

Caractérisation d'alliages métalliques dans le but de leur revalorisation.

Ing. L. SAVIONI
Ing. S. MEUNIER
ISICHT – Mons

L'élaboration de cet article est liée à la réalisation d'un stage de fin d'étude au sein de la société Comet Traitements avec pour but l'accomplissement d'un Travail de Fin d'Étude. L'objectif de ce dernier était la caractérisation de métaux de différentes lignes de production en vue de leur revalorisation, plus particulièrement les aluminiums et les aciers inoxydables, à l'aide de la technologie de spectrométrie de fluorescence X portable. Les résultats de cette étude seront utilisés dans le cadre d'un projet traité par Comet Traitements en partenariat avec l'Université de Liège.

Mots clés : alliages, aluminium, acier inoxydable, spectrométrie de fluorescence X portable, revalorisation.

This article creating is bound to an end-of-studies internship achievement at Comet Traitements Company with objective a report completion. The aim of it was metals characterizations from different production lines for the purpose of their revaluation, especially aluminums and stainless steels, using the handheld energy dispersive x-ray fluorescence spectrometer technology. Results are going to use in a project handled by Comet Traitements in partnership with University of Liege.

Keywords: alloys, aluminum, stainless steel, handheld X-ray spectrometer, revaluation.

1. Introduction

Dans le courant de l'année 2016, Comet Traitements aura atteint sa limite de récupération de métaux dans les résidus de broyage de VHU (Véhicule Hors d'Usage), à hauteur de 97,8%. Les installations actuelles sont optimisées et réglées dans les meilleures conditions pour garantir une production optimale, il en sera de même pour les nouvelles installations. A cet instant, la société aura atteint ses bénéfices définis mais comme pour toute entreprise, faire un maximum d'argent est un objectif primordial pour son développement.

Comet Traitements aura dès lors pour défis d'être capable de garder cette limite de récupération pour les matériaux actuels, d'adapter sa filière aux autres produits (véhicules hybrides, panneaux photovoltaïques, ...) mais aussi de s'adapter au marché. De plus, elle a l'ambition d'augmenter la valeur ajoutée sur ses sorties que sont les métaux mais aussi les polymères.

C'est dans ce cadre qu'entre en jeu la question de savoir comment améliorer les gains de l'entreprise. L'intérêt de cette dernière s'est tourné vers les produits, particulièrement vers les aciers inoxydables et les aluminiums, qui les composent. A ce jour, Comet Traitements vend ses produits finis en fonction de leur teneur en différents métaux (cuivre, zinc, acier inoxydable, aluminium,...) sans en connaître les types d'alliages, aussi bien pour les aciers inoxydables que pour les aluminiums, qui les constituent. Il est donc inévitable que des alliages onéreux contenus dans le produit soient revendus à un plus bas prix que leur valeur réelle puisqu'ils prennent celle du mélange d'aciers inoxydables ou d'aluminiums définie dans le monde de la ferraille.

Fort de cette constatation, Comet Traitements veut connaître la composition en alliages d'acier inoxydable et d'aluminium dans ses produits. En connaissant ces derniers, l'entreprise pourra récupérer, par un système automatisé encore à l'étude, les alliages à plus haute valeur ajoutée afin de pouvoir les revendre à leur juste valeur et accroître ses bénéfices. De plus, cela garantirait un meilleur cahier des charges pour le client.

Le projet confié a donc été de caractériser, par la technologie de fluorescence X (portable), les aluminiums et les aciers inoxydables de 3 lignes de production différentes afin de répertorier d'éventuels alliages intéressants. Par exemple les inconels, monels, alliages composés de cobalt,... sont qualifiés « d'alliages intéressants ». La caractérisation sera suivie d'une étude financière dans le but de savoir s'il sera intéressant ou non d'investir dans la technologie de tri. L'objectif de ce dernier point sera de déterminer s'il y a une marge bénéficiaire à la tonne de produit après tri.

2. Partie théorique

2.1. Principe de la spectrométrie d'émission des rayons X: Fluorescence X

La fluorescence X est une propriété spectrale de l'atome très souvent utilisée pour des analyses qualitative et quantitative afin d'obtenir la composition élémentaire d'un échantillon. Un des principaux avantages de cette technique est qu'elle est non destructive.

Les électrons qui constituent le nuage électronique des atomes se trouvent à des niveaux d'énergie bien définis. En effet, le nuage possède plusieurs couches (K, L, M,...) et plusieurs sous-couches.

Pour avoir l'émission d'un photon X, il faut qu'un atome soit ionisé (qu'il perde un électron) au moins une fois dans une couche profonde (couche proche du noyau). Pour rendre cela possible, cet atome est soumis à un rayonnement X primaire d'une certaine énergie provenant d'un tube à rayons X. Il y aura alors quasiment simultanément (10^{-16} s) un réarrangement dans le nuage électronique de l'atome, un électron d'une couche moins profonde vient combler le trou provoqué par l'ionisation. L'énergie du photon (ou photoélectron) qui a été émise équivaut à la différence des énergies des deux niveaux mis en jeu. Donc, plus la différence entre le nombre de niveaux représentés par E_2 et E_1 est grande, au plus l'énergie du photon émis sera élevée.

$$h\nu = |E_2 - E_1| \quad (1)$$

Avec h la constante de Planck de valeur $6,6257 \cdot 10^{-34}$ J.s, ν la fréquence du rayon incident en Hz, E_1 et E_2 les énergies des électrons mis en jeu en électron-volt (eV). L'énergie en électron-volt peut être convertie en joule en sachant que 1 eV vaut $1,6021 \cdot 10^{-19}$ J.

Le phénomène de fluorescence X est illustré dans la Figure 1 ci-dessous :

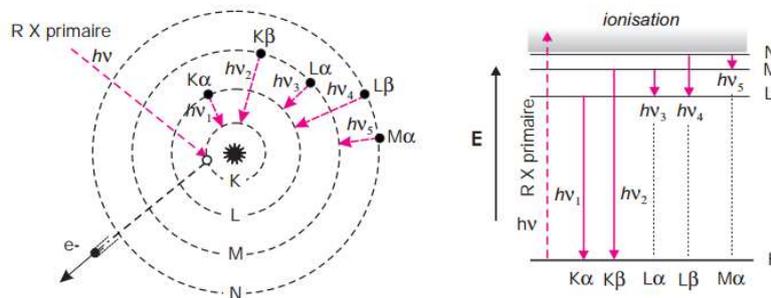


Figure 1: schéma de visualisation de la fluorescence X. [10]

La longueur d'onde qui est émise par ce photon réémis est caractéristique de l'atome et l'énergie est essentiellement dépendante des caractéristiques de cet atome considéré. Il est possible de relier cette longueur d'onde au numéro atomique de l'élément ainsi qu'aux nombres quantiques correspondant au départ et à l'arrivée de l'électron atomique qui se rapproche du noyau. Il faut aussi tenir compte des constantes d'écran. Ces dernières permettent de rendre compte de l'influence des autres électrons dans le nuage électronique de l'atome. La constante d'écran dépend de la place de la position de l'électron autour de l'atome par rapport à un électron quelconque.

C'est la loi de Moseley, créée en 1913 qui est la loi la plus approchée pour relier une raie caractéristique au numéro atomique de l'élément :

$$\sqrt{\nu} = k (Z - \sigma) \quad (2)$$

Avec ν la fréquence, k constante, Z le nombre atomique, σ constante d'écran
 Nous obtenons alors des raies X qui proviennent de la transition d'électrons atomiques entre deux niveaux d'énergie. A chaque couche électronique correspond toute une série de raies. Cet ensemble de raies forme un spectre de raies.

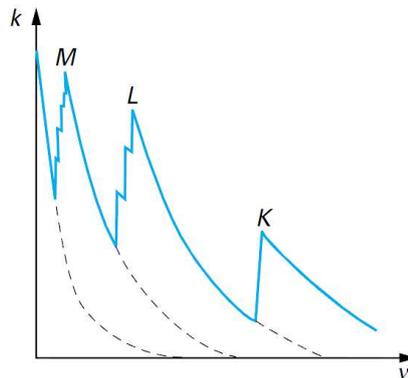
2.1.1. Description et interprétation du spectre d'absorbance X :

Lors de la traversée d'une substance quelconque d'épaisseur z , un faisceau de rayons X d'une intensité I_0 est atténué selon une loi exponentielle décroissante, exprimée par la formule suivante :

$$I = I_0 e^{-kz} \quad (3)$$

Avec k , constante d'absorption caractéristique du milieu traversé.

En étudiant la variation de la constante d'absorption k en fonction de la fréquence ν du rayon X incident, un spectre d'absorption X d'allure représentée dans la figure suivante peut être observé :



k coefficient d'absorption du milieu traversé
 par le rayonnement de fréquence ν

Figure 2: allure d'un spectre d'absorption X. [6]

L'étude montre des discontinuités qui séparent les intervalles où la constante d'absorption k diminue de façon constante. Ces dernières notées K, L, M,... (les différentes couches) dans l'ordre des fréquences décroissantes, nous observons de fortes augmentations d'absorption à l'instant où le rayon incident atteint des valeurs précises. De plus, nous observons sur la figure ci-dessus que la discontinuité K est unique et que les discontinuités L et M sont respectivement triple et quintuple.

Les spectres X mettent en jeu des énergies très importantes car les longueurs d'onde λ correspondant sont de l'ordre du nanomètre. En fonction du nombre atomique Z croissant, l'allure des spectres X restent identiques. La différence est une diminution de la longueur d'onde de chaque raie.

De par le processus de fluorescence X, un photon X d'énergie $h\nu$ ne pourra être absorbé que si et seulement si son énergie équivaut au moins à celle d'un électron des couches internes de l'atome. C'est ce phénomène qui explique la présence de discontinuités d'absorption. Il est d'ailleurs possible d'établir une correspondance entre les différentes discontinuités et les sous-couches. Ceci est présenté dans le tableau ci-dessous :

| Discontinuité d'absorption X | Electron arraché |
|------------------------------|------------------|
| K | 1s |
| L _I | 2s |
| L _{II} | 2p (j=1/2) |
| L _{III} | 2p (j=3/2) |
| M _I | 3s |
| M _{II} | 3p (j=1/2) |
| M _{III} | 3p (j=3/2) |
| M _{IV} | 3d (j=3/2) |
| M _V | 3d (j=5/2) |

Tableau 1: correspondance discontinuité - électron arraché.[6]

2.1.2. Description et interprétation du spectre d'émission X :

L'émission X peut se faire par fluorescence par l'intermédiaire d'un rayonnement X incident primaire. Par cette méthode, seul le **spectre de raies** est observé. Il est caractéristique de l'élément. De plus, ce dernier est en première approximation, non astreint à la combinaison dans laquelle cet élément est enrôlé. Nous pouvons alors conclure que c'est un **spectre atomique**.

Les spectres atomiques répondent à plusieurs règles :

- Les raies forment des groupes de séries.
- Chaque série de raies se situe, à l'intérieur de l'échelle des fréquences, directement sous une discontinuité d'absorption constituant la limite de la série.
- La fréquence d'une raie équivaut toujours à la différence de deux discontinuités d'absorption.

Comme il a été mentionné dans les règles ci-dessus, les fréquences des raies d'émission sont toujours égales à la différence des fréquences entre deux discontinuités d'absorption. La définition de cette règle signifie qu'il y a émission d'une raie X lorsqu'un électron interne à l'atome passe à un niveau énergétique inférieur de celui-ci.

Chacune des séries de raies K, L₁,..., est diffusée tout au long des transitions arrivant au niveau d'énergie correspondant. Les raies de chaque série sont différenciées par des indices α , β ,... permettant d'indiquer le niveau d'origine de la transition sur la figure suivante :

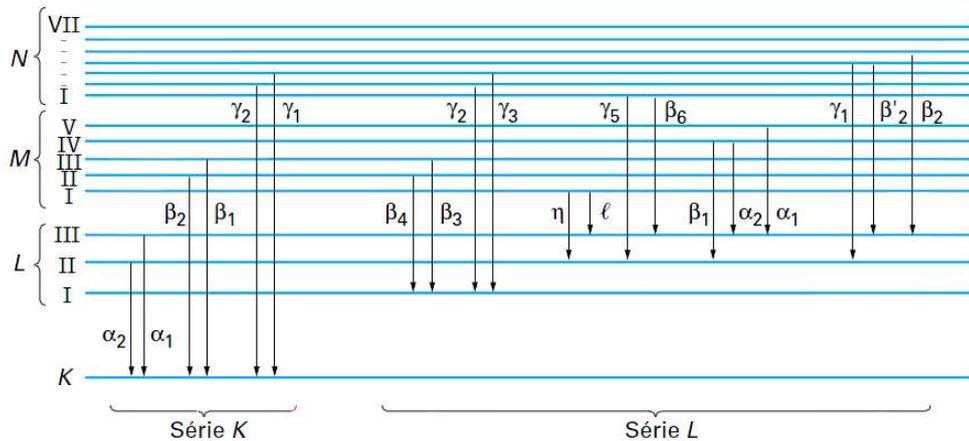


Figure 3: transitions d'émission X permises. [6]

Toutes les transitions ne sont pas permises. En effet, comme présenté dans la figure ci-dessus la transition L₁K n'est pas possible alors que la transition L₂K existe et provoque l'émission d'une raie α_2 dans la série K ($K\alpha_2$). Pour avoir une transition possible, il faut respecter la règle suivante :

$\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = 0$ ou ± 1 avec l le nombre quantique secondaire ($l=n-1$) et j nombre quantique de spin-orbite qui est relié au moment angulaire total ($j=l+s$). Les nombres quantiques n et s sont respectivement le nombre quantique principal et le nombre quantique de spin.

2.2 Schéma de fonctionnement d'un spectromètre de fluorescence X à dispersion d'énergie

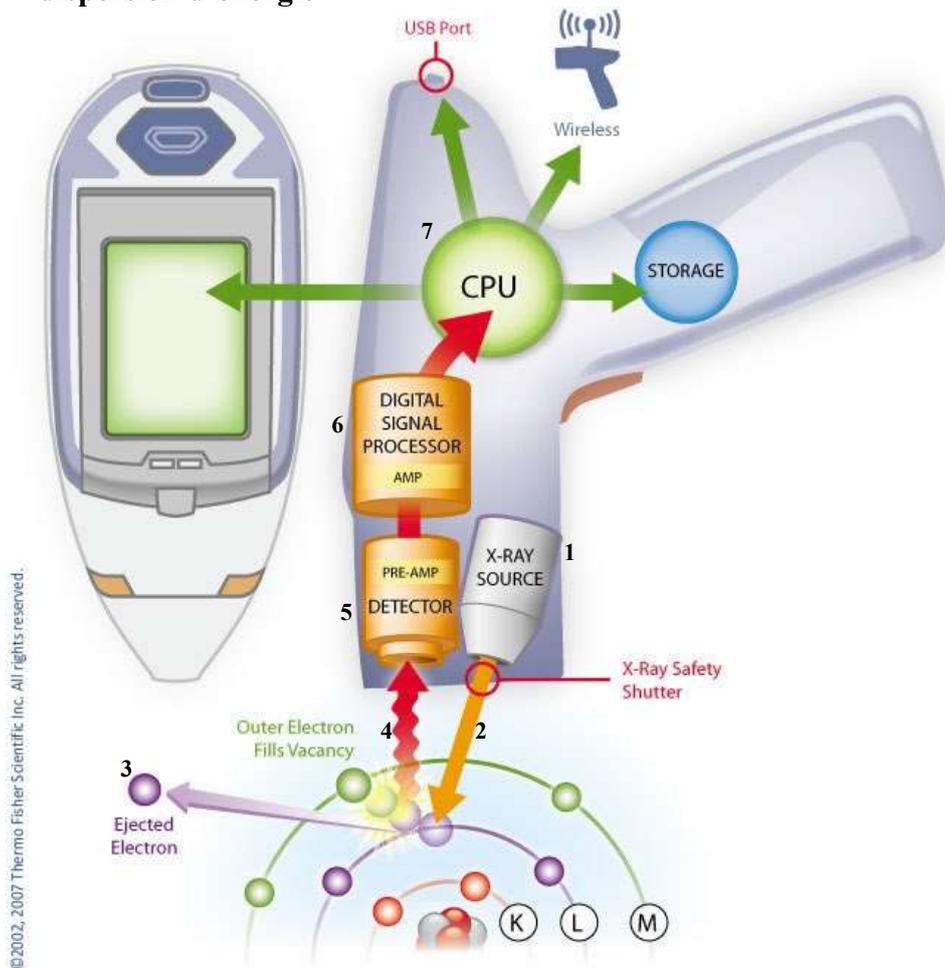


Figure 4 : principe de fonctionnement de l'appareil à fluorescence X portable. [14]

Le principe schématique du fonctionnement décrit dans la figure 4 ci-dessus est assez simple. La source (1), un tube à rayons X, émet un faisceau de rayons X (2) sur l'échantillon, ce dernier, suite au réarrangement électronique après l'éjection d'un électron (3), réémet un photon X (4) qui est capté par le détecteur (5). Il envoie l'information à un système de traitement du signal (6) afin d'y subir une transformation dans le but qu'il soit lisible par le CPU (« Central Processing Unit ») (7) et permettre ainsi l'affichage, la sauvegarde, le transfert wifi ou le transfert USB des données.

3. Matériels et méthode expérimentale

Le matériel utilisé pour effectuer les caractérisations des différents aluminiums et aciers inoxydables est le S1 Titan du fabricant Bruker :



Figure 5: représentation de l'appareil à Fluorescence X portable S1 Titan. [13]

Il a été décidé d'utiliser le S1 Titan, donc la fluorescence X portable, plutôt qu'une autre méthode car :

1. C'est une technique très rapide, une poignée de secondes permet de déterminer la composition d'un sol ou d'un matériau métallique. La technique permet non seulement de connaître la composition du sol mais aussi le type d'alliage dans le cas des métaux.
2. L'appareil peut être utilisé sur terrain et directement sur le matériau. En effet, la taille de l'appareil est de 25cm x 28cm x 9cm et pèse 1,5kg avec la batterie. Il est donc très aisé à transporter.
3. Son coût est très abordable, les coûts analytiques se retrouvent aussi diminués.
4. La limite de détection s'étend jusqu'au ppm.
5. Il n'y a pas de nécessité de grande préparation de l'échantillon si celui-ci est propre et plan.

Cependant et avant toutes choses, dans le cadre du travail réalisé, il est très important de conditionner les échantillons avant d'effectuer l'analyse. En effet, ces derniers sont des résidus de broyage stockés en extérieur. Les métaux, de formes quelconques, devant être analysés se retrouvent alors sales, mais surtout oxydés. C'est pourquoi il faut commencer par aplanir les pièces métalliques de l'échantillon si nécessaire et poncer une petite surface de quelques centimètres carrés avant l'analyse afin d'enlever la couche d'oxyde.

Remarque : le ponçage n'est pas seulement important pour les faits exposés ci-dessus mais aussi pour éviter les erreurs d'analyses de pièces nickelées ou chromées. En

effet, sous ce nickelage ou chromage, la pièce peut être en cuivre ou en laiton par exemple.

Lorsqu'un échantillon est conséquent en termes de poids et de nombre de pièces, celui-ci nécessite un quartage. La réalisation de cette préparation est simple. L'échantillon est étalé sur une table (ou sol), celui-ci est divisé en 4 quarts égaux, ensuite, 2 des 4 quarts en diagonale sont rassemblés entre eux et le reste de l'échantillon est évacué. Si la quantité de pièces ou la masse du produit à caractériser est encore trop élevée, le quartage peut être réitéré.

Pour s'assurer que l'appareil est toujours bien étalonné et qu'il donne toujours bien le bon résultat avec un « match quality » (« qualité de la correspondance ») proche ou égal à 10, il n'est pas anodin de passer un étalon fourni ou acheté chez le fournisseur. Celui utilisé durant le stage est un étalon d'acier inoxydable duplex 2205.

Une fois les pièces préparées, nous pouvons réaliser la mesure à l'aide de l'appareil portable dans la zone poncée, de préférence sans délai de manière à ce qu'il n'y ait pas le temps de former une trop grande quantité d'oxyde sur la pièce au contact de l'air ambiant.

L'appareil utilise la nomenclature américaine AISI pour nommer les alliages analysés

Le fabricant Bruker a incorporé dans l'appareil une bibliothèque d'alliages permettant, en fonction des résultats d'analyse, de fournir le type d'alliage que nous sommes en train d'analyser. La base de données est adaptée aux besoins du client.

4. Résultats

Dans ce chapitre, seuls les résultats de caractérisation d'un des trois produits seront développés. Ce produit est un concentré métallique, de granulométrie 20-100mm, en provenance du rebroyage des résidus « plongeants », issus de la séparation en milieu dense. Le produit rebroyé passe dans un crible à 8mm puis est séparé dans un système aéraulique pour la séparation lourds/légers et subit ensuite une séparation magnétique pour récupérer la ferraille résiduelle. Les métaux restants constituent la fraction lourde non-magnétique du séparateur aéraulique. Ce sont donc ces métaux non-magnétiques qui seront caractérisés.

L'échantillon a été prélevé directement à la fin de la ligne de production. La masse d'échantillon étant conséquente, nous avons effectué un double quartage. Après cette étape, la masse totale d'échantillon utilisée pour effectuer la caractérisation est de 7kg et environ 250 pièces, aussi bien pour la fraction aluminium et acier inoxydable, ont été caractérisées.

4.1 Résultats du tri général

Nous retrouvons dans la figure 6 ci-dessous les résultats du tri général du produit brut. Pour obtenir la concentration massique, nous avons rapporté la masse de chaque matière à la masse totale de l'échantillon. Le tri du produit brut a été réalisé manuellement et visuellement sans caractérisation au préalable.

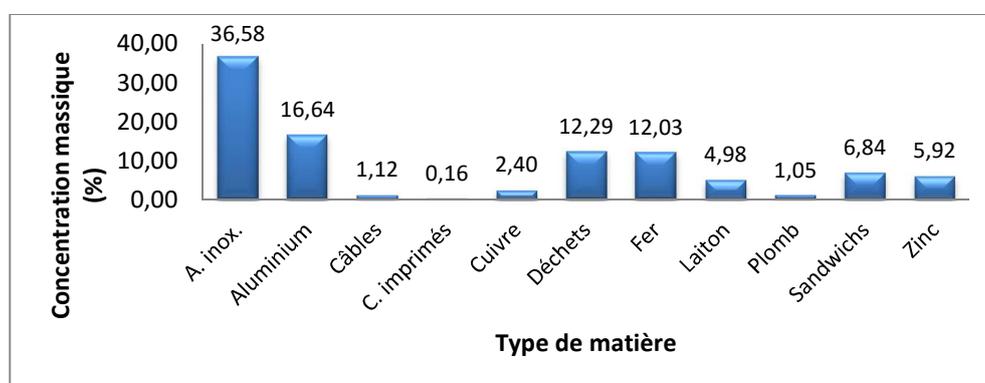


Figure 6: concentration massique de chacun des constituants du produit.

Dans ce type de produit, les métaux principaux composant l'échantillon sont l'acier inoxydable et l'aluminium. Dans l'ensemble, il y a 2 unités d'acier inoxydable pour 1 unité d'aluminium dans le produit. Ce sont ces matières qui seront à nouveau caractérisées par fluorescence X.

Parmi les types de matière dans l'histogramme, les « sandwichs » sont les pièces unissant en un ensemble deux métaux de différentes natures. Les déchets, sont toutes les matières non métalliques comme les caoutchoucs par exemple.

4.2. Résultats de la caractérisation de la fraction aluminium

Les 16,64% d'aluminium se trouvant dans l'échantillon de produit brut sont constitués de pas moins de 18 alliages différents. Ceux-ci sont regroupés en leur famille d'alliages dans la figure 7 ci-dessous. Le « F. » signifie « famille ».

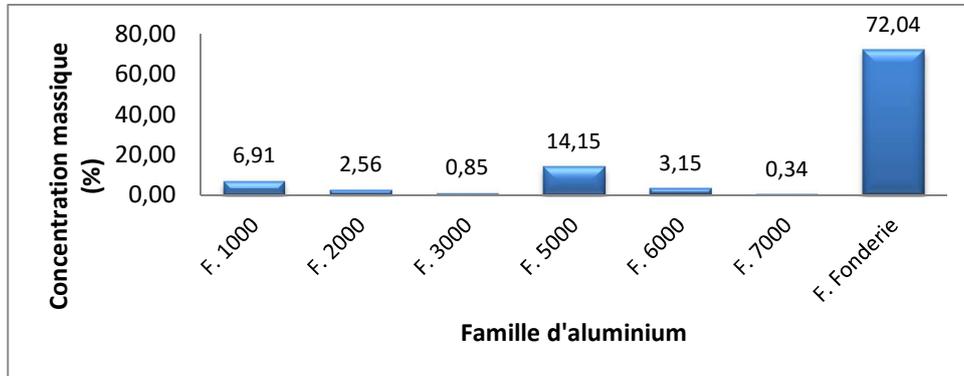


Figure 7: différentes familles d'alliage d'aluminium répertoriées

Parmi les familles, nous distinguons deux grands types d'aluminium : les aluminiums corroyés (ou laminés) et les aluminiums de fonderie. Les familles 1000 à 7000 font partie du premier type tandis que la famille des aluminiums moulés constitue le deuxième type. Encore, nous pouvons définir les aluminiums riches en silicium (famille 4000 et aluminiums moulés) et les pauvres en silicium (le reste des familles). Globalement, la manière de définir une famille d'aluminium plutôt qu'une autre est fonction de l'élément d'alliage principal.

La composition moyenne pondérée (CMP) de tous les alliages pauvres en silicium est donnée dans le Tableau 2:

| | Mg (%) | Al (%) | Si (%) | Ti (%) | Cr (%) | Mn (%) | Fe (%) | Ni (%) | Cu (%) | Zn (%) | Sn (%) | Pb (%) | Bi (%) |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| CMP | 0,76 | 97,52 | 0,25 | 0,04 | 0,01 | 0,21 | 0,38 | 0,01 | 0,46 | 0,15 | 0,06 | 0,06 | 0,02 |

Tableau 2 : composition moyenne pondérée des aluminiums corroyés analysés

Celle des alliages riches en silicium est fournie par le Tableau 3 :

| | Mg (%) | Al (%) | Si (%) | Ti (%) | Cr (%) | Mn (%) | Fe (%) | Ni (%) | Cu (%) | Zn (%) | Zr (%) | Sn (%) | Pb (%) | Bi (%) |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| CMP | 0,29 | 87,24 | 8,77 | 0,04 | 0,03 | 0,22 | 0,76 | 0,06 | 1,81 | 0,61 | 0,01 | 0,02 | 0,06 | 0,01 |

Tableau 3 : composition moyenne pondérée des aluminiums de fonderie analysés

Après caractérisation des aluminiums, nous n'avons pas déterminé d'alliages intéressants ou très onéreux. Cependant, nous nous sommes posé la question de savoir s'il serait rentable ou non de séparer les aluminiums riches et pauvres en silicium, donc les aluminiums de fonderie et aluminiums corroyés. Nous en discuterons un peu plus loin dans la partie financière du travail.

4.3. Résultats de la caractérisation de la fraction acier inoxydable

Parmi la concentration de 36,58% pour la fraction acier inoxydable, nous avons recensé 12 alliages différents ainsi qu'une faible fraction non référencée dans la base de données de l'appareil.

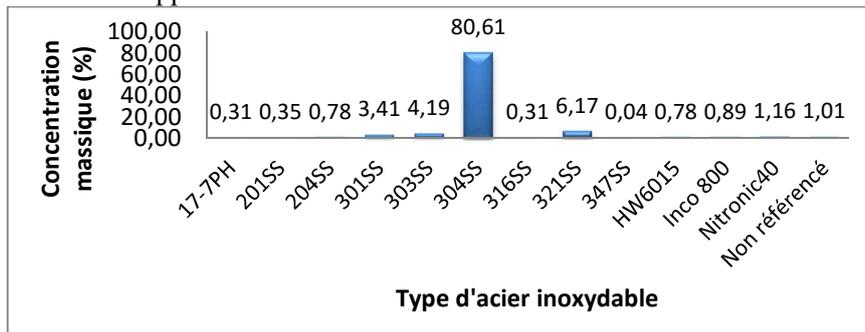


Figure 8: concentration massique de chacun des alliages d'acier inoxydable du produit.

La composition chimique moyenne de chacun des alliages ainsi que la composition chimique moyenne pondérée du mélange d'alliages sont données dans le Tableau 4:

| Alliage | Al (%) | Si (%) | P (%) | S (%) | Ti (%) | V (%) | Cr (%) | Mn (%) | Fe (%) | Co (%) | Ni (%) | Cu (%) | Mo (%) | W (%) |
|------------|--------|--------|-------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| 17-7PH | 0,89 | 1,29 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,04 | 17,54 | 1,27 | 69,77 | 0,00 | 8,46 | 0,25 | 0,34 | 0,10 |
| 201SS | 0,00 | 0,53 | 0,04 | 0,04 | 0,00 | 0,06 | 14,89 | 6,86 | 71,91 | 0,00 | 4,19 | 1,38 | 0,03 | 0,00 |
| 204SS | 0,00 | 0,50 | 0,06 | 0,06 | 0,00 | 0,06 | 13,53 | 9,77 | 74,16 | 0,00 | 0,62 | 1,22 | 0,01 | 0,00 |
| 301SS | 0,15 | 0,74 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,06 | 17,91 | 1,33 | 71,57 | 0,03 | 7,47 | 0,27 | 0,32 | 0,01 |
| 303SS | 0,16 | 0,87 | 0,08 | 0,13 | 0,00 | 0,06 | 18,05 | 1,38 | 70,18 | 0,01 | 8,50 | 0,25 | 0,21 | 0,04 |
| 304SS | 0,07 | 0,57 | 0,01 | 0,04 | 0,00 | 0,07 | 18,11 | 1,33 | 70,74 | 0,02 | 8,48 | 0,26 | 0,20 | 0,03 |
| 316SS | 0,00 | 0,60 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,03 | 16,09 | 1,47 | 69,58 | 0,00 | 10,15 | 0,04 | 2,03 | 0,00 |
| 321SS | 0,04 | 0,61 | 0,02 | 0,03 | 0,29 | 0,07 | 17,38 | 1,28 | 70,04 | 0,03 | 9,64 | 0,22 | 0,26 | 0,04 |
| 347SS | 0,00 | 0,54 | 0,00 | 0,05 | 0,00 | 0,00 | 16,71 | 2,91 | 67,52 | 0,00 | 12,15 | 0,06 | 0,03 | 0,00 |
| HW6015 | 0,12 | 0,45 | 0,00 | 0,00 | 0,03 | 0,03 | 9,45 | 0,71 | 25,13 | 0,03 | 63,65 | 0,03 | 0,25 | 0,04 |
| Inco 800 | 0,46 | 0,58 | 0,00 | 0,00 | 0,32 | 0,04 | 18,96 | 0,86 | 46,47 | 0,00 | 32,19 | 0,00 | 0,10 | 0,00 |
| Nitronic40 | 0,00 | 0,19 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,06 | 22,00 | 8,64 | 65,12 | 0,00 | 3,73 | 0,03 | 0,13 | 0,05 |
| CMP | 0,08 | 0,59 | 0,02 | 0,04 | 0,02 | 0,07 | 17,98 | 1,49 | 70,08 | 0,02 | 9,04 | 0,26 | 0,21 | 0,03 |

Tableau 4 : Composition des alliages recensés ainsi que la composition moyenne pondérée du mélange

Au terme de cette dernière caractérisation, nous constatons par analyse que le produit est plus riche puisqu'il contient des alliages ayant une excellente valeur ajoutée, à savoir, les alliages « Inco800 » et « HW6015 » car ils sont fortement alliés en nickel.

C'est pourquoi il serait intéressant de pouvoir les isoler et les revendre séparément. Il y a aussi présence d'acier inoxydable de type 316. De la même manière que pour les alliages précédemment cités, il serait opportun d'isoler cet alliage du produit final grâce à leur teneur en molybdène qui augmente leur valeur.

4.4. Résultats de l'étude économique

L'objet de cette partie n'est en aucun cas une étude économique complète mais simplement la mise en évidence d'une éventuelle marge bénéficiaire après la réalisation des séparations des différents alliages intéressants.

Nous nous sommes basés, en plus de la connaissance des concentrations massiques dans l'échantillon, sur les cadences de production en sortie des différents produits caractérisés, du prix de vente actuel et donc sans tri des métaux considérés, ainsi que des prix de revente des différents métaux après la séparation. Aussi, nous avons tenu compte des différentes concentrations massiques des aluminiums et aciers inoxydables du produit. Encore, pour les calculs, nous n'avons pas tenu compte des déchets, « sandwiches » ou câbles.

Le tableau 5 ci-dessous fournit les prix des différents scraps :

| | | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------|
| Prix scrap Inox €/tonne | 1150 | Δ 400€/tonne |
| Prix scrap 304 €/tonne | 1150 | |
| Prix scrap 316 €/tonne | 1550 | |
| Prix scrap riche en nickel €/tonne | 4299,8 (le 12/12/2014) ¹ | |
| ≈ 70% LME (Ni) * %Ni | | |
| Prix scrap aluminium laminé €/tonne | 1240 | |
| Prix scrap carter flotté €/tonne | 1180 | |
| Prix scrap aluminium flotté €/tonne | 1130 | |

Tableau 5: Prix à la tonne des différents "scraps" (= ferrailles, en français)

Comme nous pouvons le remarquer, le monde de la ferraille ne fait pas la distinction entre le scrap d'acier inoxydable général et le scrap d'acier inoxydable 304 seul. Par contre, nous observons une différence significative de 400€/tonne par rapport à l'acier inoxydable 316 d'où l'intérêt de l'isoler pour le revendre séparément. Il en est de même pour les alliages riches en nickel puisque le prix de la tonne serait d'environ 4300€/tonne. De même, le prix du scrap du mélange d'aluminium flotté est inférieur à celui des deux types séparés.

¹ Ce montant a été calculé en prenant la moyenne du pourcentage de nickel dans le mélange des alliages riches en cet élément et en prenant 70% de la valeur du cours LME (London Metal Exchange) du nickel à la date mentionnée.

Après calculs, les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 6 suivants :

| | Gain total €/h sans tri | Gain total €/h avec tri | Marge bénéficiaire €/h | Marge bénéficiaire €/tonne |
|---------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|---|
| Aluminiums | 733,46 | 776,80 | +43,34 | +66,78 |
| Aciers inoxydables | 1640,51 | 1715,96 | +75,45 | +52,89 |

Tableau 6 : Marge bénéficiaire pour les aluminiums et les aciers inoxydables

Nous constatons qu'il y a aussi bien pour les aluminiums que pour les aciers inoxydables une marge bénéficiaire positive à la tonne.

5. Conclusions et perspectives

Un des objectifs du travail présenté précédemment était de caractériser, à l'aide de la fluorescence X portable, le produit de 3 lignes de production différentes afin d'identifier les multitudes d'alliages d'acier inoxydable et d'aluminium constituant celui-ci. Seuls les résultats d'un unique produit ont été présentés. L'autre objectif était la réalisation d'une petite étude financière afin de déterminer si les marges bénéficiaires obtenues après tri seraient suffisantes pour songer de manière positive à la mise en place d'un système de séparation encore à l'étude.

Nous avons déterminé que le produit étudié était assez riche dans la partie aciers inoxydables puisqu'il était composé non seulement d'inox de type 316, légèrement allié en molybdène, mais aussi en alliages riches en nickel comme l'Inco 800 ou l'HW6015. En ce qui concerne la partie aluminium, nous avons distingué deux grands types que sont les alliages riches et les pauvres en silicium.

Les résultats obtenus sont assez encourageants et prometteurs pour la suite du projet puisque les marges bénéficiaires à la tonne obtenues sont positives. Néanmoins, une étude financière complète est requise afin de calculer s'il serait rentable d'investir pour le système de tri en tenant compte de tous les paramètres.

Pour ce projet, Comet Traitements devra songer à un aspect de taille qui est le prétraitement des pièces pour un tri efficace. En effet, les pièces étant sales et oxydées, il sera important de trouver un moyen de « nettoyer » une petite surface de pièce dans le but de commettre le moins d'erreurs de tri possible mais surtout d'analyse.

Au niveau des perspectives, ce travail de caractérisation alimentant le projet en partenariat avec l'Ulg pourrait ouvrir des portes sur de nouveaux marchés. De plus, c'est un pas supplémentaire en direction du développement durable qui, ne l'oublions pas, repose sur 3 piliers que sont l'environnement, l'économie et le social.

6. Sources

- [1] CAUCHOIS Yvette et DESPUJOLS Jacques, *Constantes des spectres d'émission X*, Techniques de l'ingénieur, Juin 1990, pp 1-3, Réf. : K750
- [2] DESPUJOLS Jacques, *Spectrométrie d'émission des rayons X. Fluorescence X*, Techniques de l'ingénieur, septembre 2000, pp 1-18, Référence : P2695
- [3] DEVELAY Roger, *Propriétés de l'aluminium et des alliages d'aluminium corroyés*, Techniques de l'ingénieur, juillet 1992, pp 1-32, Référence : M440
- [4] DEVELAY Roger, *Données numériques sur les alliages d'aluminium de transformation*, Techniques de l'ingénieur, janvier 1989, pp 1-32, Référence : M445
- [5] JACOB Sylvain, *Propriétés des alliages d'aluminium de fonderie*, Techniques de l'ingénieur, juin 2001, pp 1-14, Référence : M4675
- [6] PETIT Alain, *Théorie des spectres atomiques*, Techniques de l'ingénieur, Décembre 1999, pp 20-22, Référence : P2655
- [7] BROECKX K., VENNEKENS R., VERSTRAETEN B., 2003, *Classification des alliages d'aluminium*, Cahier IBS – Metallerie 49 version 3, Avril, pg 1.
- [8] BAREEL Pierre-François (2009), *La valorisation des Résidus de Broyage de Déchets Métalliques : Proposition d'un procédé intégré*, thèse de doctorat présentée pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences de l'Ingénieur, Université de Liège, pp 5-6.
- [9] DAVIS J.R, DAVIS & Associates, *Metals Handbook®*, Desk Edition, Second Edition, ASM International, pp 365-366, 427-434.
- [10] ROUESSAC Annick et ROUESSAC Francis, *Méthodes et techniques instrumentales modernes*, Analyse Chimique, 6^e édition, DUNOD
- [11] SCHLESINGER Mark E., *Aluminium recycling*, Second Edition, CRC Press, Taylor & Francis Group, pp 12-13, 18-19, 79-81.
- [12] SKOOG Douglas.A, HOLLER F.James, NIEMAN Timothy A., *Principes d'analyse instrumentale*, édition De Boeck Universite, janvier 2003
- [13] BRUKER (consulté le 3/11/2014), *S1 Titan*
<http://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/handheld-xrf/s1-titan-series/technical-details.html>
- [14] NITON (consulté le 3/11/2014), *Thermo Scientific Portable XRF Sample Analysis Techniques*
<http://www.niton.com/en/portable-xrf-technology/how-xrf-works/portable-xrf-sample-analysis-techniques>
- [15] LYCEE RAYMOND LOEWY (consulté le 1/04/2015), *Aluminium et alliages d'aluminium*, pg 6, disponible à l'adresse :
<http://www.educreuse23.ac-limoges.fr/loewy/aa/voisin/ALUMINIUM.pdf>

7. Annexes

Annexe 1 : Désignation des alliages d'aluminium

| Alliages d'aluminium corroyés | | Alliages d'aluminium de fonderie | |
|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| Séries d'alliages | Eléments d'alliages principaux | Séries d'alliages | Eléments d'alliages principaux |
| 1XXX | 99% d'aluminium minimum | 1XX.X | 99% d'aluminium minimum |
| 2XXX | Cuivre | 2XX.X | Cuivre |
| 3XXX | Manganèse | 3XX.X | Silicium + Cuivre et/ou Magnésium |
| 4XXX | Silicium | 4XX.X | Silicium |
| 5XXX | Magnésium | 5XX.X | Magnésium |
| 6XXX | Magnésium + silicium | 6XX.X | / |
| 7XXX | Zinc | 7XX.X | Zinc |
| 8XXX | Autres éléments | 8XX.X | Etain |
| | | 9XX.X | Autres éléments |

Un alliage corroyé est un produit obtenu par des procédés de déformation plastique à chaud ou à froid tels que le laminage ou le filage. [15]

- **Pour les alliages corroyés ou laminés :**

Lors de la désignation d'un alliage d'aluminium corroyé, le premier chiffre caractérise l'élément d'alliage le plus important. Le second, s'il est différent de 0, caractérise qu'il y a eu modification de l'alliage spécifique. Les deux derniers identifient un alliage spécifique dans la série.

- **Pour les alliages de fonderie (ou alliages de moulage) :**

La désignation d'un alliage d'aluminium de fonderie contient trois chiffres et une décimale. Le premier chiffre caractérise l'élément d'alliage principal. Les deux autres caractérisent l'alliage spécifique. Le chiffre décimal, c'est-à-dire après le point, indique s'il s'agit d'une pièce moulée (.0) ou d'un lingot (.1 ou .2).

Annexe 2 : Composition en les éléments chimiques des différents alliages d'aluminium

| Type d'alliage | | Mg (%) | Al (%) | Si (%) | Ti (%) | Cr (%) | Mn (%) | Fe (%) | Ni (%) | Cu (%) | Zn (%) | Zr (%) | Sn (%) | Pb (%) | Bi (%) |
|----------------|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1100 | Min | / | 97,00 | 0,00 | / | / | 0,00 | 0,00 | / | 0,05 | 0,00 | / | / | / | / |
| | Max | / | 100,00 | 0,95 | / | / | 0,05 | 0,95 | / | 0,20 | 0,10 | / | / | / | / |
| 2011 | Min | / | 90,00 | 0,00 | / | / | / | 0,00 | / | 5,00 | 0,00 | / | / | 0,20 | 0,20 |
| | Max | / | 96,00 | 0,40 | / | / | / | 0,70 | / | 6,00 | 0,30 | / | / | 0,60 | 0,60 |
| 2014 | Min | 0,20 | 87,00 | 0,50 | 0,00 | 0,00 | 0,40 | 0,00 | / | 3,90 | 0,00 | / | / | / | / |
| | Max | 0,80 | 97,00 | 1,20 | 0,15 | 0,10 | 1,60 | 0,70 | / | 5,00 | 0,25 | / | / | / | / |
| 2024 | Min | 1,20 | 87,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,30 | 0,00 | / | 3,80 | 0,00 | / | / | / | / |
| | Max | 1,80 | 97,00 | 0,50 | 0,15 | 0,10 | 0,90 | 0,50 | / | 4,90 | 0,25 | / | / | / | / |
| 2099 | Min | 0,10 | 90,00 | 0,00 | 0,00 | / | 0,10 | 0,00 | / | 2,40 | 0,40 | / | / | / | / |
| | Max | 0,50 | 97,00 | 0,05 | 0,10 | / | 0,50 | 0,07 | / | 3,00 | 1,00 | / | / | / | / |
| 3003 | Min | / | 95,00 | 0,00 | / | / | 1,00 | 0,00 | / | 0,05 | 0,00 | / | / | / | / |
| | Max | / | 100,00 | 0,60 | / | / | 1,50 | 0,70 | / | 0,20 | 0,10 | / | / | / | / |
| 3004 | Min | 0,80 | 95,00 | 0,00 | / | / | 1,00 | 0,00 | / | 0,00 | 0,00 | / | / | / | / |
| | Max | 1,30 | 100,00 | 0,30 | / | / | 1,50 | 0,70 | / | 0,25 | 0,25 | / | / | / | / |
| 4032 | Min | 0,80 | 78,00 | 11,00 | / | 0,00 | / | 0,00 | 0,50 | 0,50 | 0,00 | / | / | / | / |
| | Max | 1,30 | 90,00 | 13,50 | / | 0,10 | / | 1,00 | 1,30 | 1,30 | 0,25 | / | / | / | / |
| 4643 | Min | 0,10 | 91,00 | 3,60 | 0,00 | / | 0,00 | 0,00 | / | 0,00 | 0,00 | / | / | / | / |
| | Max | 0,30 | 99,00 | 4,60 | 0,15 | / | 0,05 | 0,80 | / | 0,10 | 0,10 | / | / | / | / |
| 5005 | Min | 0,50 | 91,00 | 0,00 | / | 0,00 | 0,00 | 0,00 | / | 0,00 | 0,00 | / | / | / | / |
| | Max | 1,10 | 100,00 | 0,30 | / | 0,10 | 0,20 | 0,70 | / | 0,20 | 0,50 | / | / | / | / |
| 5052 | Min | 2,20 | 92,00 | 0,00 | / | 0,15 | 0,00 | 0,00 | / | 0,00 | / | / | / | / | / |
| | Max | 2,80 | 99,00 | 0,25 | / | 0,35 | 0,10 | 0,40 | / | 0,10 | / | / | / | / | / |
| 5083/ 5086 | Min | 4,00 | 90,00 | 0,00 | 0,00 | 0,05 | 0,20 | 0,00 | / | 0,00 | 0,00 | / | / | / | / |
| | Max | 4,90 | 98,00 | 0,40 | 0,15 | 0,25 | 1,00 | 0,50 | / | 0,10 | 0,25 | / | / | / | / |
| 5356/ 5056 | Min | 4,50 | 90,00 | 0,00 | 0,00 | 0,05 | 0,00 | 0,00 | / | 0,00 | 0,00 | / | / | / | / |
| | Max | 5,60 | 98,00 | 0,25 | 0,20 | 0,35 | 0,20 | 0,40 | / | 0,10 | 0,10 | / | / | / | / |
| 5454 | Min | 2,40 | 90,00 | 0,00 | 0,00 | 0,05 | 0,50 | 0,00 | / | 0,00 | 0,00 | / | / | / | / |
| | Max | 3,00 | 100,00 | 0,25 | 0,20 | 0,20 | 1,00 | 0,40 | / | 0,10 | 0,25 | / | / | / | / |
| 6013 | Min | 0,80 | 91,00 | 0,60 | 0,00 | 0,00 | 0,20 | 0,00 | / | 0,60 | 0,00 | / | / | / | / |
| | Max | 1,20 | 100,00 | 1,00 | 0,10 | 0,10 | 0,80 | 0,50 | / | 1,10 | 0,25 | / | / | / | / |

Suite de l'annexe 2

| Type d'alliage | | Mg (%) | Al (%) | Si (%) | Ti (%) | Cr (%) | Mn (%) | Fe (%) | Ni (%) | Cu (%) | Zn (%) | Zr (%) | Sn (%) | Pb (%) | Bi (%) |
|----------------|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 6022 | Min | 0,45 | 93,00 | 0,80 | 0,00 | 0,00 | 0,02 | 0,05 | / | 0,01 | 0,00 | / | / | / | / |
| | Max | 0,70 | 100,00 | 1,50 | 0,15 | 0,10 | 0,10 | 0,20 | / | 0,11 | 0,25 | / | / | / | / |
| 6061 | Min | 0,80 | 93,00 | 0,40 | 0,00 | 0,04 | 0,00 | 0,00 | / | 0,15 | 0,00 | / | / | / | / |
| | Max | 1,20 | 100,00 | 0,80 | 0,15 | 0,35 | 0,15 | 0,70 | / | 0,40 | 0,25 | / | / | / | / |
| 6063 | Min | 0,45 | 94,00 | 0,20 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | / | 0,00 | 0,00 | / | / | / | / |
| | Max | 0,90 | 100,00 | 0,60 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,35 | / | 0,10 | 0,10 | / | / | / | / |
| 6082 | Min | 0,60 | 94,00 | 0,70 | 0,00 | 0,00 | 0,40 | 0,00 | / | 0,00 | 0,00 | / | / | / | / |
| | Max | 1,20 | 100,00 | 1,30 | 0,10 | 0,25 | 1,00 | 0,50 | / | 0,10 | 0,20 | / | / | / | / |
| 7075/ 7475 | Min | 2,10 | 84,00 | 0,00 | 0,00 | 0,18 | 0,00 | 0,00 | / | / | 5,10 | / | / | / | / |
| | Max | 2,90 | 94,00 | 0,40 | 0,20 | 0,28 | 0,30 | 0,50 | / | / | 6,20 | / | / | / | / |
| 7085 | Min | 1,20 | 84,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | / | / | 7,00 | 0,05 | / | / | / |
| | Max | 1,80 | 93,00 | 0,06 | 0,06 | 0,04 | 0,04 | 0,08 | / | / | 8,00 | 0,15 | / | / | / |
| A319 | Min | 0,00 | 85,00 | 5,50 | 0,00 | / | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 3,00 | 0,00 | / | / | / | / |
| | Max | 0,10 | 95,00 | 6,50 | 0,25 | / | 0,50 | 1,00 | 0,35 | 4,00 | 1,00 | / | / | / | / |
| A332/ 333 | Min | 0,05 | 78,00 | 8,00 | 0,00 | / | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 2,00 | 0,00 | / | / | / | / |
| | Max | 1,50 | 95,00 | 10,50 | 0,25 | / | 0,50 | 1,20 | 0,50 | 4,00 | 1,00 | / | / | / | / |
| A355.2 | Min | 0,50 | 91,85 | 4,50 | 0,00 | / | 0,00 | 0,00 | / | 1,00 | 0,00 | / | / | / | / |
| | Max | 0,60 | 93,90 | 5,50 | 0,10 | / | 0,20 | 0,35 | / | 1,50 | 0,05 | / | / | / | / |
| A356/ 357 | Min | 0,20 | 87,00 | 6,50 | 0,00 | / | 0,00 | 0,00 | / | 0,00 | 0,00 | / | / | / | / |
| | Max | 0,45 | 96,00 | 7,50 | 0,25 | / | 0,35 | 0,60 | / | 0,30 | 0,35 | / | / | / | / |
| A360 | Min | 0,40 | 82,00 | 9,00 | / | / | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | / | 0,00 | / | / |
| | Max | 0,60 | 93,00 | 10,00 | / | / | 0,35 | 2,00 | 0,50 | 0,60 | 0,50 | / | 0,15 | / | / |
| A380 | Min | 0,00 | 77,00 | 7,50 | / | / | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 3,00 | 0,00 | / | 0,00 | / | / |
| | Max | 0,10 | 92,00 | 9,50 | / | / | 0,50 | 2,00 | 0,50 | 4,00 | 3,00 | / | 0,35 | / | / |
| A390 | Min | 0,45 | 72,00 | 16,00 | 0,00 | / | 0,00 | 0,00 | / | 4,00 | 0,00 | / | / | / | / |
| | Max | 0,65 | 82,00 | 18,00 | 0,20 | / | 0,10 | 1,30 | / | 5,00 | 0,10 | / | / | / | / |
| A413.2 | Min | 0,00 | 80,00 | 11,00 | / | / | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | / | / | / | / |
| | Max | 0,10 | 91,00 | 13,00 | / | / | 0,35 | 2,00 | 0,50 | 1,00 | 0,50 | / | / | / | / |

Annexe 3 : Composition en éléments chimiques des différents alliages d'acier inoxydable

| Type d'alliage | | Al (%) | Si (%) | P (%) | S (%) | Ti (%) | Cr (%) | Mn (%) | Fe (%) | Ni (%) | Cu (%) | Mo (%) |
|----------------|-----|--------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Inco 800 | Min | 0,15 | 0,00 | / | / | 0,15 | 19,00 | 0,00 | 35,00 | 30,00 | 0,00 | / |
| | Max | 0,60 | 1,00 | / | / | 0,60 | 23,00 | 1,50 | 53,00 | 35,00 | 0,75 | / |
| HW6015 | Min | / | 0,00 | / | / | / | 10,00 | 0,00 | 21,00 | 53,80 | / | / |
| | Max | / | 2,50 | / | / | / | 14,00 | 2,00 | 25,00 | 70,55 | / | / |
| 303SS | Min | / | 0,00 | 0,00 | 0,15 | / | 17,00 | 0,00 | 64,00 | 8,00 | / | / |
| | Max | / | 1,00 | 0,20 | 2,00 | / | 19,00 | 2,00 | 76,00 | 10,00 | / | / |
| 304SS | Min | / | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 17,00 | 0,00 | 64,00 | 8,00 | / | / |
| | Max | / | 1,00 | 0,05 | 0,03 | 0,00 | 20,00 | 2,00 | 76,00 | 10,50 | / | / |
| 316 Ti | Min | / | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,40 | 16,50 | 0,00 | 61,70 | 10,50 | / | 2,00 |
| | Max | / | 1,00 | 0,05 | 0,03 | 0,70 | 18,50 | 2,00 | 70,60 | 13,50 | / | 2,50 |
| 316SS | Min | / | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 16,00 | 0,00 | 60,00 | 10,00 | / | 2,00 |
| | Max | / | 1,00 | 0,05 | 0,03 | 0,00 | 18,00 | 2,00 | 75,00 | 14,00 | / | 3,00 |
| 321SS | Min | / | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,15 | 17,00 | 0,00 | 63,00 | 9,00 | / | / |
| | Max | / | 1,00 | 0,05 | 0,03 | 0,70 | 19,00 | 2,00 | 76,00 | 12,00 | / | / |
| 301SS | Min | / | 0,00 | 0,00 | 0,00 | / | 16,00 | 0,00 | 68,00 | 6,00 | / | / |
| | Max | / | 1,00 | 0,05 | 0,03 | / | 18,00 | 2,00 | 80,00 | 8,00 | / | / |
| 201SS | Min | / | 0,00 | 0,00 | 0,00 | / | 16,00 | 5,50 | 65,00 | 3,50 | / | / |
| | Max | / | 1,00 | 0,06 | 0,03 | / | 18,00 | 7,50 | 77,00 | 5,50 | / | / |
| 204SS | Min | / | 0,00 | 0,00 | 0,00 | / | 15,00 | 7,00 | 67,00 | 1,50 | / | / |
| | Max | / | 1,00 | 0,04 | 0,03 | / | 17,00 | 9,00 | 78,00 | 3,00 | / | / |
| 347SS | Min | / | 0,00 | 0,00 | 0,00 | / | 17,00 | 0,00 | 60,00 | 9,00 | / | / |
| | Max | / | 1,00 | 0,05 | 0,03 | / | 19,00 | 2,00 | 75,00 | 13,00 | / | / |
| 410-420SS* | Min | / | 0,00 | 0,00 | 0,00 | / | 11,50 | 0,00 | 83,70 | 0,00 | / | / |
| | Max | / | 1,00 | 0,04 | 0,03 | / | 13,50 | 1,00 | 88,50 | 0,75 | / | / |
| 430-440SS** | Min | / | 0,00 | 0,00 | 0,00 | / | 16,00 | 0,00 | 79,20 | 0,00 | / | / |
| | Max | / | 1,00 | 0,04 | 0,03 | / | 18,00 | 1,00 | 84,00 | 0,75 | / | / |
| 17-7PH | Min | 0,75 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | / | 16,00 | 0,00 | 68,00 | 6,50 | / | / |
| | Max | 1,50 | 1,00 | 0,04 | 0,04 | / | 18,00 | 1,00 | 79,00 | 7,75 | / | / |
| Nitronic40 | Min | / | 0,00 | 0,00 | / | / | 19,00 | 8,00 | 58,00 | 5,50 | / | / |
| | Max | / | 1,00 | 0,06 | / | / | 21,50 | 10,00 | 70,00 | 7,50 | / | / |

* : Composition de l'alliage 410 (S41000) des techniques de l'ingénieur (Référence M323)

** : Composition de l'alliage 430 (S43000) des techniques de l'ingénieur (Référence M323)