations - Matériel et méthode

Prélèvements d'atmosphère à poste fixe de longue durée

■ Prélèvement de la fraction totale de l'aérosol sur filtre Nucléopore à 2 l/min en cassette ouverte, pour l'examen en microscopie électronique en vue d'évaluer la taille des particules solides et leur composition élémentaire (analyse qualitative par microanalyse X).

■ Prélèvements sur filtre PVC taré à 2 l/min en cassette fermée, pour détec-

TABLEAU I

VALEURS LIMITES D'EXPOSITION FRANÇAISES (VME INDICATIVES) ET AMÉRICAINES (TLV) DES MÉTAUX RENCONTRÉS DANS L'AIR DES ATELIERS (mg/m³)
- FRENCH (INDICATIVE VME - TIME-WEIGHTED AVERAGE) AND AMERICAN (TLV) EXPOSURE LIMIT VALUES FOR THE METALS ENCOUNTERED IN THE AIR OF THE WORKSHOPS STUDIED (mg/m³)

SUBSTANCE	ACGIH	VME	VLE
Fer, sels solubles	1	-	-
Fer (trioxyde de di-), fumées	5	5	-
Fer (oxyde rouge)	-	10	-
Manganèse et composés inorganiques	0,2	1	-
Cuivre (poussières)	1	1	-
Nickel (métal)	1	1	-
Ni (composés solubles)	0,1 A ₄ (1)	0,1 C ₃ (2)	-
Mo et composés	5 solubles	5 solubles 10 insolubles	10 solubles
B → B ₂ O ₃	10	1 (0 H ₂ O)	-
B → tétraborate de Na	1 (0 H ₂ O) 5 (10 H ₂ O) 1 (5 HO)	5 (10 H ₂ O) 1 (5 H ₂ O)	1 (0 H ₂ O) 5 (10 H ₂ O)
Be* et composés	0,002	0,002	-
Ba soluble	0,5	0,5	-
Ba insoluble	10	10	-
Al (métal et trioxyde de di-)	10	10	-
Al (sels solubles en Al)	2	2	-
Mg (oxyde)	10	10	-
Zn chlorure (fumées)	1	1	-
Zn oxyde (fumées)	5	5	-
Ca hydroxyde	5	5	-
Ca carbonate	10	10	-
Plomb	0,05	0,15	-
Cr métal	0,5	0,5	-
Cr VI soluble	0,05	0,05	-
Cr VI insoluble	0,01	-	-
Co métal et composés	0,02	-	-
V poussières fumées	0,05	0,05	-
W composés insolubles	5 ou 10 (s)*	-	-
W composés solubles	1 ou 3 (s)*	-	-
Si (silicium)	10	10	-
Si (amorphes)	10	-	-
Ta et oxydes	5	5	-
Ti (dioxyde)	10	10	-

(* valeur plafond pour une exposition de courte durée.

(1) A₄ : non cancérogène chez l'homme, par manque de données (États-Unis).

(2) C₃ : Suspecté d'être cancérogène chez l'homme (France).

miner la concentration pondérale en aérosol total (méthode NIOSH 0500) [10] et doser ensuite les éléments métalliques solubles et insolubles par spectrométrie d'émission à plasma.

■ Prélèvements de la fraction inhalable de l'aérosol sur filtre fibre de quartz en cassette fermée à 1 l/min, pour doser les métaux solubles et insolubles par spectrométrie d'émission à plasma.

Prélèvements d'atmosphère individuels de longue durée

■ Prélèvements individuels au niveau des voies respiratoires des salariés sur filtre en fibre de quartz à 1 l/min pendant les périodes travaillées, pour doser les éléments solubles et insolubles par spectrométrie d'émission à plasma.

Durant l'étude, près de 400 prélèvements d'atmosphère à poste fixe et individuels ont été effectués. La concentration pondérale en aérosol total de fluides émis aux postes de travail a été déterminée sur 150 d'entre eux.

Prélèvements d'échantillons : copeaux d'usinages, boues, fluides neufs et usagés

■ **Copeaux d'usinage et boues** : ils ont servi à identifier la composition des alliages travaillés. Les analyses qualitatives et quantitatives ont été effectuées par spectrométrie d'émission à plasma ICP (spectromètre Thermo Optek IRIS/AP® à visée axiale).

■ **Fluides d'usinage** : huiles entières et/ou fluides aqueux neufs (non dilués) et usagés.

Durant l'étude, 20 fluides émulsionnables, 5 fluides solubles et 5 huiles entières ont été prélevés. Ces dernières ont été prélevées à titre indicatif.

Pour les fluides aqueux usagés, on a relevé le jour du prélèvement :

- la dilution (pour cent en volume),
- le pH,
- l'âge du bain d'usinage,
- une copie de la fiche de données de sécurité fournie par les fabricants.

Systématiquement, sur les fluides neufs non dilués, on a :

- effectué une analyse complète par spectrométrie infrarouge donnant la composition organique ;
- recherché les générateurs de formol ou le formol libre (test à la bandelette Merck

et analyse quantitative par chromatographie liquide haute pression HPLC) ;

- recherché la présence d'ions nitrite et nitrate : test à la bandelette Merck et analyse quantitative par chromatographie ionique ;

- après dilution à la concentration d'usage, ils ont été soumis à une ultracentrifugation à 50 000 tours/min durant 4 heures suivie du dosage des éléments solubles présents dans les phases aqueuse et huileuse séparées (essai témoin).

Sur les fluides usagés, une détermination systématique des ions nitrite et nitrate a été effectuée avec mesure précise du pH. Après ultracentrifugation à 50 000 t/min durant 4 h, la phase solide a été décantée. La phase liquide réémulsionnée a donné lieu à l'analyse des métaux solubles totaux par spectrométrie d'émission à plasma. Une nouvelle centrifugation à 50 000 t/min durant 4 h a été effectuée. Les métaux solubles dans les phases aqueuses et huileuses séparées ont été dosés par la même technique.

Justification du choix des méthodes d'analyse retenues

■ **Mesure de la concentration pondérale** : la méthode appliquée est celle préconisée par le NIOSH en 1998 [10].

■ **Évaluation de la granulométrie des particules solides dans l'aérosol** : une appréciation de la taille des particules a été obtenue par observation en microscopie électronique à balayage.

■ **Analyse de la fraction « soluble » des aérosols prélevés** : il s'agit de la fraction soluble dans l'eau après ajout de 10 ml d'eau désionisée dans la cassette de prélèvement, agitation mécanique durant 1 heure, filtration et analyse des métaux dans le filtrat. La fraction insoluble de l'aérosol est analysée dans la cassette de prélèvement après minéralisation dans un mélange d'acides nitrique et fluorhydrique et traitement aux ultrasons.

■ **Analyse sur fluides d'usinage usagés** : la séparation des métaux solubles et insolubles dans la phase aqueuse des fluides usagés (solubles et émulsionnables) étant impossible par filtration du fait de leur trop grande viscosité, et afin de ne pas altérer ces fluides, une technique de séparation par centrifugation à grande vitesse a été retenue. La technique a été optimisée sur une ultracentrifugeuse analytique réfrigérée

Kontron®. Tous les échantillons ont été centrifugés 4 h à 50 000 t/min. Les métaux ont été dosés autant que possible sur les phases aqueuses et huileuses séparées. Il a été admis d'appeler « métaux solubilisés » les éléments analysés dans ces deux phases.

Ce mode de séparation n'exclut pas la présence possible de particules ultrafines (inférieures à 0,5 micromètre) en suspension dans la phase liquide : il n'a pas été possible de le vérifier, faute de moyen technique adapté (par exemple la technique Coulter, dont nous disposons, ne permet pas de détecter les particules de diamètre inférieur à 0,5 µm).

2. Ateliers de rectification de carbures frittés

Résultats

Lors de la sélection des ateliers d'usage par coupe ou par rectification, cinq ateliers de rectification de pièces en carbure fritté ont été retenus. On a pu constater que les préconisations proposées en 1986 par Mosher et coll. [5] sont respectées dans trois d'entre eux, à savoir :

- la concentration en fluides dans les bains d'usinage est comprise entre 1 et 3 % (alors qu'elle était comprise entre 5 et 7 % dans les années 1990),
- la durée de vie des bains est de 1 à 8 semaines (au lieu de 6 mois à une année dans les années 1990).

Un atelier a adopté une pratique intermédiaire, en utilisant une émulsion contenant 5 % de fluide que l'on a remplacé tous les deux mois. Le cinquième atelier met en œuvre un fluide synthétique « ne dissolvant pas le cobalt » dans tous ses bains d'usinage, qui sont décantés et filtrés tous les 6 mois. Pendant ce délai, tous les mois, des contrôles chimiques et microbiologiques sont effectués : les concentrations, en cobalt solubilisé notamment, ne doivent pas dépasser 5 mg/l.

TABLEAU II

**RÉSULTATS DES ANALYSES SUR FLUIDES D'USINAGE ET PRÉLÈVEMENTS D'ATMOSPHÈRE
PROVENANT D'ATELIERS DE RECTIFICATION DE CARBURES FRITTÉS**
- RESULTS OF THE ANALYSES OF THE MACHINING FLUIDS AND ATMOSPHERIC SAMPLES: GRINDING OF SINTERED CARBIDE PARTS

ENTREPRISE	TYPE DE FLUIDE	PH	BORATE D'AMINE	FORMOL	NITRATE ET/ OU NITRITE (mg/l)	Co ET W SOLUBILISÉS (mg/l)	AÉROSOL TOTAL (mg/m ³)	W SOLUBLE ET INSOLUBLE (mg/m ³)	Co SOLUBLE Co INSOLUBLE (mg/m ³)	Co TOTAL < / > TLV (mg/m ³)
MD ₁	1 émulsion à 5 % âge : 6 à 8 semaines	9,2	⊕	⊕	30 NO ₂ ⁻ (B.u.) 6,5 NO ₂ ⁻ (B.u.)	Co : 500 W : 3 000	1,0 à 1,2 (10/10 > TLV*)	7 mesures 0,02 < W < 1,02	7 mesures 0,004 < Co sol. < 0,051 0,002 < Co insol. < 0,048	7 mesures 0,006 < Co < 0,099 (5/7 > TLV*)
MD ₂	1 émulsion à 1 % âge : 1 à 2 semaines	9,4	⊕	⊖	⊖ (B.n. et B.u.)	26 < Co < 38 95 < W < 133	< 0,1 (10/10 < TLV*)	10 mesures W < 0,001	7 mesures Co sol. < 0,001 Co insol. < 0,001	10 mesures Co < 0,001 (10/10 < TLV*)
MD ₃	1 solution à 3 % âge : 8 semaines	9,5	⊕	⊖	⊖ (B.n. et B.u.)	Co : 300 W : 700	0,23 à 1,52 (6/9 > TLV*)	9 mesures 0,037 < W < 0,532	9 mesures 0,003 < Co sol. < 0,053 0,008 < Co insol. < 0,02	9 mesures 0,011 < Co < 0,073 (5/9 > TLV*)
MD ₄	1 solution à 2-3 % âge : 1 semaine	9,5	⊖	⊖	⊖ (B.n. et B.u.)	Co : 110 W : 110	< 0,2 (5/5 < TLV*)	10 mesures W < 0,05	10 mesures Co sol. < 0,001 Co insol. < 0,005	10 mesures Co < 0,005 (10/10 < TLV*)
MD ₅	1 solution à 5 % âge : 6 mois	9,2	⊖	⊖	⊖ (B.n.) 5,5 NO ₂ ⁻ (B.u.)	Co < 3 W > 800	0,1 à 0,5 (3/8 ≥ TLV*)	2 mesures 0,007 < W < 0,113	20 mesures 0,001 < Co sol. < 0,005 0,001 < Co insol. < 0,016	20 mesures 0,002 < Co < 0,021 (2/20 ≥ TLV*)

⊕ ou ⊖ : présence ou absence de l'additif.

B.n. : bain neuf. B.u. : bain usagé.

(*) Nombre de mesures inférieures ou supérieures à la valeur TLV (ACGIH) par rapport au nombre total de mesures.

Le **tableau II** rassemble les résultats des investigations menées dans ces entreprises (mesures sur échantillons de bains en cours d'utilisation et prélèvements atmosphériques).

- Remarque 1

A titre indicatif, des analyses du cobalt éventuellement solubilisé dans des échantillons d'huiles entières utilisées depuis plusieurs mois, prélevés sur des machines en fonctionnement de l'entreprise MD2, ont été effectués. Ces échantillons ont été soumis à une centrifugation à 50 000 t/min durant 4 heures. La phase solide a été décantée et le cobalt solubilisé a été dosé par spectrométrie d'émission à plasma ICP dans l'huile surnageante après dilution dans du kerdane. Les concentrations mesurées sont regroupées dans le **tableau III**.

De toute évidence, le cobalt n'est quasiment pas soluble dans les huiles entières utilisées dans l'entreprise MD₂.

- Remarque 2

L'étude, au microscope électronique à balayage, de l'aspect des particules prélevées dans l'air des cinq ateliers visités montre que l'aérosol émis à ces postes de travail est très dispersé et très fin (particules de 1 à 3 µm).

Les **clichés** sélectionnés (*cf. annexe I*) donnent l'aspect type de cet aérosol dont la finesse des grains est un facteur qui joue en faveur d'une réaction facilitée avec les composants des fluides pour former des composés solubles.

TABLEAU III

RÉSULTATS DE MESURES DES CONCENTRATIONS EN COBALT (BAINS USAGÉS)
- RESULTS OF COBALT CONCENTRATION MEASUREMENTS (USED BATHS)

ÉCHANTILLON	Co (mg/l)
Huile neuve	< limite de détection
Huile usagée n° 1	0,4
Huile usagée n° 2	1,7
Huile usagée n° 3	0,7
Huile usagée n° 4	0,07
Huile usagée n° 5	0,03

Essais complémentaires en laboratoire

On ne peut que relever les fortes concentrations en tungstène solubilisé mesurées dans les fluides d'usinage aqueux. Quelques essais ont été entrepris pour mieux comprendre le phénomène de solubilisation des éléments Co et W en milieu aqueux, et à pH basique.

Des boues d'usinage ont été prélevées à un poste de rectification sur carbures frittés de l'entreprise MD₂. Lavées à l'eau, séchées, elles ont été analysées. Les pourcentages de Co et W mesurés sont respectivement de 7,7 % et 55,8 %.

Une analyse granulométrique au compteur Coulter a mis en évidence un diamètre médian de 5,65 µm (écart-type géométrique : 1,843) et 80 % des particules ont un diamètre aérodynamique inférieur à 10,19 µm.

Des échantillons de 500 mg de cette boue ont été mis en suspension dans 500 ml de 2 fluides A et B, utilisés à deux concentrations : 2 % et 5 %.

■ ■ **Fluide A** : Fluide synthétique prélevé dans l'entreprise MD₄.

■ ■ **Fluide B** : Fluide synthétique prélevé dans l'entreprise MD₅ « ne dissout pas le cobalt ».

Ces quatre suspensions ont été soumises à une agitation mécanique continue durant 17 jours.

Chaque jour, des prélèvements de 5 ml de ces suspensions ont été effectués sur lesquels on a analysé le cobalt et le tungstène solubilisé. Les *figures 1* et *2* donnent l'aspect des courbes résultant de cette étude cinétique de la dissolution des poussières d'usinage de carbure fritté. Les concentrations en Co et W solubilisés sont données en mg/l.

Étude de la solubilisation du cobalt (cf. fig. 1)

Fluide A à 2 et 5 %

Au jour J, l'analyse a montré que la solubilisation du cobalt est négligeable (pas de dissolution immédiate).

Au jour J + 1, la quantité de Co solubilisé est respectivement de 13,80 mg/l et 22,9 mg/l dans les préparations à 2 et 5 % du fluide A.

A la fin de l'expérience, à J + 17, les concentrations en cobalt solubilisé sont res-

Fig. 1. Boues d'usinage et solubilisation du cobalt dans les fluides aqueux : étude de la dissolution de Co en fonction du temps

- *Machining sludge and solubilisation of cobalt in the aqueous fluids: study of Co dissolution over time*

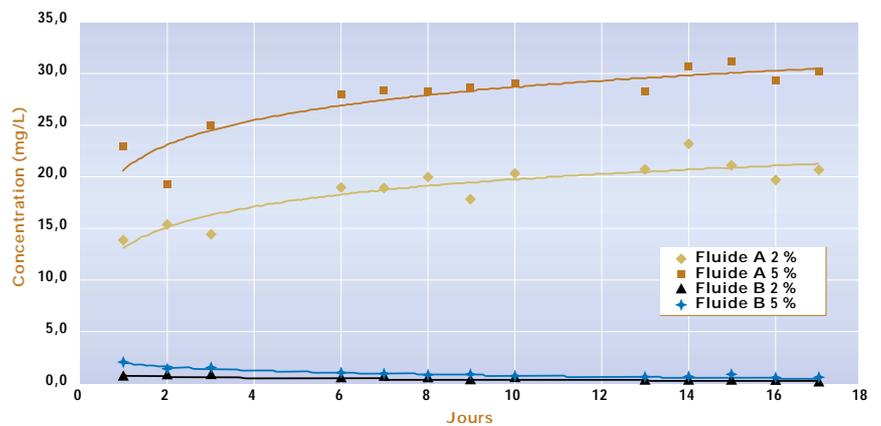
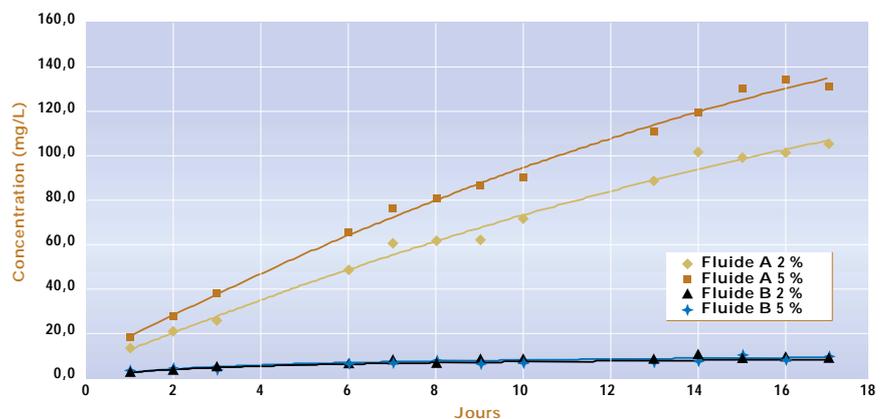


Fig. 2. Boues d'usinage et solubilisation du tungstène dans les fluides aqueux : étude de la dissolution de W en fonction du temps

- *Machining sludge and solubilisation of tungsten in the aqueous fluids: study of W dissolution over time*



pectivement de 20,8 mg/l et 30,4 mg/l dans les préparations à 2 et 5 % du fluide A.

Après une augmentation rapide, la solubilisation du cobalt tend vers une saturation (palier). Plus la concentration en fluide est élevée, plus la quantité de cobalt dissout est importante.

Fluide B à 2 et 5 %

Il y a peu de différence entre les résultats obtenus à 2 et 5 %.

Au jour J + 1 la quantité de Co solubilisé est respectivement de 0,43 mg/l et 0,90 mg/l dans les préparations à 2 et 5 % du fluide B.

A la fin de l'expérience, à J + 17, les concentrations en Co solubilisé sont du même ordre de grandeur : de 0,21 mg/l et 0,48 mg/l dans les préparations à 2 et 5 % du fluide B.

Au fil des temps, on relève une tendance à la diminution de la solubilisation.

Étude de la solubilisation du tungstène (fig. 2)

Fluide A à 2 et 5 %

Les analyses réalisées au jour J montrent qu'il n'y a pas de dissolution immédiate du tungstène.

Au jour J + 1, la quantité de W solubilisé est respectivement de 12,7 mg/l et

18 mg/l dans les préparations à 2 et 5 % du fluide A.

A la fin de l'expérience, à J + 17, les concentrations en tungstène solubilisé sont respectivement de 105,6 mg/l et 131,8 mg/l dans les préparations à 2 et 5 % du fluide A.

L'aspect des courbes montre que le phénomène de solubilisation du tungstène à pH 9 est continu et que plus la concentration en fluide est élevée, plus la quantité de tungstène dissout croît.

Fluide B à 2 et 5 %

Les courbes de la figure 2 sont superposables : la concentration en fluide B n'influe donc pas sur le phénomène de solubilisation du tungstène, qui s'avère être peu important : respectivement de 5,9 et 5,8 mg/l à J + 1, à 8,5 et 8,7 mg/l à J + 17 dans les préparations.

Composition organique des fluides utilisés dans les entreprises visitées

Les deux fluides neufs synthétiques A et B ne contiennent ni stabilisateurs de pH (borates d'amines), ni bactéricides (formol, nitrites ou nitrates ajoutés).

L'analyse organique au laboratoire a montré que le fluide A contient des inhibiteurs de corrosion, des agents mouillants et de l'eau, ainsi qu'un sel de l'acide éthylènediamine-tétracétique. Le fluide B ne contient que des inhibiteurs de corrosion, des agents mouillants et de l'eau.

Les fluides solubles ou émulsionnables prélevés dans les entreprises MD₁, MD₂ et MD₃ contiennent des inhibiteurs de corrosion des agents mouillants, des amines libres et/ou combinées, et de l'eau. La solubilisation du cobalt peut s'expliquer par la formation de complexes solubles en présence d'un sel d'EDTA ou de composés aminés.

Discussion

Lors de l'usinage à l'humide des carbures frittés, l'étude entreprise a permis de confirmer qu'il y a solubilisation du cobalt et du tungstène contenus dans les boues d'usinage.

Les résultats du tableau II, ainsi que les figures 1 et 2, montrent que l'abaissement des concentrations en fluide dans les

bains ainsi que l'augmentation de la fréquence de leur remplacement contribuent à réduire fortement les concentrations en cobalt solubilisé. Compte tenu de l'évolution survenue au niveau européen en 1998 [12] dans le classement des composés solubles tels que CoCl₂ et CoSO₄ dans la catégorie C2 des cancérigènes (cancérigènes suspectés chez l'homme), ces mesures, surtout si elles sont associées à des dispositifs de captage des polluants performants contribuent dès à présent à la prévention des risques de maladies professionnelles liées au cobalt, telles que pneumoconioses et cancers.

Les concentrations en aérosol total rassemblées dans le tableau II indiquent des dépassements de la valeur limite d'exposition (TLV) de 0,5 mg/m³ proposée par le NIOSH assez fréquents (entreprises MD₁, MD₃ et MD₅).

Pour les entreprises MD₁ et MD₃, ils correspondent à des concentrations en cobalt solubilisé non négligeable (500 et 300 mg/l) qui contribuent à l'enrichissement de l'aérosol en cobalt soluble avec dépassement de la TLV de 0,020 mg/m³ préconisée par l'ACGIH.

Dans l'entreprise MD₅, la part du cobalt soluble est faible dans l'aérosol mais le cobalt insoluble contribue à ce que deux mesures atteignent 0,020 mg/m³.

Dès que la concentration en aérosol est inférieure à 0,5 mg/m³ (entreprises MD₂ et MD₄), on note que les teneurs en Co et W ambiantes sont très inférieures aux valeurs limites d'exposition de l'ACGIH.

Remarques :

- Dans trois entreprises sur cinq, les bains d'usinage neufs et usagés ne contiennent pas d'ions nitrite et/ou nitrate.
- Des nitrites ont été mis en évidence dans un bain neuf de l'entreprise MD₁ à raison de 30 mg/l. Cette concentration passe à 6,5 mg/l dans le bain usagé : la question est posée d'un ajout de biocide nitré dans le bain en cours d'utilisation.
- Dans l'entreprise MD₅, la concentration en nitrite dans le bain usagé est de 5,5 mg/l. Quoiqu'il en soit, ces concentrations semblent acceptables si l'on se réfère à la recommandation allemande TRGS 611.

Conclusion

En combinant des moyens de prévention technique adaptés, tels que captages enveloppants, utilisation de faibles concentrations en fluide dans les bains

ou mise en œuvre de fluides sans amines et autres substances chimiques favorisant la formation de complexes solubles du cobalt, il semble que l'on surmonte correctement les risques potentiels liés à la présence de cobalt solubilisé dans les fluides utilisés lors de la rectification de pièces en carbure fritté. La solubilisation du tungstène, bien qu'importante, compte tenu des moindres risques occasionnés, retient moins l'attention, mais elle ne peut être que diminuée par la mise en place des mesures préventives visant à limiter les risques liés au cobalt.

3. Ateliers d'usinage par coupe des aciers

Ateliers de coupe des aciers ordinaires et inox

Résultats

Des investigations similaires à celles réalisées en atelier de rectification ont été menées dans huit ateliers d'usinage par coupe. Le *tableau IV* rassemble les résultats obtenus. Nombre de machines utilisées dans ces ateliers utilisent des outils en carbure frittés, dont l'usure justifie des remplacements fréquents.

L'étude de 13 émulsions et d'une solution vraie a été réalisée. On relève la présence fréquente d'additifs, tels que borate d'amine (9 émulsions sur 13) et générateur de formol (8 émulsions sur 13). Les ions nitrates et nitrites ont été décelés souvent conjointement, dans les bains usagés uniquement. On peut supposer que la présence des ions nitrates provient du réseau d'eau « industriel », à partir duquel se fait la dilution des fluides contenus dans les bains (concentrations entre 3 et 10 %). A l'usage, ces nitrates se réduisent en nitrites. La durée de vie des bains est comprise entre 2 mois et plus d'un an. Les concentrations en métaux solubilisés dans ces conditions sont comprises entre quelques milligrammes et quelques dizaines de milligrammes par litre pour les éléments Mn, Fe, Zn, Cu, Al et Ni. Une seule émulsion contient jusqu'à 500 mg/l de zinc solubilisé. Deux autres contiennent 8 et 18 mg/l de plomb solubilisé. Les éléments Co et W provenant de l'usure des outils n'ont pas été décelés. Les concentrations en aérosol total dépassent la valeur limite recommandée par le

NIOSH dans 4 ateliers (33 mesures sur 35 effectuées dans ces derniers).

Cependant, on ne relève aucun dépassement des valeurs limites atmosphériques des éléments analysés sous forme soluble et insoluble dans les 200 prélèvements effectués. Les résultats sont tous inférieurs au dixième des valeurs limites.

Discussion et conclusion

Les émulsions utilisées dans ces ateliers ont des formules comparables. La composition organique comprend :

- des huiles paraffiniques et/ou naphthéniques ;
- des tensioactifs ;
- des agents anti-corrosion ;
- des agents bactéricides et/ou bactériostatiques.

Le fluide soluble utilisé dans l'atelier AR₅ possède une composition identique, mais sans huiles minérales.

Compte tenu des faibles concentrations en métaux solubilisés dans les bains d'usinage, on ne peut impliquer la solubilisation des aciers usinés et des outils d'usinage en carbure fritté dans l'origine d'une

atteinte professionnelle se révélant à ces postes de travail.

En revanche, le pH des bains, la présence de multiples additifs (dont le formol) et d'un milieu septique du fait des développements bactériens importants sont des facteurs de risques potentiels à surveiller.

De même, l'efficacité des captages des aérosols émis à chaque poste de travail est à vérifier, de manière à ce que la concentration en aérosol total dans les ateliers ne dépasse pas 0,5 mg/m³.

TABLEAU IV

RÉSULTATS DES ANALYSES SUR FLUIDES D'USINAGE ET PRÉLÈVEMENTS D'ATMOSPHÈRE LORS DE L'USINAGE PAR COUPE DES ACIERS ORDINAIRE ET INOX ET PAR RECTIFICATION

- RESULTS OF THE ANALYSES OF THE MACHINING FLUIDS AND ATMOSPHERIC SAMPLES: CUTTING AND GRINDING OF ORDINARY AND STAINLESS STEELS

ENTREPRISE	TYPE DE FLUIDES ET CONCENTRATION DANS L'EAU (VOLUME)	ÂGE LE JOUR DES MESURES	pH	ADDITIFS		NITRITE + NITRATE (mg/l) (BAINS USAGÉS)	MÉTAUX SOLUBLES DANS LE FLUIDE (mg/l)	CONCENTRATIONS EN AÉROSOLS TOTAL (¹ /TLV NIOSH)	CONCENTRATIONS EN MÉTAUX SOLUBLES ET INSOLUBLES (mg/m ³) (¹ /VME)
				BORATE D'AMINE	FORMOL OU GÉNÉRATEUR				
A ₁	3 émulsions 5,5 % 5 % - 6 %	> 1 an	8,5 à 8,8	⊕ ⊖ ⊖	⊕ ⊕ ⊕	⊕ nitrites : 60 ⊕ ⊕ nitrates : 55	Fe 142 Mn 15 dans les 3 émulsions	8/10 > TLV (*) (0,20 à 1,5)	Cr, Ni, Cu < 0,002 0,003 < Fe < 0,053 Mn < 0,001 45/45 < VME (*)
A ₂	1 émulsion 5 %	4 à 6 mois	9,2	⊕	⊕	⊖	Fe 90 Mn 6	10/10 < TLV (*) (0,05 à 0,10)	0,005 < Fe < 0,090 0,002 < B < 0,030 Cu, Cr, Mo, Ni, Mn < 0,002 43/43 < VME (*)
A ₃	1 émulsion 6 %	6 mois	8,8 - 9,0	⊕	⊕	⊖	Fe 20 Mn 0,5 Zn 500	5/5 < TLV (*) (0,20 à 0,25)	Co, Mn, Mo, Ni < 0,007 0,005 < Fe < 0,066 18/18 < VME (*)
A ₄	3 émulsions 2,8 et 6 %	6 mois	8,4 à 9,0	⊕ ⊕ ⊕	⊕ ⊖ ⊖	⊕ nitrites : 2,8 ⊕ nitrites : 13,9 ⊕ nitrites : 22,5	Fe 26,3 ; 7 et 2,7 Mn 0,84 ; 0,34 et 7	5/5 ≥ TLV (*) (0,50 à 0,55)	0,004 < Fe < 0,050 Cu, Mg, Mn, Zn < 0,005 18/18 < VME (*)
A ₅	1 solution 1 émulsion 4 - 5 %	2 - 3 mois	9,2	⊕ ⊖	⊖ ⊕	⊕ nitrites : 4 nitrates : 6,5 ⊕ nitrites : 5 nitrate : 7,5	Fe 26 et 24 Mn 6,5 et 16 Cu 20 et 8,5 Zn 7,5 et 7,5 Be 0,09	12/12 ≥ TLV (*) (0,50 à 1,30)	Fe, Mn, Cu ≤ 0,010 0,003 < B < 0,036 24/24 < VME (*)
A ₆ (**)	1 émulsion 6 %	2 - 3 mois	7,2	⊖	⊖	⊖	Fe, Al, Mn, Cu, Ni, Zn de 0,035 à 2	8/8 > TLV (*) (0,70 à 2,0)	Al, Cr, Cu, Ni, Zn < 0,020 0,020 < Fe < 0,100 20/20 < VME (*)
A ₇	1 émulsion 8 à 10 %	4 à 6 mois	9,5	⊕	⊖	⊖	Mn 1,8 et 0,14 Zn 2 et 6 (2 postes de travail)	5/5 < TLV (*) (0,04 à 0,16)	Cr, Cu, Fe, Mn, Ni < 0,005 Al < 0,020 11/11 < VME (*)
A ₈	2 émulsions 6,5 et 8 - 9 %	4 à 6 mois	9,2 et 9,0	⊕ ⊖	⊕ ⊖	⊕ nitrites : 9,5 nitrates : 12,5 ⊕ nitrites : 11 nitrate : 13	Cu 92 et 0,1 Fe 3 Mn 3 et 7 Pb 18 et 8 Zn 8 et 21	8/8 ≤ TLV (*) (0,25 à 0,50)	Al, B, Cu, Fe, Mn, Zn < 0,05 Cr, Ni < 0,01 24/24 < VME (*)

(*) nombre de mesures inférieures ou supérieures à la TLV ou à la VME, par rapport au nombre total de mesures. (**) usinage par rectification.
⊕ ou ⊖ : présence ou absence de l'additif, signalée par ⊕ ou ⊖ respectivement, par type de fluide d'usinage.

TABLEAU V

RÉSULTATS DES ANALYSES SUR FLUIDES D'USINAGE ET PRÉLÈVEMENTS D'ATMOSPHÈRE
LORS DE L'USINAGE PAR COUPE DES ACIERS RAPIDES (AR) (5 % < Co < 8 % ET 5 % < W < 6 %)

- RESULTS OF THE ANALYSES OF THE MACHINING FLUIDS AND ATMOSPHERIC SAMPLES: CUTTING OF HIGH SPEED STEELS (5% < Co < 8% AND 5% < W < 6%)

ENTREPRISE	TYPE DE FLUIDES ET CONCENTRATION DANS L'EAU (EN VOLUME)	ÂGE LE JOUR DES MESURES	pH	ADDITIFS		NITRITE + NITRATE	MÉTAUX SOLUBLES DANS LE FLUIDE (mg/l)		CONCENTRATIONS EN AÉROSOLS TOTAL (</> TLV NIOSH)	CONCENTRATIONS EN MÉTAUX SOLUBLES ET INSOLUBLES (mg/m ³) (</> VME)
				BORATE D'AMINE	FORMOL OU GÉNÉRATEUR		Fe	Mo		
AR ₁	1 émulsion à 5 %	2-3 mois	9,4	⊕	⊖	< 2 mg/l ⊕	Fe 55 Mn 0,8 W 7,0 Co 0,68	Mo 5,5 Cr 0,2 V 0,84	2/2 ≈ TLV (*) (0,48 et 0,46)	B, Co, Cr, Mn, Mo, Ni, V, W < 0,010 Fe < 0,025 < VME 11/11 (*)
AR ₂	1 solution à 5 % 1 émulsion à 5 %	3 mois	9,1	⊕ ⊕	⊖ ⊖	< 2 mg/l ⊕ < 2 mg/l	Co, Cr, Mn, Mo, Ni, V, W - 1,0 Fe > 50 dans les 2 fluides		5/5 < TLV (*) (0,15 à 0,40)	B, Co, Cr, Mn, Mo, Ni, V, W < 0,002 0,005 < Fe < 0,050 < VME 14/14 (*)
AR ₃	1 émulsion à 4,5 %	6 mois	8,8	⊕	⊕	⊖	Co 3 Mn 0,35 Mo 21	Fe 10 W 23	4/4 < TLV (*) (0,14 à 0,30)	B, Cr, Mn, Mo, Co, W, Fe < 0,008 < VME 16/16 (*)

(*) nombre de mesures </>, TLV ou VME par rapport au nombre total de mesures.
⊕, ⊖ : présence ou absence de l'additif par type de fluide d'usinage.

Usinage des aciers « à coupe rapide »

Résultats

Des mesures ont été effectuées dans trois ateliers d'usinage par coupe sur aciers enrichis en éléments tels que Co, W, Mo, Cr et V (entre 4 et 8 % pour Co, W, Mo et Cr et de 2 à 3 % pour V).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le [tableau V](#).

Trois émulsions et une solution ont été étudiées : elles contiennent toutes des borates d'amine (bactériostatiques). Une émulsion contient du formol (bactéricide). De faibles quantités d'ion nitrite ont été décelées dans 2 émulsions sur 3 et dans la solution de fluide synthétique. L'âge des bains est compris entre 2 et 6 mois.

Les concentrations en éléments dissous sont comprises en quelques dizaines de milligrammes par litre (Fe, W) et quelques milligrammes par litre, voire moins (Mn, Cr, W, V, Co, Ni).

La valeur limite recommandée par le NIOSH pour l'aérosol total n'est pas dépassée (11 mesures), il en est de même des valeurs limites d'exposition des éléments analysés sous forme soluble et insoluble, présents dans l'aérosol émis au poste de travail, où le dixième de ces valeurs n'est pas atteint (41 mesures).

Discussion et conclusion

Dans les aciers à « coupe rapide » les concentrations en cobalt sont du même ordre de grandeur que celles rencontrées dans les carbures frittés. La disponibilité de cet élément « allié » pour réagir avec les fluides d'usinage est faible. Ceci est confirmé par les concentrations en cobalt solubilisé dans des bains plus concentrés en fluide et utilisés plus longtemps avec une granulométrie des particules émises dans l'aérosol prélevé à ces postes de travail tout à fait comparable à celle des aérosols rencontrés aux postes de rectification sur carbure (de l'ordre de 1 à 3 µm).

Au niveau risque professionnel, la situation est similaire à celle existant dans les ateliers d'usinage sur acier inox ou ordinaire. Le non-dépassement de la TLV de 0,5 mg/m³, recommandée par le NIOSH pour l'aérosol total, peut servir de référence pour valider l'efficacité des moyens de captage des aérosols émis.

4. Ateliers d'usinage sur métaux non-ferreux

Ateliers d'usinage sur alliages cuivreux

Des investigations ont été faites dans une entreprise effectuant des travaux d'usinage sur un laiton allié à 2,6 % de

plomb. Le fluide utilisé est une émulsion utilisée sans additif bactériostatique ou bactéricides. Les résultats obtenus sont donnés dans le [tableau VI](#) (entreprise D₁).

L'analyse chimique sur une émulsion à 5 % en usage depuis trois mois a permis de mettre en évidence dans la solution la présence d'ions nitrites (concentration très faible à 2 mg/litre), de 250 mg/litre de cuivre et de 100 mg/litre de plomb solubilisés.

On notera que le cuivre se retrouve en totalité dans la phase aqueuse alors que le plomb est retrouvé dans la phase huileuse (60 %) et dans la phase aqueuse (40 %).

Deux mesures indiquent un dépassement de la valeur limite recommandée par le NIOSH pour l'aérosol total ; mais il n'y a pas de dépassement des valeurs limites d'exposition françaises (VME) aux éléments Cu, Zn et Pb.

La concentration en plomb soluble dans l'aérosol atteint, au plus, le microgramme par mètre cube (28/28 mesures). La présence de plomb solubilisé dans le bain en quantité relativement importante, compte tenu de la faible teneur de cet élément dans l'alliage, pose le problème du risque de pénétration percutanée de cet élément, dont la forme soluble est localisée en majorité dans la phase huileuse dans un milieu à pH basique.

Une expertise similaire a été effectuée sur un fluide usagé, provenant d'un autre atelier d'usinage par coupe sur un laiton allié au plomb (de 2 à 3 %).

TABLEAU VI

RÉSULTATS DES ANALYSES SUR FLUIDES D'USINAGE ET PRÉLÈVEMENTS D'ATMOSPHÈRE
LORS DE L'USINAGE PAR COUPE SUR ALLIAGE DE MÉTAUX NON FERREUX

- RESULTS OF THE ANALYSES OF THE MACHINING FLUIDS AND ATMOSPHERIC SAMPLES: CUTTING OF NON-FERROUS METAL ALLOYS

ENTREPRISE	TYPE DE FLUIDES ET CONCENTRATION DANS L'EAU (EN VOLUME)	ÂGE LE JOUR DES MESURES	PH	ADDITIFS		NITRITE + NITRATE (BAIN USAGE)	MÉTAUX SOLUBLES DANS LE FLUIDE (MG/L)	CONCENTRATIONS EN AÉROSOLS TOTAL (</> TLV NIOSH)	CONCENTRATIONS EN MÉTAUX DANS LES AÉROSOLS EN MG/M ³ (</> VME)
				BORATE D'AMINE	FORMOL OU GÉNÉRATEUR				
D ₁	1 émulsion à 5 %	3 mois	9,2	⊖	⊖	⊕ 2 mg/l	Cu 250 Pb 100	2/9 > TLV (*) (0,14 à 0,60)	Cu < 0,001 0,004 < Pb < 0,021 Zn < 0,001 < VME 28/28 (*)
D ₂	1 émulsion à 6 %	1 an	9,1	⊕	⊖	nitrite ⊕ 50 mg/l	Al 2,7 Cu 0,25 Fe 1,8 Zn 8,0	19/19 > TLV (*) (1,3 à 6,1)	Al, Cu, B, Fe, Mn, Zn < 0,04 < VME 42/42 (*)

* nombre de mesures </> TLV ou VME / nombre total de mesures.
⊕, ⊖ : présence ou absence de l'additif par type de fluide d'usinage.

Le fluide neuf est une émulsion à 3 % - 4 %. L'âge du fluide usagé est de 8 mois.

L'analyse qualitative par spectrométrie d'émission à plasma a permis de détecter les éléments : B, Cd, Cu, Ca, Mg, Pb et Si.

Le *tableau VII* donne les résultats des analyses quantitatives réalisées sur le surnageant séparé après une première centrifugation de fluide usagé à 50 000 t/min durant 4 h (phase huileuse + phase aqueuse homogénéisée ou surnageant 1) ainsi que les résultats des analyses quantitatives effectuées sur la phase aqueuse seule du surnageant 1 soumis à une nouvelle centrifugation à 50 000 t/min (phase aqueuse séparée ou surnageant 2).

Seuls les éléments Cu, Cd et Pb sont quantifiables après ce traitement des échantillons (concentrations supérieures au mg/l) (cf. *tableau VII*).

On relève une répartition comparable du plomb dans la phase huileuse et dans la phase aqueuse. La présence de cadmium en quantité mesurable est à signaler.

Usinage sur alliage d'aluminium

Les résultats des mesures effectuées dans un atelier d'usinage sur pièces en fonte d'aluminium destinées à l'industrie automobile sont donnés dans le *tableau VI* (entreprise D₂).

L'ancienneté de l'émulsion utilisée à une concentration de 6 % dépasse une année. Elle contient des borates d'amine (bactériostatique) et des ions nitrite, à raison de 50 mg/l. Les concentrations en métaux tels que Al, Fe, Cu et Zn ne dépassent pas 10 mg/l.

Toutes les mesures de la concentration en aérosol total dépassent fortement la valeur limite recommandée par le NIOSH, mais il n'y a pas de dépassement du dixième de la valeur limite d'exposition française (VME) aux éléments Al, Cu, Fe et Zn.

CONCLUSION

L'étude qualitative et quantitative de la solubilisation des métaux dans les fluides d'usinage contribue à enrichir une rubrique peu renseignée du document publié par le NIOSH en 1998 [1].

Solubilisation du cobalt et du tungstène dans la rectification des carbures frittés

Compte tenu du classement par la Communauté européenne [12] de composés du cobalt solubles, tels que CoCl₂ et CoSO₄ dans l'eau, dans la catégorie C2 des cancérigènes, le problème du cobalt solubilisé dans les fluides d'usinage en quantités notoires participant à l'enrichissement des aérosols rencontrés dans les ateliers mérite une attention particulière, ainsi que la mise en œuvre de moyens dont l'étude a souligné l'intérêt :

- fréquence accrue du remplacement des bains d'usinage (quelques semaines au plus de durée de vie) ;

TABLEAU VII

RÉSULTATS DE L'ANALYSE QUANTITATIVE SUR FLUIDE USAGÉ (mg/l)

- RESULTS OF THE QUANTITATIVE ANALYSIS OF USED FLUID (mg/l)

	Cd	Cu	Pb
Phase liquide (eau + huile homogénéisée)	11	680	400
Phase liquide 1 - eau seule	6,25	650	132
2 - huile seule	4,7	30	270

• diminution des concentrations en fluides dans les solutions ou émulsions (abaissement de 5 - 6 % à 1 %).

La mise en œuvre de fluides ne dissolvant pas le cobalt encore peu nombreux sur le marché (c'est-à-dire sans amines et sans réactifs complexants) est de loin la mesure la plus efficace.

Solubilisation des métaux dans l'usinage par coupe des aciers

Qu'il s'agisse d'acier ordinaire, inox ou d'aciers à outils contenant des éléments tels que Co, W, Mo, les concentrations en métaux solubilisés dans les fluides sont au plus de quelques milligrammes par litre pour ces éléments. Seule la concentration en fer soluble atteint quelques dizaines de milligrammes par litre dans des bains en usage depuis plus de 6 mois. Les concentrations en aérosol total dépassent la TLV de 0,5 mg/m³, à raison de 33 mesures sur 76 (43 % des mesures), mais les valeurs limites d'exposition des métaux contenus dans cet aérosol atteignent au plus le dixième des valeurs limites de l'ACGIH et françaises. Dans le cadre de la prévention de toute atteinte professionnelle dans ce type d'activités, on peut cependant préconiser une fréquence plus grande de remplacement des bains, pour limiter le risque d'atteintes liées aux proliférations bactériennes variées et contribuer au confort

des salariés qui opèrent dans une atmosphère souvent malodorante.

Solubilisation des métaux dans l'usinage des alliages non ferreux

Alliages cuivreux

À deux reprises, on a mis en évidence la présence de plomb solubilisé (100 et 400 mg/litre) dans deux fluides d'usinage sur alliage cuivreux allié à du plomb (environ 2 - 3 %), principalement réparti dans la phase huileuse (à raison de 70 %) du fluide. Parallèlement, la présence de cadmium solubilisé a été vérifiée dans l'un des fluides. Cette observation permet de poser la question de la prise en compte des risques liés au plomb, alors qu'il n'est qu'un composé mineur de l'alliage travaillé dans l'atelier.

Alliages d'aluminium

Bien que les concentrations ambiantes en aérosol total soient très élevées, les teneurs atmosphériques en Al, Zn, Fe, Cu solubles et insolubles notamment sont très inférieures au dixième des valeurs limites d'exposition (VME et TLV).

Il semble que dans l'activité concernée des mesures de prévention techniques : amélioration des systèmes de ventilation, augmentation de la fréquence de rempla-

cement des bains, suffisent à prévenir les risques toxiques (éventuels) et septiques (réels).

Ainsi, les éléments chiffrés rassemblés dans ce travail permettent de mieux connaître l'action des fluides d'usinage aqueux sur les particules émises lors de travaux de coupe ou de rectification.

Les valeurs limites d'exposition des composés inorganiques solubles dans l'eau, du fait de la plus grande facilité de pénétration de ces formes dans l'organisme humain avec des effets nocifs plus précoces, sont très inférieures à celles des composés dits insolubles : il convenait donc de compléter les connaissances dans ce domaine, qui regroupe un grand nombre d'industries mécaniques.

Remerciements

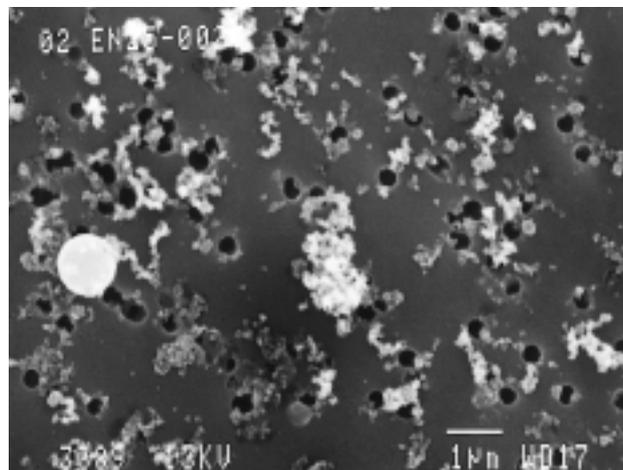
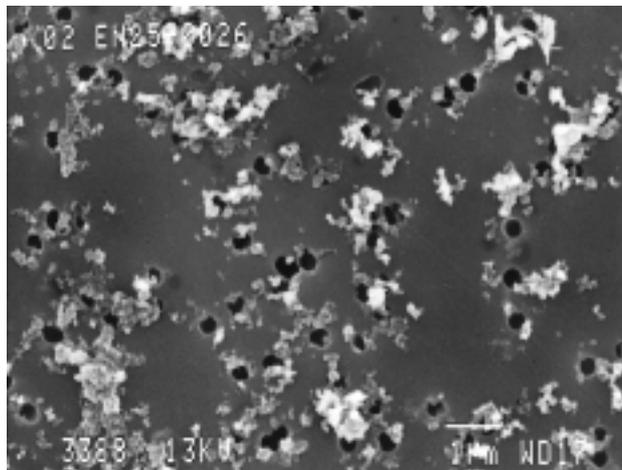
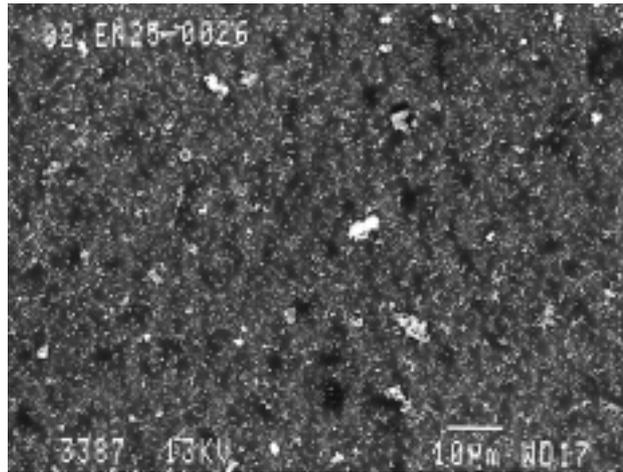
Le laboratoire de chimie analytique minérale de l'INRS remercie vivement les laboratoires de chimie analytique organique et d'analyses physiques du département Métrologie des polluants de l'INRS, ainsi que le département Polluants et santé de l'INRS, pour leur contribution active à la réalisation de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

1. Criteria for a recommended standard. Occupational exposures to metalworking fluids. *Cincinnati, US Dept. Of Health and Human services - Public Health service - National Institute for Occupational safety and Health, Publ. N° 98-102, 1998.*
2. LICHTENSTEIN M.E., BARTL F., PIERCE T.P. - Control of cobalt exposures during wet process tungsten carbide grinding. *American Industrial Hygiene Association. Journal, 1975, 12, pp. 879-885.*
3. SJÖGREN I., HILLERDAL G., ANDERSSON A., ZETTERSTRÖM O. - Hand metal lung disease: importance of cobalt in coolants. *Thorax, 1980, 35, pp. 653-659.*
4. EINARSSON O., EVIKSSON E., LINDSTEDT G., WAHLBERG J.E. - Dissolution of cobalt from hand metal alloys by cutting fluids. *Contact Dermatitis, 1979, 5, pp. 129-132.*
5. MOSHER E., PETERSSON L., SKOLD R. - The chemical control of cobalt leaching from cemented carbide tooling materials performance. *Materials Performances, 1986, 25, 10, pp. 38-43.*
6. DEMEDTS M., CEUPPUS J.L. - Respiratory diseases from hand metal or cobalt exposure. *Chest, 1989, 95, 1, pp. 2-3.*
7. STEBBINS A.I., HORSTMANN S.W., DANIELL W.E., ATALLAH R. - Cobalt exposure in a carbide tip grinding process. *American Industrial Hygiene Association. Journal, 1992, 53, 3, pp. 2-3.*
8. LINNAINMAA M., KANGAS J., KALLIOKOSKI P. - Exposure to airborne metals in the manufacture and maintenance of hand metal and stellite blade. *American Industrial Hygiene Association. Journal, 1996, 57, 2, pp. 196-201.*
9. PELTIER A. - Évaluation des métaux solubilisés dans les fluides d'usinage aqueux. *Projet de publication. Revue du CETIM (à paraître), 2001.*
10. NIOSH - Manual of analytical methods, 4th ed. Meth. 0500 «Particulate not otherwise regulated total» (total aerosol mass). *Cincinnati, NIOSH, method N° 0500, 1993.*
11. KRAUSE, ZANDER - Règles techniques pour les substances dangereuses - TRGS 611. Groupe 1, n° 3. *Freiburg, Rudolf Hause verlag, Coll. Arbeitssicherheit, juin 1993, Vol. 7 As., 9 p.*
12. Directive 98/98/CE de la Commission du 15 décembre 1998, portant 25^e adaptation au progrès technique (ATP) de la Directive 67/548/CE du Conseil. *Journal Officiel des Communautés Européennes, n° L. 355 du 30 décembre 1998.*

ANNEXE I

ASPECT DES PARTICULES PRÉSENTES DANS L'AIR D'UN ATELIER D'USINAGE SUR ACIER
- APPEARANCE OF THE PARTICLES PRESENT IN THE AIR OF A STEEL PARTS MACHINING WORKSHOP



INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE ET DE SÉCURITÉ - 30, rue Olivier-Noyer, 75680 Paris cedex 14

Tiré à part des Cahiers de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail, 2^e trimestre 2001, n° 183 - ND 2148 - 1 200 ex.
N° CPPAP 804/AD/PC/DC du 14-03-85. Directeur de la publication : J.L. MARIÉ. ISSN 0007-9952 - ISBN 2-7389-1037-8