

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

***RECUPERATION DU SILICIUM CRISTALLIN GRAD SOLAIRE ISSU
DE LA DECOUPE DES PLAQUETTES DE DE SILICIUM POUR DES
APPLICATIONS PHOTOVOLTAIQUES***

Présenté par :

Melle BEDDEK SAMIA

Encadré par :

Dr. M. HECINI - CRTSE

Dr. S. AOUDJ - USDB

Soutenu Publiquement le : 16/09/2018 Devant le Jury composé du :

Dr. Benmaamar

Dr. TAOUALIT

Dr. ZEDDAM

USDB

USDB

USDB

Président

Examinatrice

Examinatrice

Année universitaire 2017/2018

DEDICACES

A la mémoire de mon père

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour lui.

Rien au monde ne vaut les efforts et sacrifices qu'il a fournis pour notre bien-être.

A Mon adorable Mère

Toi qui représente le Symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement total.

Maman chérie, tu n'as jamais cessé de nous encourager ni de prier pour nous. Tes prières et ta bénédiction nous ont été d'un grand secours pour mener à bien nos études.

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer notre reconnaissance.

Mes chers parents, Je vous dédie ce modeste travail en témoignage de mon profond amour.

Puisse dieu tout puissant accorder sa miséricorde à mon défunt père et qu'il préserve ma très chère Mère du mal, qu'il lui accorde bonne santé, longue vie et bonheur.

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer mon immense gratitude à mes proches, particulièrement ma petite sœur Samira, pour leur soutien permanent et leurs encouragements sans lesquels je n'aurais jamais mené à bien ce travail.

Je commencerais classiquement mais sincèrement par remercier ceux qui ont accepté de juger ce modeste travail, à savoir les membres du jury.

Je tiens tout particulièrement à remercier le docteur *HECINI MOUNA*, ma directrice de thèse, pour sa confiance, sa patience et toute sa générosité. Sans elle ce rapport n'aurait vu le jour. La pleine confiance qu'elle m'a accordée m'a permis d'établir un plan de travail propre à mes aspirations.

J'exprime ma profonde reconnaissance au docteur Salahedine Aoudj, Mon codirecteur de thèse pour son aide et son soutien.

Les conseils qu'ils m'ont donnés ont été clairs ce qui m'a grandement facilité la tâche.

J'adresse mes sincères remerciements à mes collègues « Tablaoui Meftah, Khelfane Amar, Ziane Mohamed Issam, Fodili Amar, Nadji Sadek, Meribai Nadjib » pour tout leur soutien et aide.

Enfin, mes tendres pensées et ma profonde gratitude vont à mes chères amies « Rabea, Sonya, Zahira, Ouahiba, Hanane, Kheira, Karima et Samira » jamais je n'oublierai votre soutien moral ni les bons moments que nous passons ensemble. Merci à vous toutes.

ملخص

من أجل تقليل تكلفة إنتاج الألواح الضوئية مع الحفاظ على البيئة ، تمت دراسة علاج رفض نشر قوالب السيليكون بهدف استعادة المواد الخام .

اولا، تم استخراج سائل الجليكول الموجود في الرفض بهدف إعادة إنشائه بالتقطير في وقت لاحق. وأظهرت عدة اختبارات أن الأسيتون هو أفضل مذيب يستخدم خلال هذه المرحلة

في المرحلة الثانية من العلاج، تم اختبار القضاء على الأجزاء المعدنية بالوسائل الكيميائية والفصل المغناطيسي. أعطى العلاج الكيميائي أفضل النتائج بمعدل يقترب من 20 %.

أكد توصيف المجهر البصري، SEM و XRD على وجود جسيمات كربيد السيليكون والسيليكون في المسحوق المسترجع

في نهاية العلاج تمكنا من استعادة مسحوق يتكون من Si % 11.22 و SIC %88.78

الكلمات الرئيسية

الطين ، الاستخراج السائل السائل ، الفصل المغناطيسي ، السيليكون ، كربيد السيليكون ، المجهر ،
الضوئي ، SEM ، XRD

RESUME

Afin de réduire le cout de la production photovoltaïque tout en préservant l'environnement, le traitement d'un rejet de sciage de briquettes de silicium a été étudié en vue de la récupération de matière première.

En premier lieu, une extraction liquide- liquide a été réalisée afin d'extraire le Glycol existant dans le rejet en vue de le régénérer par distillation ultérieurement. Plusieurs essais ont permis d'opter pour l'acétone comme solvant à utiliser lors de cette étape.

L'élimination des fragments métalliques par voie chimique et par séparation magnétique ont été testé. Le traitement chimique a donné les meilleurs résultats avec un taux avoisinant les 20%. En fin de traitement nous avons réussi à récupérer une poudre constituée de **11,22%** en Si et **88,78%** en SiC.

Une caractérisation, par microscopie optique, MEB et DRX de la poudre récupérée à chaque étape du traitement a confirmé la présence des particules de Carbure de silicium et Silicium.

Mots Clés

Slurry, Extraction liquide- liquide, Séparation magnétique, Silicium, Carbure de silicium, DRX, MEB, microscope optique.

ABSTRACT

In the interest of reducing the cost of photovoltaic production while preserving the environment, a sawing rejection treatment was carried out.

First, a liquid-liquid extraction was applied in order to extract the glycol from the slurry by using few solvent. The best results are obtained with the acetone.

Magnetic separation and a chemical treatment were applied in order to eliminate the metallic fragment. The best results were obtained after using chemical treatment.

A characterization on the powder by Optical microscope, MeB and XRD was carried out.

Key Words

Slurry, liquid- liquid Extraction, Magnetic, Silicium, silicium carbid, XRD, MEB, optical microscope.

TABLE DES MATIERES

DEDICACES	
REMERCIEMENTS	
RESUMES	
TABLE DES MATIERES	
LISTE DES FIGURES	
LISTE DES TABLEAUX	
LISTE DES ABREVIATIONS	
INTRODUCTION GENERALE	8
CHAPITRE I- ETAT DE L'ART	
1.1. Energie photovoltaïque et les cellules solaires	11
1.1.1. L'énergie solaire photovoltaïque	11
1.1.2. La cellule photovoltaïque	11
1.2. Les différentes générations technologiques	12
1.3. Chaîne de production des plaquettes du silicium multi cristallin	13
1.4. Origine du slurry	14
1.4.1. Procédé de découpe de lingot de silicium	14
1.4.2. Fluide de coupe (Slurry neuf)	15
1.4.3. Fluide de coupe usagé (Slurry usagé)	15
1.5. Procédé de régénération et de valorisation de fluide de coupe	16
1.5.1. Procédé physique.....	16
1.5.2. Procédé chimique	16
CHAPITRE II - LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
2.1. L'extraction liquide- liquide	21
2.1.1. Principe physico-chimique	22
2.2. La séparation magnétique	22
2.2.1. Principes de base	22
CHAPITRE III - CONDITIONS OPERATOIRES ET METHODOLOGIE	
3.1. Produits et Matériels.....	27
3.1.1. Produits et réactifs.....	27
3.1.2. Matériel utilisé.....	27
3.2. Méthodologie.....	28

3.2.1. Extraction liquide – liquide.....	28
3.2.2. Elimination des fragments métalliques.....	29
3.2.2.1. Elimination par voie chimique.....	29
3.2.2.2. Elimination par voie magnétique.....	29
3.2.3. Récupération des particules de carbure de silicium et silicium.....	30
3.3. Techniques de caractérisation.....	30
3.3.1. Microscopie Optique.....	30
3.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	31
3.3.3. Diffraction des rayons X (DRX)	32

CHAPITRE IV- RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.1. Extraction Liquide- Liquide.....	34
4.1.1. Extraction Liquide- Liquide avec l'acétone.....	34
4.1.2. Extraction Liquide- Liquide avec l'éthanol.....	34
4.1.3. Extraction Liquide- Liquide avec le propanol.....	35
4.1.4. Caractérisations morphologiques.....	42
4.1.4.1. Caractérisation par microscopie optique.....	42
4.1.4.2. Caractérisation par MEB.....	43
4.1.5. Caractérisation structurale.....	44
4.2. Elimination des fragments métalliques.....	46
4.2.1. Elimination par voie chimique.....	46
4.2.2. Elimination par voie magnétique.....	49
4.3. Récupération du Silicium et carbure de Silicium.....	51
4.4. Evaluation des quantités de matières.....	53
4.4.1. Détermination de la quantité de Polyéthylène glycol (PEG).....	53
4.4.2. Elimination des fragments métalliques par voie chimique.....	54
4.4.3. Elimination des oxydes de silicium.....	54

CONCLUSION.....	57
-----------------	----

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXES

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Cellule Photovoltaïque.....	12
Figure 1.2: Principales étapes de fabrication des plaquettes de Silicium multi-cristallin...	14
Figure 1.3: Procédé de découpe des briquettes par sciage à fil – Schéma détaillé du montage de découpe à gauche- vue de face de la HCT à droite.....	15
Figure 2.1: Équilibre de partage d'un soluté A entre deux phases liquides non-miscibles..	22
Figure 3.1: Schéma détaillé des étapes de traitement.....	26
Figure 3.2: Mélange Slurry.....	28
Figure 3.3: Séparateur magnétique (a) vue de face (b) vue de profil.....	30
Figure 3.4: Microscope optique « Euromex Oxion OX. 3030 »	31
Figure 3.5: Microscope électronique à balayage Philips SEM 505.....	32
Figure 4.1: Résultats des essais de l'extraction Liquide- Liquide avec L'acétone.....	34
Figure 4.2: Résultats des essais de l'extraction Liquide- Liquide avec L'éthanol.....	35
Figure 4.3: Résultats des essais de l'extraction Liquide- Liquide avec le propanol.....	35
Figure 4.4: Morphologie des particules après extraction avec l'acétone ratio 1:1.....	36
Figure 4.5: Morphologie des particules après extraction avec l'acétone ratio 1:2.....	37
Figure 4.6: Morphologie des particules après extraction avec l'acétone ratio 2:1.....	37
Figure 4.7: Morphologie des particules après extraction avec l'acétone ratio 3:1.....	38
Figure 4.8: Morphologie des particules après extraction avec l'éthanol ratio 2:1.....	38
Figure 4.9: Morphologie des particules après extraction avec l'éthanol ratio 3:1.....	39
Figure 4.10: Morphologie des particules après extraction avec le propanol ratio 1:1.....	39
Figure 4.11: Morphologie des particules après extraction avec le propanol ratio 1:2.....	40

Figure 4.12: Morphologie des particules après extraction avec le propanol ratio 2:1.....	40
Figure 4.13: Morphologie des particules après extraction avec le propanol ratio 3:1.....	41
Figure 4.14: Extraction liquide- liquide dans une ampoule à décanter.....	42
Figure 4.15: Morphologie des particules après extraction Liquide- Liquide.....	42
Figure 4.16: Image MEB des particules après Extraction Liquide- Liquide.....	43
Figure 4.17: Diffractogramme DRX de la poudre récupérée après Extraction Liquide- Liquide.....	44
Figure 4.18: Fiches correspondantes au diffractogramme DRX après Extraction Liquide- Liquide.....	45
Figure 4.19: Vue microscopique des particules après élimination des fragments métalliques.....	46
Figure 4.20: Image MEB après élimination des fragments métalliques par voie chimique.....	47
Figure 4.21: Diffractogramme DRX de la poudre récupérée après élimination des fragments métalliques.....	48
Figure 4.22: Photos des résidus secs récupérés après séparation magnétique par voie sèche.....	49
Figure 4.23: Vues microscopiques des résidus secs récupérés après séparation magnétique par voie sèche (a) échantillon Coté magnétisé, (b) échantillon Coté non magnétisé.....	50
Figure 4.24: Vue microscopique des particules de Carbure de Silicium après élimination des particules métalliques.....	51
Figure 4.25: Image MEB des particules de Carbure de Silicium après dissolution du SiO ₂	52
Figure 4.26: Diffractogramme DRX de la poudre récupérée après élimination des oxydes de silicium.....	52

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1: Capacité de production Silicium poly- cristallin/ Couches minces.....	13
Tableau 3.1 : Produits utilisés pour la réalisation des expérimentations.....	27
Tableau 3.2 : Conditions opératoires.....	29
Tableau 4.1: Quantités récupérées après chaque phase de traitement.....	54

LISTE DES ABREVIATIONS

CRTSE :	Centre de Recherche en Technologies des Semi- conducteurs pour L'Energétique
TWh :	Térawatts-heure
HEM :	Heat Exchange Method (Méthode par échange de chaleur)
PEG :	polyéthylène glycol
SiC	carbure de silicium
SOG-Si :	silicium grade-solaire
MEB :	Microscopie électronique à balayage
DRX :	Diffraction des rayons X
PV :	Photovoltaïque
Cz :	Czochralski
ODD :	objectif de développement durable
FZ :	zone fondue (Float zone)
Kp :	Coefficient de Partage
µm:	Micron- mètre
Kg :	kilogramme
min :	minute

INTRODUCTION GENERALE

Le solaire photovoltaïque, source d'énergie verte par excellence, est en plein essor. Sa production double tous les deux ans depuis 2002, ce qui en fait la branche la plus dynamique du secteur de l'énergie.

De nombreuses cellules photovoltaïques ont vu le jour pour exploiter au mieux la lumière du soleil au travers de panneaux solaires. Afin de produire de l'électricité, silicium, terres rares ou plastique sont employés, mais chaque technologie a des atouts et des faiblesses dans ce domaine.

Les technologies cristallines à base de silicium (multicristallin et monocristallin) sont de loin les plus utilisées et présentent à l'heure actuelle le meilleur rapport rendement de conversion (allant de 12 à 20 % pour une durée de vie de 30 ans environ) / coût de fabrication, avec un fort potentiel d'amélioration. Cette technologie représente encore 90 % des parts de marché du fait de sa robustesse et de ses performances. Les systèmes photovoltaïques atteindront, d'ici l'horizon 2030, une production de 2600 térawatts-heure (TWh), soit près de 14% des besoins d'électricité de la population mondiale.

La transformation du silicium multicristallin en panneaux photovoltaïques commence par l'étape de la cristallisation du silicium en lingots qui peut s'opérer selon divers procédés [1], solidification dirigée, cristallisation Czochralski (CZ), procédé innovant CrystalMax et solidification par cristallisation à l'aide d'un four HEM (Heat Exchange Method). Ce dernier procédé étant la technologie de croissance qu'a choisie le CRTSE. Elle consiste après fusion, à faire croître un lingot de façon directionnelle du bas vers le haut, lui donnant une structure colonnaire multicristalline à gros grains, caractérisé par son rendement énergétique et sa stabilité dans le temps.

La découpe des lingots de silicium en fines plaquettes, par le procédé du sciage à fil engendre des coûts supplémentaires. Cette étape présente près de 10% du coût total du panneau photovoltaïque, une perte massive de matière est obtenue. Seuls 60% de la masse du lingot sont transformés en plaquettes, le reste étant sous forme de fines particules de silicium mélangées au fluide de coupe (appelé également slurry) usagé [2], [3] et [4].

Les rejets associés à la découpe des lingots de silicium et qu'on retrouve à l'amont de la chaîne de production de la cellule photovoltaïque, sont composés d'un mélange de

polyéthylène glycol (PEG) et d'abrasif sous forme de microbilles de carbure de silicium (SiC), après sciage le slurry usagé se charge de fines particules de silicium grade-solaire (SOG-Si) et des fragments métalliques (provenant de l'acier du câble) difficilement séparable.

L'augmentation spectaculaire de la demande en SOG-Si, son coût et la forte expansion des secteurs consommateurs (micro-électronique, photovoltaïque, etc.) [1], [5] et [6] étant les raisons principales qui ont motivés ce travail. Il est donc nécessaire d'économiser le (SOG-Si) en procédant à des méthodes fiables de leur récupération et purification.

En effet, plusieurs procédés de régénération ont été étudiés : chimique, physique ou combinaison entre les deux [7]. Séparation par hydrocyclone [8], par transfert de phase [9] et [10], par recuit thermique rapide (RTP) [11], par sédimentation et lixiviation acide [12] et [13], extraction liquide-liquide combinée au transfert de phase [14], flottation [15]. Dans ce présent travail, on a opté pour une extraction liquide-liquide, centrifugation, séparation magnétique suivie d'un procédé de transfert de phase.

Le but principal de notre étude consiste d'une part, en la récupération du silicium multi-cristallin grade solaire pour des applications photovoltaïques, en particulier, l'élaboration du lingot du silicium, en combinant le silicium cristallin avec du silicium amorphe et d'autre part, le recyclage du SiC pour une réutilisation dans le procédé de découpe.

La partie théorique est constituée de deux parties :

Dans la première partie, on va présenter un état de l'art sur le photovoltaïque, cellules et panneau solaires, une brève description sur la chaîne de fabrication des plaquettes du silicium multi cristallin, en citant les procédés d'élaboration et de découpe du lingot de silicium dans lequel on va définir l'origine du rejet slurry à recycler, issus de la découpe des lingots de silicium.

Dans la 2^{ème} partie théorique, on va présenter les différents procédés (chimiques et physiques) de recyclage de fluide de coupe « slurry » suivi d'une synthèse de travaux.

Une partie expérimentale dans laquelle on va présenter les différents procédés de séparation et de recyclage du slurry, méthodes de caractérisation (MEB, DRX, Microscope optique) ainsi que nos principaux résultats obtenus.

CHAPITRE I

ETAT DE L'ART

INTRODUCTION

Le solaire photovoltaïque est une étape incontournable pour la mise en œuvre du 7^{ème} objectif de développement durable (ODD 7) en Algérie pour la période 2015-2030. L'ODD 7 spécifiquement est dédié à l'ensemble de la problématique de l'énergie et traite de l'impératif d'assurer l'accès de tous à des services énergétiques fiables, durables et modernes, à un coût abordable, de développer les énergies renouvelables et d'améliorer l'efficacité énergétique. Il veut accroître de manière significative la part des énergies renouvelables dans le mix énergétique, à l'heure où plus de 80% de la consommation de la planète repose sur des énergies fossiles à forte teneur en carbone qui devrait être réduites. Les énergies renouvelables, notamment le solaire photovoltaïque peut et doit jouer un rôle central pour remédier aux changements climatiques du par les émissions produites par la combustion des combustibles fossiles. Le soleil est déjà un acquis précieux pour atteindre cet objectif du développement durable.

1.1. Energie photovoltaïque et les cellules solaires

1.1.1. L'énergie solaire photovoltaïque : Est obtenue en convertissant une partie de l'énergie du rayonnement solaire en électricité. Cette opération se fait par le biais d'installations photovoltaïques. Il s'agit d'une énergie renouvelable.

1.1.2. La cellule photovoltaïque : Egalement dénommée cellule solaire, est un composant électronique qui, exposé à la lumière (photons), produit de l'électricité grâce à l'effet photovoltaïque. La puissance obtenue est proportionnelle à la puissance lumineuse incidente et dépend du rendement de la cellule.

La cellule est généralement constituée de deux couches de silicium (Figure 1.1) : l'une (en bleu clair), contenant du phosphore, est riche en électron (en rouge) ; et l'autre (en vert), contenant du Bore, présente des « trous d'électron » (en jaune) lorsque la cellule absorbe une partie des photons solaires, les électrons migrent vers la couche du haut ; et les trous, en sens inverse. Un courant électrique est ainsi généré.

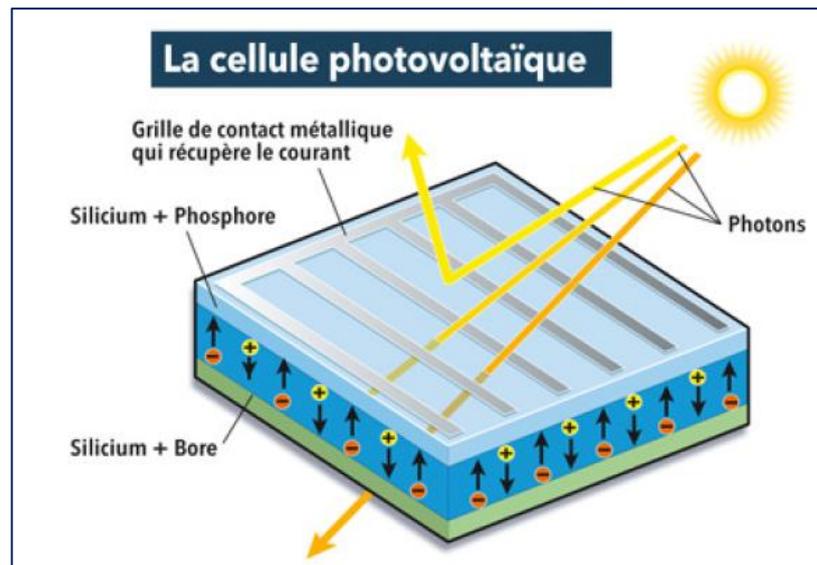


Figure 1.1: Cellule Photovoltaïque

Les cellules sont souvent réunies dans des modules solaires photovoltaïques ou panneaux solaires également appelés capteurs PV. Ils récupèrent le rayonnement solaire et le transforment en électricité à courant continu, qui elle-même est transformée en courant alternatif de 220 V, en fonction de la puissance recherchée.

1.2. Les différentes générations technologiques : La première génération des cellules photovoltaïques les plus répandues sont constituées de semi-conducteurs, principalement à base de silicium cristallin (mono ou multi-cristallin), elle est de loin la plus mature et offre le meilleur rendement pour un coût modéré. La deuxième génération regroupe les technologies dites «couches minces». Le principe est la déposition d'une fine couche de silicium amorphe ou rarement d'autres semi-conducteurs (sélénure de cuivre et sélénure d'indium ($\text{CuIn}(\text{Se})_2$ ou $\text{CuInGa}(\text{Se})_2$), tellure de cadmium (CdTe), etc) sur un substrat, en verre par exemple. Ces filières sont à l'heure actuelle en début d'industrialisation. Leur rendement est encore inférieur à celui des cellules cristallines mais tend à s'améliorer pour un coût inférieur. La dernière génération en est encore au stade de la recherche ; elle explore la voie des nanomatériaux et des solutions organiques en visant de hauts rendements et des coûts de production de plus en plus bas (voir tableau 1.1).

Tableau 1.1: Capacité de production Silicium poly- cristallin/ Couches minces.

Technologie	Rendement	Durée de vie
Silicium cristallin	18 à 20 % (Industriel)	35 ans
Couche mince Silicium amorphe	10 % (Industriel)	< 10 ans
Couche mince CIGS	12 % (Industriel)	5 ans
Couche mince CdTe	11 % (Industriel)	Non évaluée
Filière organique	7 % (Industriel)	Faible actuellement

1.3. Chaîne de production des plaquettes du silicium multi cristallin :

En Algérie, Les panneaux à base du silicium multi-cristallin est la technologie qu'a choisie le CRTSE depuis 2002. Les principales étapes de la fabrication des plaquettes de Silicium multi-cristallin sont illustrées sur la figure 2. Dans ce travail on s'intéresse à la régénération de fluide de coupe utilisé pendant l'étape de la découpe de lingot du silicium multi-cristallin.

La méthode d'élaboration des lingots de silicium est choisie en fonction de son coût et de la qualité du matériau voulu. Trois principales techniques existent : la solidification dirigée, la méthode Czochralski (Cz) et la méthode de zone fondue (FZ pour float zone). Ce sont les techniques majoritairement utilisées dans l'industrie du photovoltaïque et de la micro-électronique. Dans ce manuscrit, on va présenter brièvement la technologie qu'a choisie le CRTSE pour l'élaboration des lingots de silicium multicristallin, une technique par solidification dirigée réalisé avec un four HEM (Heat Exchange Method). Son principe consiste, après fusion, à faire croître un lingot de façon directionnelle du bas vers le haut, lui donnant une structure colonnaire multi-cristalline à gros grains. Caractérisé par son rendement énergétique et sa stabilité dans le temps, ce procédé permet de fabriquer une cellule multi-cristalline d'un rendement de conversion de 14 % à partir des plaques les plus minces de l'industrie photovoltaïque (figure 1.3), la quantité de matériau utilisée est donc réduite. Ce point est essentiel face aux besoins croissants de silicium de bonne qualité.

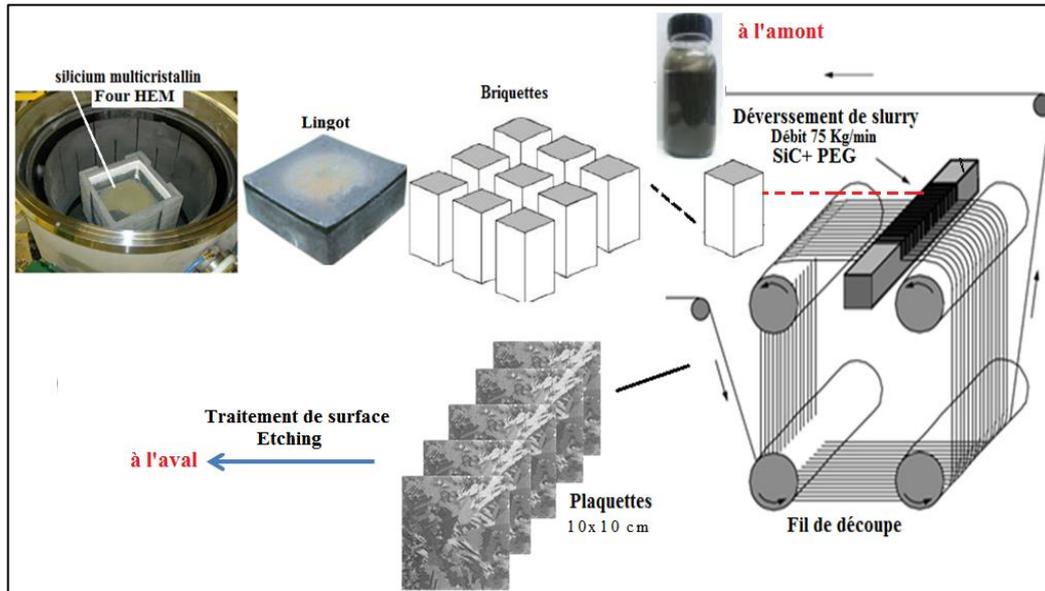


Figure 1.2: Principales étapes de fabrication des plaquettes de Silicium multi-cristallin.

1.4. Origine du slurry :

1.4.1. Procédé de découpe de lingot de silicium :

Les lingots du silicium sont découpés en fines plaquettes du silicium multi-cristallin de 10x10 cm à une épaisseur bien définie (350 μm) par le procédé de sciage à fil. Son principe consiste à utiliser un fil d'acier de diamètre de l'ordre de 0,2 mm d'une épaisseur qui varie de 120 à 140 μm , fourni par une bobine émettrice enroulée plusieurs centaines de fois sur quatre guide-fils formant ainsi une nappe. Ce fil, entraîné à une vitesse d'une dizaine de mètres par seconde sert de véhicule à un mélange d'huile et d'abrasif (appelé « *slurry* ») déversé sur la nappe de fil en abondance (son débit est de l'ordre de 75 kg/min) par l'intermédiaire de six buses disposées de part et d'autre des assemblages qui coupe et rode le bloc de silicium qui traverse la nappe. Le grade de l'abrasif est F500, ce qui correspond à une taille moyenne des particules de l'ordre de 12 à 13 μm . La densité du mélange est de 1.57.

La figure 1.3 illustre le principe du procédé, montrant les quatre guide-fils supportant la nappe, les bobines émettrices et réceptrices de fil, et une brique de silicium traversant cette nappe.

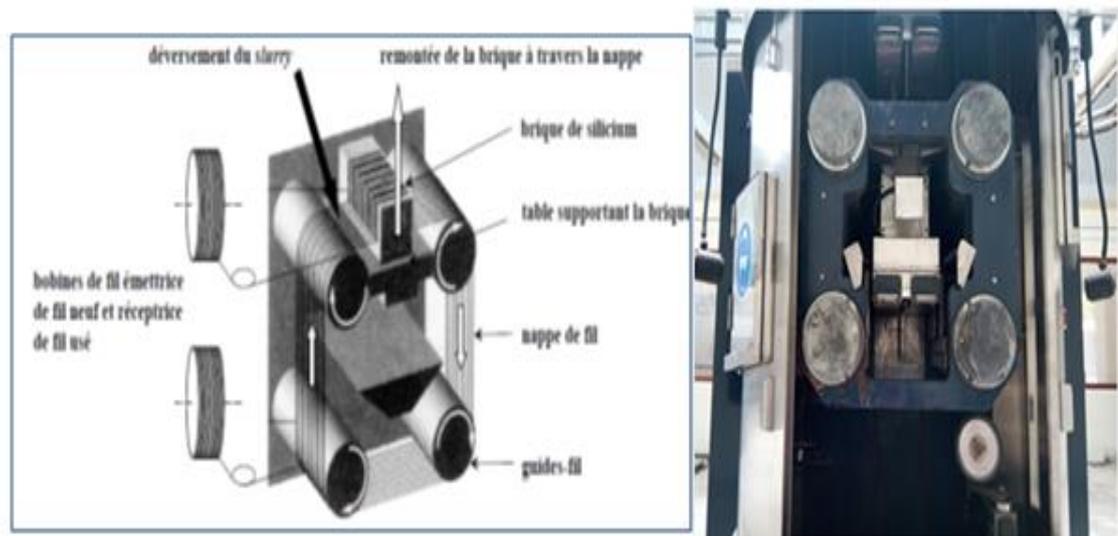


Figure 1.3: procédé de découpe des briquettes par sciage à fil – Schéma détaillé du montage de découpe à gauche- vue de face de la HCT à droite.

1.4.2. Fluide de coupe (Slurry neuf) :

En pratique, le mélange est réalisé dans des bacs dédiés à chaque scie, dont la capacité varie jusqu'à 100 kg. Le circuit est ensuite fermé pendant la découpe. Le *slurry* est agité en permanence dans les bacs pour éviter la décantation, entraîné dans le circuit par deux pompes et régulé en température (de l'ordre de 30°C). Sur les scies de dernière génération, un bain de *slurry* (contenant 100 kg) peut découper jusqu'à 26 assemblages de 101,5 x 101,5 (environ 6 découpes). La densité du *slurry* augmente au fur et à mesure de la découpe puisqu'il se charge en silicium (densité : 2,33). Le bain est régénéré à chaque découpe : on enlève une certaine quantité de *slurry* « sale » (chargé en silicium) et on la remplace par une quantité équivalente de mélange à 50%-50% (densité : 1,38) jusqu'à réajuster la densité à 1,57. Cette quantité est de l'ordre de 30 litres [16].

1.4.3. Fluide de coupe usagé (slurry usagé) :

Lors du processus de sciage, 60% du silicium passe dans le *slurry* usagé sous forme de fines particules, mélangés avec des grains de SiC difficilement séparables, de PEG et des fragments métalliques (Fe, Zn, Cu...)

Le *slurry* usagé est devenu un problème environnemental majeur, son recyclage présente de grands avantages du point de vue économique. Des recherches sont toujours en voie de développement pour la régénération et la valorisation du *slurry*.

1.5. Procédés de régénération et de valorisation des fluides de coupe :

Le silicium ne peut pas être facilement séparé du SiC en présence de PEG. Les méthodes développées pour son élimination peuvent être classées comme suit :

- Procédés physiques ;
- Procédés chimiques;
- Combinaison de deux procédés physiques et chimiques.

Ces méthodes seront discutées dans cette partie de l'étude. Elles seront suivies d'une synthèse des travaux récemment réalisés dans ce domaine

1.5.1. Procédés physiques:

Les méthodes physiques impliquent des opérations physiques pures et exploitent les différences des propriétés physiques : la densité et la différence de taille des particules. La taille des particules du silicium est d'environ un dixième de la taille du SiC. Les particules de Si ont une taille allant de 0,5 à 3 μ , tandis que la taille de particules de SiC se situe dans la plage entre 5 et 30 μ .

1.5.2. Procédés chimiques:

Ici, la réactivité chimique du silicium est exploitée pour son élimination. Le PEG est séparé par filtration, évaporation ou centrifugation. La suspension solide ainsi obtenue est ensuite lavée avec de l'eau pour éliminer le PEG résiduel. Le SiC étant inerte, il ne réagit pas facilement alors que le Si est très réactif avec les acides et les bases. Ainsi, lorsque la suspension sera traitée avec des produits chimiques appropriés, le silicium se dissout laissant derrière lui du SiC pour être réutilisé. De nombreux produits chimiques peuvent être utilisés à cette fin:

- a. L'acide fluorhydrique mélangé avec de l'acide nitrique ou du peroxyde d'hydrogène pour dissoudre le silicium en formant de l'acide hexafluoro-silicique.
- b. L'utilisation des bases tel que : l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, les amines et d'autres substances fortement alcalines, qui convertissent le silicate en silicates solubles.
- c. réactifs sous forme de gaz comme le chlorure d'hydrogène, l'iode, le méthanol ou l'éthanol, qui réagissent avec le silicium pour former des composés volatils qui s'évaporent laissant derrière eux du SiC.

Les deux techniques discutées ci-dessus ont certains inconvénients. Les méthodes physiques ne peuvent pas réaliser complètement la récupération du SiC ni du Si. La dissolution chimique, son inconvénient réside dans l'utilisation d'une grande quantité de produits chimiques toxiques ainsi, qu'un dégagement de gaz d'hydrogène provoquant un risque d'incendie. Par conséquent, des tentatives ont été faites pour combiner les deux process physique et chimique.

En 2017, la séparation de Si de SiC a été étudiée par H. C. Li et W. S. Chen [15] en utilisant un procédé de flottation. La séparation a été réalisée en modifiant les propriétés hydrophobes et hydrophiles des surfaces des particules du Si et du SiC sous contrôle du potentiel d'oxydo-réduction dans un bain contenant d'acide fluorhydrique (HF), comme activateur d'interface. Le SiC a été récupéré avec une efficacité de 52,8% et un taux de pureté de 98,1%.

En 2016, la récupération et le recyclage du Si et du SiC en combinant deux procédés, extraction liquide- liquide et transfert de phase, ont réalisés [14]. L'extraction liquide-liquide en présence du chloroforme a permis d'extraire le PEG et le faire transférer dans une autre phase immiscible à la première avec une efficacité de 95%. Tandis que l'étape de transfert de phase, basée sur les propriétés hydrophile//hydrophobe en présence d'une huile plus lourde que l'eau a permis de récupérer une teneur de 82% en Si dans la poudre riche en Si et 3,8% dans la poudre riche en SiC avec un rendement de 80%.

Une nouvelle méthode a été étudiée en 2015 pour séparer le Si du mélange SiC/Si [10], pour des applications photovoltaïques, en utilisant un alliage Cu-Si. Ce procédé de séparation est basé sur la différence de point de fusion et de la densité entre les grains de SiC et l'alliage de Cu-Si liquide. Son principe consiste à faire fondre sélectivement le Si et le Cu afin de former une phase liquide plus dense que les grains de SiC. Ces derniers restent dans la phase solide et remontent à la surface en raison de sa plus faible densité par rapport à la phase liquide Cu-Si. J. Li et al [10], ont prouvé que cette méthode permet de séparer efficacement le Si du mélange SiC / Si avec un taux de récupération de Si aux alentours de 90%.

Afin de fournir une ressource de Si rentable pour la fabrication de matériaux anodiques pour application lithium-ion batteries, un séchage par pulvérisation et un broyage à billes à haute énergie ont été utilisé en 2015 [18], pour récupérer le Si du mélange SiC/Si. Le séchage par pulvérisation a permis d'obtenir une séparation solide-

liquide et une récupération des particules de Si d'une manière facile mais efficace, tandis que le broyage à billes à haute énergie a permis également de réduire la taille des particules du Si à l'échelle nanométrique pour application batterie anode.

Un procédé par recuit thermique rapide (RTP) pour une durée de 2min sous argon, a été proposé par C.F. Yang en 2015 [11] afin de recycler le Si par agglomération. Un meilleur rendement de recyclage 72%, a été obtenu par rapport au traitement thermique classique. Ils ont constaté également que la couche d'oxyde formée entre les particules de SiC et le Si fondu jouait un rôle crucial sur leurs mouillabilité. Le degré d'oxydation joue un rôle crucial pour une séparation efficace entre le SiC et le Si. Les impuretés totales du Si recyclé ont été réduites à un niveau acceptable pour application photovoltaïque.

Une étude sur le recyclage des particules de Si, à partir d'un mélange slurry contenant du SiC, Si, PEG et des fragments de fer a été réalisée par S. A. Sergiienko et al [8], pour des applications photovoltaïques. Le PEG a été éliminé en utilisant un filtre-pressé et les fragments de fer provenant de fils de scie ont été éliminés par séparation magnétique à gradient élevé. Tandis que, les grains de SiC et de Si, ont été séparés par hydrocyclone qui utilise la force centrifuge pour séparer des particules plus lourdes que l'eau. La poudre de SiC récupérée (95% en poids de SiC, 4% en poids de Si et 1% en poids de Fe) peut être réutilisée dans le processus de découpe de lingots de silicium. Tandis que le Si récupéré après purification supplémentaire, peut être utilisée comme charge avec le silicium amorphe pour la croissance cristalline par solidification directionnelle dans un four à induction.

Une poudre riche en Si a été obtenue par sédimentation suivi d'une étape de purification par lixiviation acide. L'effet du temps de lixiviation, la température et le rapport solide/liquide sur l'efficacité de la purification ont été étudiés [12], D-g. LI et al ont pu confirmer qu'un lingot de Si de haute pureté a été obtenu en utilisant du Si récupéré à partir de fluide de coupe.

Un procédé de transfert de phase, en 2014, a été proposé par H.P. Hsu et al [9] afin de recycler le Si à partir de slurry prétraité par sédimentation continue. Son principe est basé sur les propriétés hydrophobe/hydrophile en utilisant du diesel. Ce dernier a été choisi, en considérant à la fois la polarité et la viscosité. Grâce aux propriétés hydrophobe du SiC, une fraction riche en Si a été récupéré avec une pureté de 95% en poids avec un rendement d'environ 80%.

En 2013, une étude proposée par Y-L. Lee [19] concerne la récupération de SiC d'une pureté d'environ 98,5% pour la valoriser en développant un dissipateur thermique en céramique à base de SiC poreux avec une conductivité thermique d'environ 10W / mK. Y-L. Lee et al ont montré que le dissipateur de chaleur peut être utilisé comme un appareil efficace pour libérer de la chaleur dans les composants/Systèmes électroniques.

Une autre méthode de séparation, basée sur la différence de taille et de la charge des surfaces des particules du Si et de SiC, a été réalisée en 2013 [20]. Les particules mélangées pré-dispersées dans la suspension seront soumises à une différence de répulsion électrique statique. Après centrifugation les microparticules de Si tendent à se mettre en suspension dans la partie supérieure, tandis que les particules de SiC se déposent rapidement au fond, conduisant à une séparation efficace. Les résultats optimaux montrent que la teneur en Si peut atteindre 91,8% dans la poudre riche en Si et 4,8% dans la poudre riche en SiC.

CHAPITRE II

LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre nous regroupons une description de quelques techniques expérimentales utilisées.

- L'extraction liquide- liquide.
- La séparation magnétique.

2.1. L'extraction liquide- liquide

Les extractions sont parmi les méthodes les plus utilisées en analyse pour séparer les mélanges. Elles reposent sur la différence d'affinité d'un soluté entre deux phases non-miscibles entre elles.

L'extraction liquide-liquide permet de transférer un ou plusieurs solutés d'une phase liquide à une autre phase liquide non-miscible à la première.

Généralement on met en contact intime la solution d'alimentation, contenant les constituants à séparer (solutés) avec une autre solution appelée solvant qui extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés.

Le solvant qui contient le ou les solutés est désigné sous le terme « d'extrait », la solution d'alimentation ayant perdu la majeure partie de ces mêmes constituants est appelé « raffinat ».

En pratique l'utilisation d'un procédé liquide-liquide requiert deux opérations successives :

Une mise en contact intime des deux liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation dans le solvant ; à l'équilibre, le rapport des concentrations du soluté dans l'extrait et le raffinat , appelé coefficient de distribution, donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour les deux phases. Après leur contact, une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat).

Si le principe de l'extraction liquide-liquide paraît simple, sa mise en place est assez complexe. Il faut choisir le soluté, le système liquide-liquide, le procédé et enfin l'appareil qui donneront les meilleures performances.

2.1.1. Principe physico-chimique

L'extraction liquide-liquide repose sur la différence d'affinité d'un soluté entre deux phases liquides non-miscibles. Considérons un soluté A en solution dans l'eau à extraire par une phase organique non-miscible à l'eau. Lorsque les deux phases liquides sont en contact il s'établit l'équilibre de partage suivant pour A (figure 2.1) :

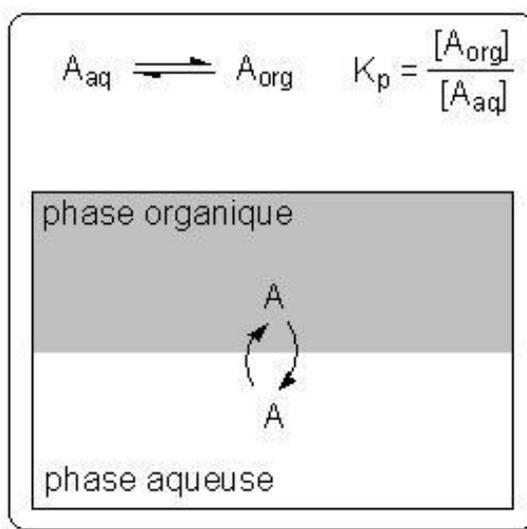


Figure 2.1 : Équilibre de partage d'un soluté A entre deux phases liquides non-miscibles

Cet équilibre est caractérisé par une constante thermodynamique K_p appelée le coefficient de partage : $K_p = [A_{org}]/[A_{aq}]$. L'extraction sera d'autant plus efficace que le coefficient de partage est grand, on choisit, lorsque cela est possible, un solvant d'extraction dans lequel le soluté est très soluble. Globalement, les extractions multiples sont plus efficaces que l'extraction simple pour un même volume de solvant [21].

2.2. La séparation magnétique

La séparation magnétique est une technique qui permet de séparer les constituants de divers types de matrices selon leur comportement vis-à-vis d'un champ magnétique. Elle est utilisée autant en industrie qu'en chimie et en biotechnologies [22 - 24].

2.2.1. Principes de base

Un champ magnétique est une région de l'espace où une force magnétique fait sentir son influence. Par exemple, le champ magnétique terrestre permet de s'orienter en affectant l'aiguille de la boussole. Celle-ci va alors suivre les lignes du champ

magnétique terrestre pour s'aligner vers le pôle positif, ce qui permet de s'orienter. Sous l'effet d'un champ magnétique B , les corps vont réagir de différentes façons dépendamment s'ils sont : Diamagnétiques : la matière répond par un champ magnétique opposé à celui qui lui est appliqué, ce qui annule son effet. Paramagnétiques : la matière répond par une aimantation dirigée vers le même sens que celui du champ B , ce qui l'attire vers les pôles. Ferromagnétiques : s'aimantent fortement sous l'effet d'un champ magnétique et ceci même après la disparition de ce dernier (effet de rémanence).

La séparation magnétique permet donc de séparer ces matériaux selon leur tendance à se magnétiser. Elle est basée sur la compétition entre les trois forces tractives magnétiques et les forces inter-particulaires attractives. Un séparateur produisant un champ magnétique faible sera apte à séparer les éléments ferromagnétiques de la matrice. Un séparateur produisant un champ magnétique fort sépare les matériaux diamagnétiques des autres matériaux à cause de sa capacité à attirer les éléments faiblement magnétiques [25].

CHAPITRE III

CONDITIONS OPERATOIRES ET

METHODOLOGIE

L'objectif de ce mémoire était de récupérer des particules de Silicium « Si » et carbure de silicium « SiC » à partir d'un « slurry », mélange de carbure de silicium, d'oxyde de silicium, de glycol et fragments métalliques, qui a été récupéré suite à un découpage de briquette de silicium en plaquettes au niveau de l'atelier « ELABORATION DU SILICIUM » du CRTSE, en vue de leur réutilisation dans des applications photovoltaïques.

Comme il a été abordé dans le chapitre II, les techniques expérimentales que nous avons adoptées étaient l'Extraction Liquide- Liquide et la Séparation Magnétique. Ce sont des méthodes déjà testées pour la récupération des particules. La Figure 3.1 qui suit récapitule les étapes de traitement suivies.

Ce chapitre détaille les produits et matériels utilisés, les différents modes opératoires et dispositifs expérimentaux ainsi qu'un descriptif des principales techniques de caractérisations dont nous avons fait usage.

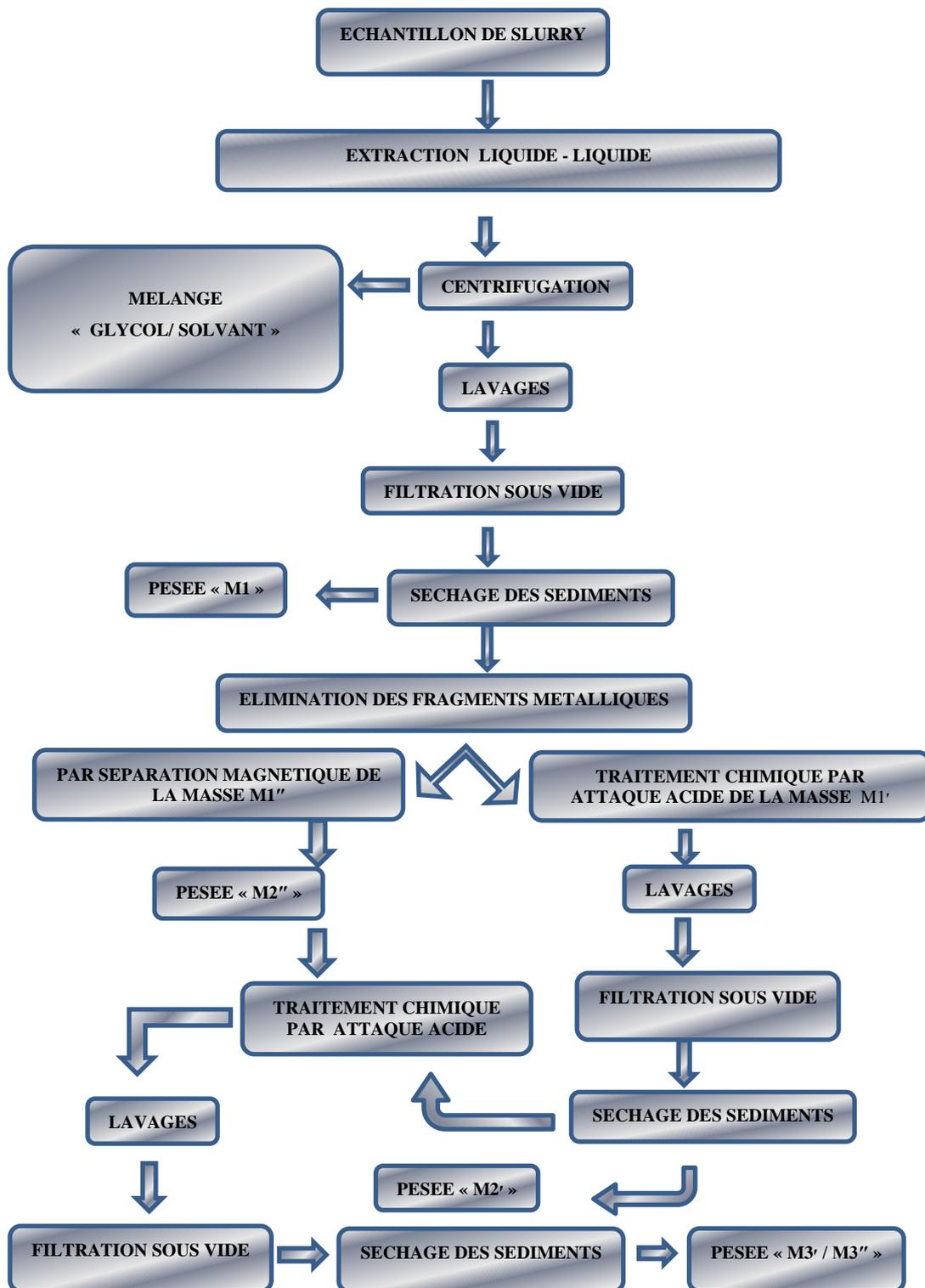


Figure 3.1: Schéma détaillé des étapes de traitements

3.1. Produits et Matériels

3.1.1. Produits et réactifs

Le tableau 3.1 regroupe l'ensemble des produits qui ont été utilisés lors de nos différentes expériences.

Tableau 3.1 : Produits utilisés pour la réalisation des expérimentations

Nom commercial	Acétone	Ethanol	Propanol	Acide Nitrique	Acide Fluorhydrique	Eau oxygénée
Formule chimique	C ₃ H ₆ O	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	HNO ₃	HF	H ₂ O ₂
Fabricant	Fine chemicals for Laboratory & Industry	BDH Laboratory supplies - England	Technic France	Technic France	Technic France	BDH Laboratory supplies - England
Masse molaire (g/mol)	58.06	46.07	60.09	63.00	20.1	34.01
Densité	0.79	0.789	/	1.405	1.16	1.11
Pureté %	99	99.7 - 100	/	68	48	30
Point d'ébullition (°C)	56.1	78.5	97	121	19.5	107
Point de fusion (°C)	-95.4	-114	-126	-41.6	-83.37	-26
Point d'éclair (°C)	-18	12.8	/	/	/	/

(* : Données prélevées sur les flacons des produits)

3.1.2. Matériels utilisés

1. Système de filtrations sous vide.
2. Séparateur magnétique
3. Montage d'extraction liquide-liquide

4. Centrifugeuse « HERAEUS – LABOFUGE 200 ».
5. Montage de distillation
6. Etuve : Nuve FN300
7. Semi-micro balance: KERN ALS220-4N.
8. Agitateur mécanique
9. Agitateur magnétique avec régulateur de température

3.2. Méthodologie

Le Slurry usagé est un mélange de 32 kg de polyéthylène glycol et de 50 kg de carbure de silicium (SiC) grade F400, F500 et F600, caractérisé par une taille moyenne des grains allant de 12 à 13 μm (Voir Fiche Technique en annexe).

Lors du sciage, il se charge de particules de silicium et de fer (provenant de l'acier du câble) (figure 3.2).

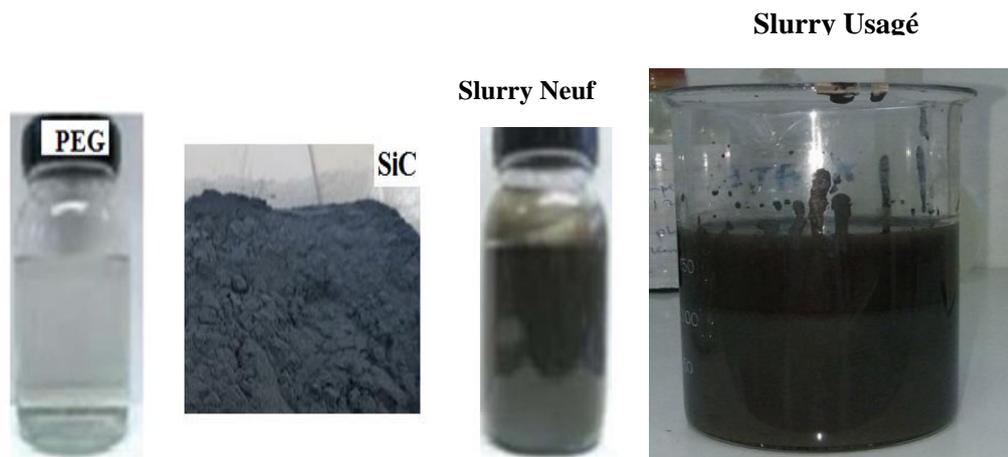


Figure 3.2 : Mélange Slurry

Pour la séparation de ce mélange, on a opté pour le protocole de traitement qui suit :

- Une extraction liquide- liquide ;
- Elimination des fragments métalliques issus de la découpe des briquettes ;
- Récupération des particules de carbure de silicium et silicium.

3.2.1. Extraction liquide – liquide

Des essais préliminaires ont été effectués en utilisant divers solvants (acétone, éthanol et propanol) afin de définir le solvant à utiliser pour la suite des expérimentations.

Les essais ont été réalisés dans des tubes en verre. La préparation des mélanges est effectuée sous agitation magnétique, les ratios utilisés sont illustrés dans le tableau 3.2. Le procédé d'extraction a été suivi d'un lavage, centrifugation, filtration sous vide puis séchage dans une étuve à 100°C.

Tableau 3.2 : Conditions opératoires

Mélange	Solvant / Slurry				
	1	2	3	4	5
Ratio	1:1	1:2	1:3	2:1	3:1

Afin de pouvoir définir le solvant qui nous permettra de procéder à l'extraction du PEG, trois solvants organiques ont été utilisés lors de plusieurs essais de laboratoire suivant les ratios définis dans le tableau 3.2 cité ci-dessus.

3.2.2. Elimination des fragments métalliques :

3.2.2.1. Elimination par voie chimique :

Dans un bécher avec barreau magnétique, 50 ml d'une solution d'acide nitrique à 30% (en masse) ont été versés sur 20g de poudre récupérée après extraction liquide- liquide. Le mélange est laissé sous agitation magnétique durant 03 heures.

Les fractions solides sont récupérées par filtration. Après plusieurs lavages à l'eau distillée puis centrifugation à 5300 trs/min pendant 60 min, les poudres sont séchées dans une étuve à une température de 120°C jusqu'à séchage complet. Les particules récupérées sont pesées et gardées au sec pour un usage ultérieur.

3.2.2.2. Elimination par voie magnétique :

La séparation magnétique a été réalisée au niveau du laboratoire du département de Génie Minier de l'école Polytechnique d'El Harrach.

La masse M1, récupérée en fin d'extraction liquide- liquide, a été placée dans un séparateur magnétique puis elle a été soumise à un champ magnétique créé par un générateur de courant. Les particules magnétiques vont être attirées par le champ magnétique puis récupérées du côté droit du séparateur alors que les particules non magnétiques sont récupérées du côté gauche de l'appareillage (Voir figures 3.3 (a et b)).



Figure 3.3: séparateur magnétique (a) vue de face (b) vue de profil

3.2.3. Récupération des particules de carbure de silicium

Après élimination des fragments métalliques, une masse M_2 est récupérée.

Pour la dissolution du silicium, deux solutions aqueuses de 200 ml, contenant respectivement 48% en poids d'HF et 30% en poids de H_2O_2 , ont été versées goutte à goutte et simultanément à une suspension aqueuse de 100 ml constituée avec la poudre M_2 (98g). Le mélange obtenu a été soumis à une agitation moyenne à température ambiante pendant 6 heures.

3.3. Techniques de caractérisation

Dans cette section, nous présentons les différentes techniques de caractérisation qui ont été utilisées pour étudier les échantillons récupérés à chaque étape. Les techniques sont :

- La microscopie optique ;
- La microscopie électronique à balayage (MEB) ;
- La diffraction des rayons X (DRX).

3.3.1. Microscopie optique

Le microscope optique permet de déterminer la morphologie des grains ainsi que leurs tailles. Des observations en réflectance ont été réalisées sur des poudres obtenues après traitement, avec le microscope optique binoculaire de type « Euromex Oxion OX.

3030 » équipé d'un système d'acquisition d'images numériques, du laboratoire de Croissance cristalline des semi-conducteurs du CRTSE (voir Figure 3.4).



Figure 3.4: Microscope optique « Euromex Oxion OX. 3030 »

3.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique traditionnellement utilisée pour l'analyse des surfaces. Elle permet d'analyser la morphologie de la surface et la composition chimique de la plupart des matériaux solides. Cette technique a la particularité d'offrir une très grande profondeur de champ (plusieurs centaines de microns) et donne des vues qualitatives des surfaces d'une grande utilité.

Les échantillons (poudres) ont été analysés dans un MEB de type Philips SEM 505 (Hollande 1984), équipé d'un système d'acquisition d'images numériques type PE-DISS5 de Point Electronic-GMBH (Halle, Allemagne) (voir Figure 3.5)



Figure 3.5: Microscope électronique à balayage Philips SEM 505

3.3.3. Diffraction des rayons X (DRX).

Les diagrammes de diffraction ont été réalisés afin de déterminer la structure cristalline des différentes phases avec un diffractomètre DRX, à anticathode de cuivre d'une longueur d'onde $\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1.54060 \text{ \AA}$, de marque XPERT PRO de l'UR- MPD (Unité de Recherche Matériaux, Procédés et Environnement) de l'Université de Boumerdes.

Les diffractogrammes ont été enregistrés dans la gamme de scan allant de 5° à 90° , par pas de 0.017° et avec un temps d'acquisition de 8.25 s par pas.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSIONS

Dans ce chapitre, nous exposerons l'essentiel des résultats obtenus lors de nos différentes expérimentations ainsi que leurs interprétations.

4.1. Extraction Liquide- Liquide

4.1.1. Extraction Liquide- Liquide avec l'acétone

La figure 4.1 montre une nette séparation en deux phases bien distinctes pour les ratios (1 :1), (1 :2), (2 :1) et (3 :1). Les Phases solides se sont décantées en bas des tubes à essais alors que la phase liquide est en surnageant. Concernant l'essai avec le ratio (1 :3) on note qu'il n'y'a pas eu de séparation de phase.

- Pour les ratios (1 :1) et (1 :2), la Séparation a eu lieu au bout de six (6) heures. Le surnageant est plus clair pour le ratio (1:2).
- Pour les ratios (2 :1) et (3 :1), la séparation a eu lieu au bout de quatre (4) heures. La phase liquide plus clarifiée que pour les essais 1 et 2

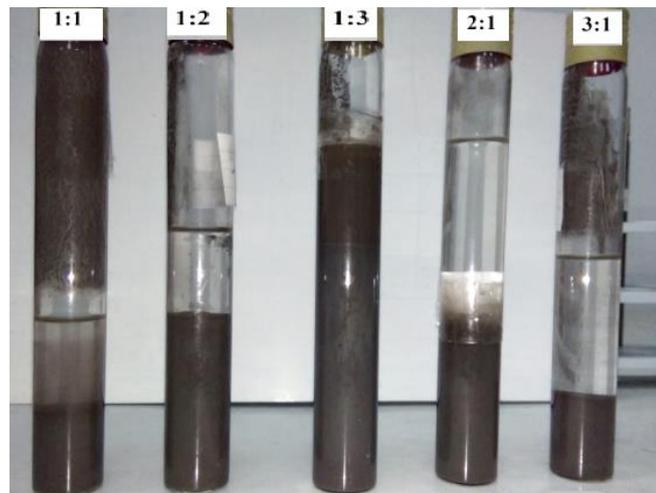


Figure 4.1: Résultats des essais de l'extraction Liquide- Liquide avec L'acétone

4.1.2. Extraction Liquide- Liquide avec l'éthanol

La figure 4.2 montre une nette séparation en deux phases bien distinctes pour les ratios (2 :1) et (3 :1). Les Phases solides se sont décantées en bas des tubes à essais au bout de six (6) heures. Concernant l'essai avec les ratios (1 :1), (1 :2) et (1 :3) il n'y'a pas eu de séparation de phase.

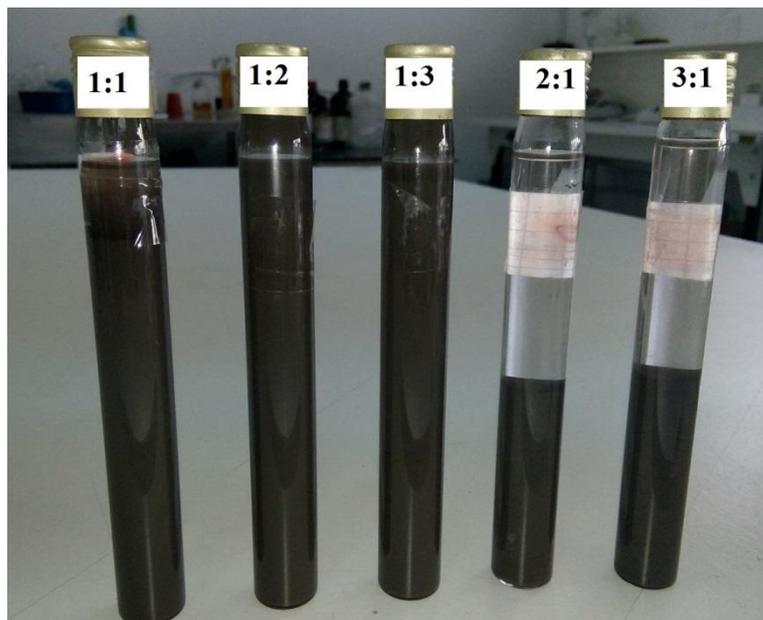


Figure 4.2: Résultats des essais de l'extraction Liquide- Liquide avec l'éthanol

4.1.3. Extraction Liquide- Liquide avec le propanol

Comme pour l'essai avec l'Ethanol, les résultats obtenus montrent une nette séparation en deux phases bien distinctes pour les ratios (2 :1) et (3 :1) alors qu'il n'y'a pas eu de séparation avec les ratios (1 :1), (1 :2) et (1 :3). Les Phases solides se sont décantées en bas des tubes à essais au bout de Huit (8) heures.

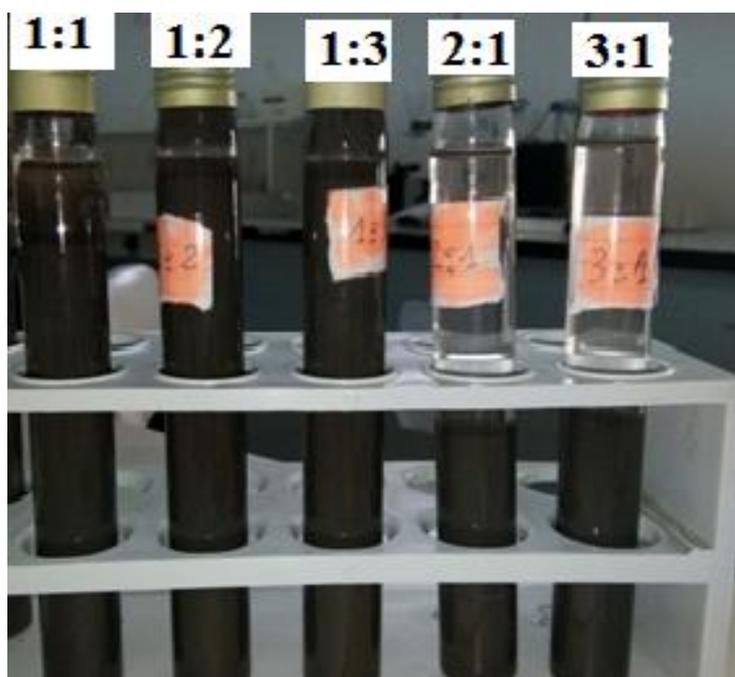


Figure 4.3: Résultats des essais l'extraction Liquide- Liquide avec le Propanol

Les fractions solides récupérées par filtration sous vide, sont soumises à plusieurs lavages à l'eau distillée puis centrifugation à 5300 trs/min pendant 60 min puis séchées dans une étuve à une température de 120°C jusqu'à séchage complet.

Les échantillons récupérés ont été analysés par microscopie optique.

Une observation par microscope optique de la poudre récupérée après extraction, révèle nettement la présence de particules de SiC. La taille des grains varie d'un échantillon à un autre, allant de 12.43µm à 18.63µm, avec une taille moyenne des grains de 14.56µm (Voir Figures : 4.4 ; 4.5 ; 4.6 ; 4.7 ; 4.8 ; 4.9 ; 4.10 ; 4.11 ; 4.12 ; 4.13).

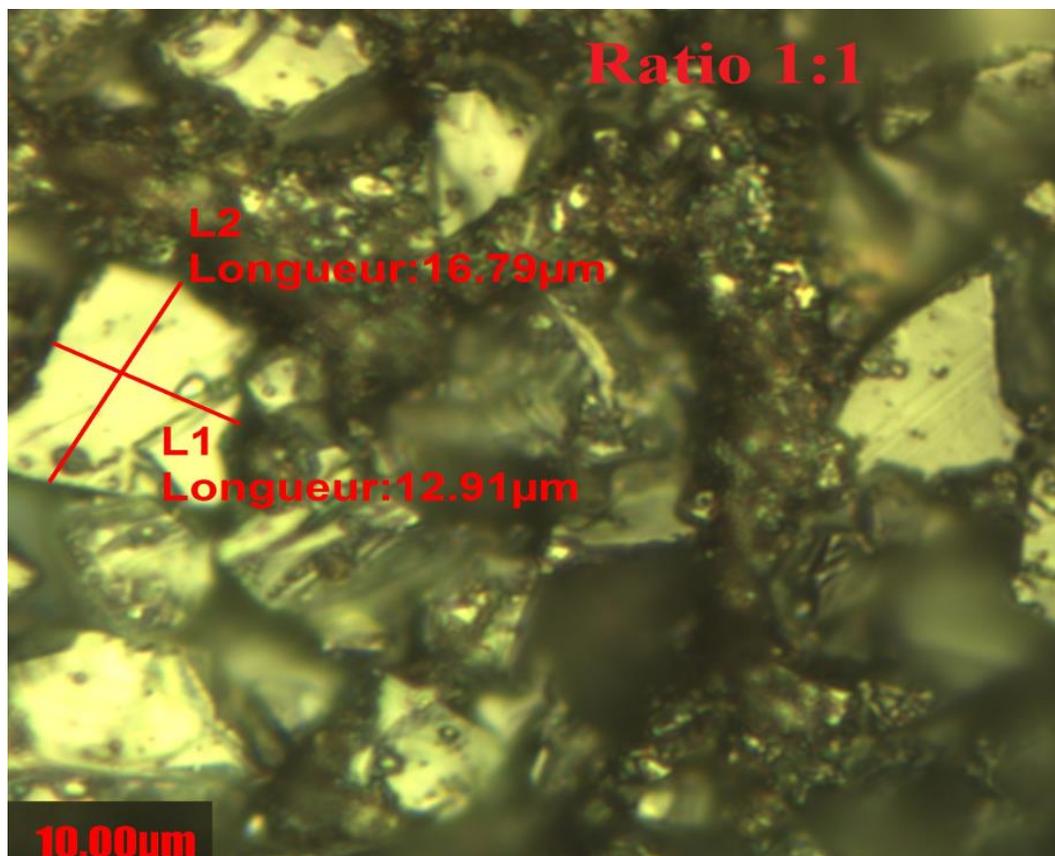


Figure 4.4: morphologie des particules après extraction avec l'acétone ratio 1:1

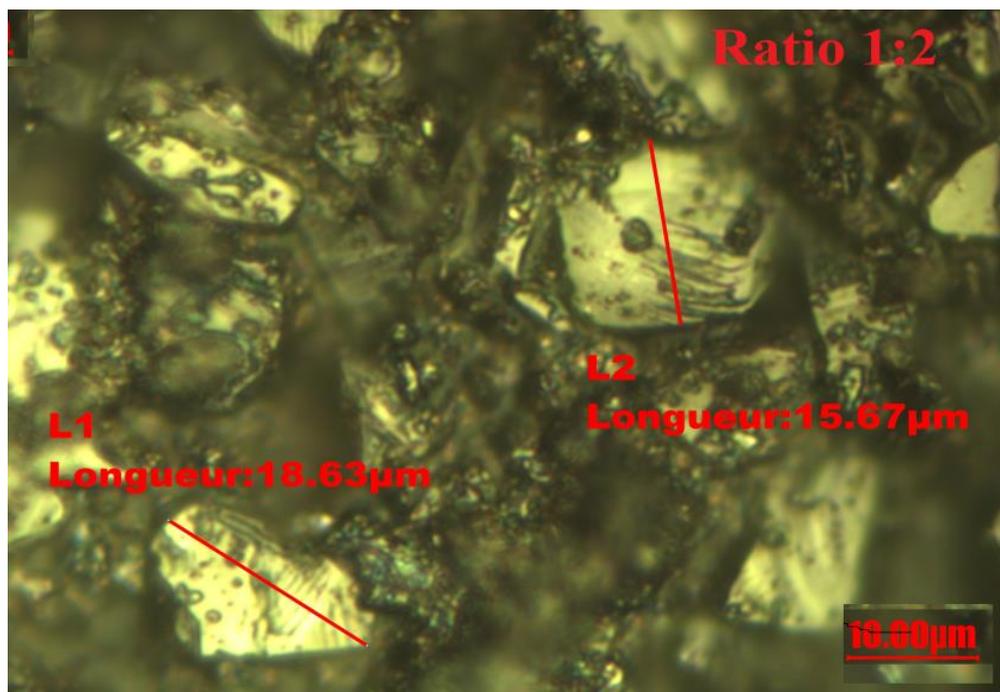


Figure 4.5: morphologie des particules après extraction avec l'acétone ratio 1:2

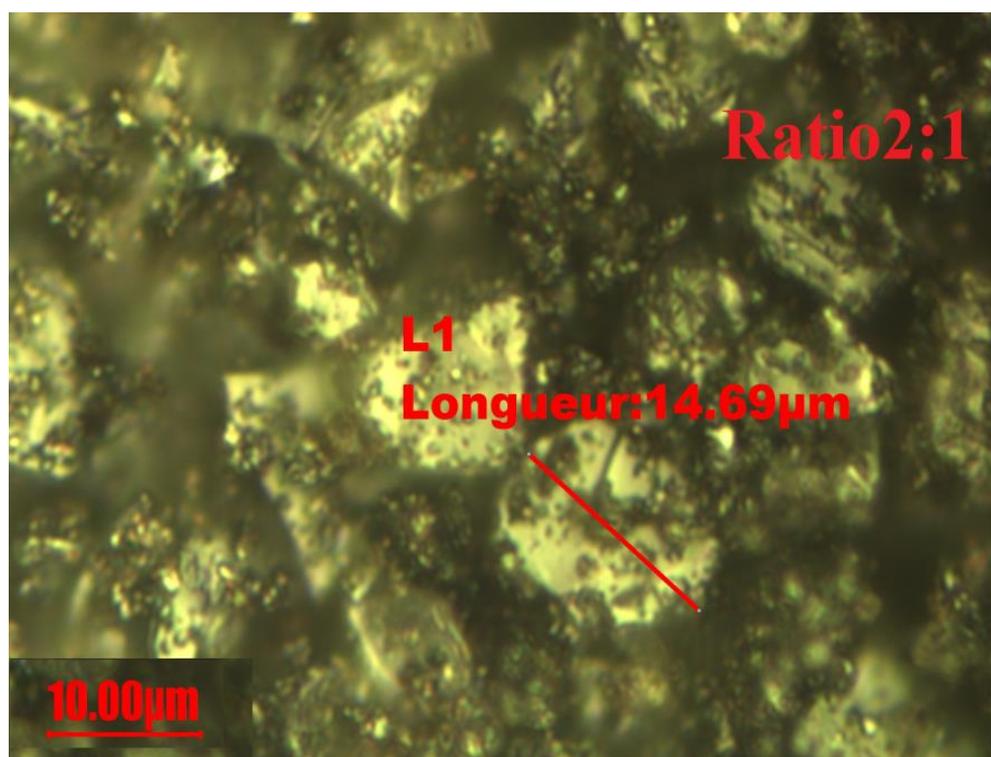


Figure 4.6: morphologie des particules après extraction avec l'acétone ratio 2 :1

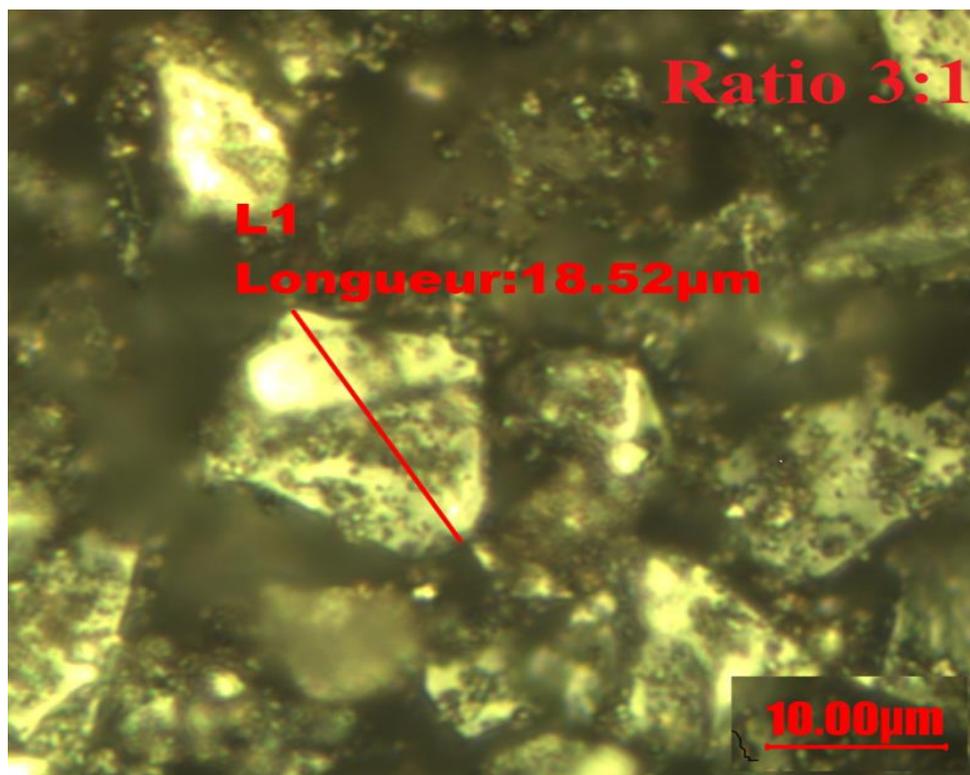


Figure 4.7: morphologie des particules après extraction avec l'acétone ratio 3 :1

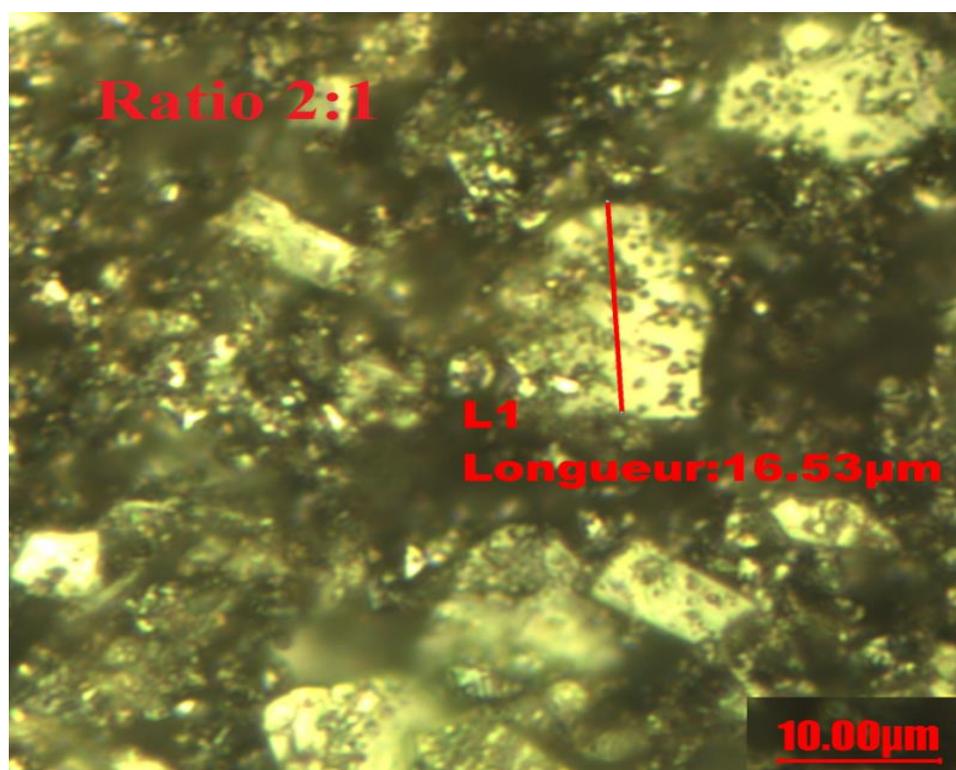


Figure 4.8: morphologie des particules après extraction avec l'Ethanol ratio 2 :1

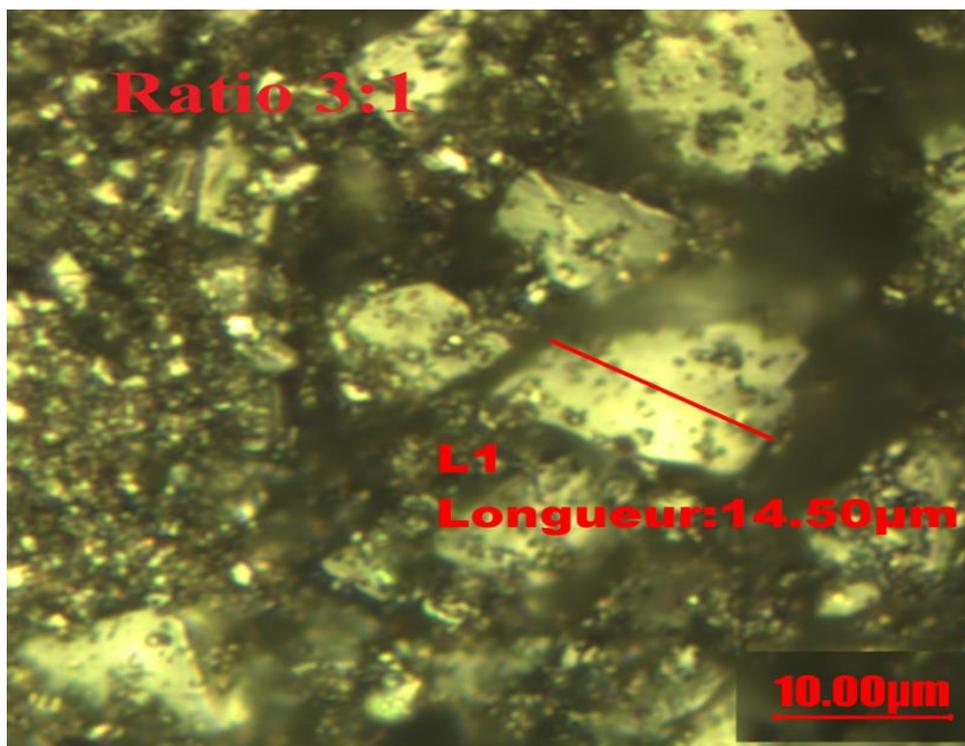


Figure 4.9: morphologie des particules après extraction avec l'Ethanol ratio 3 :1

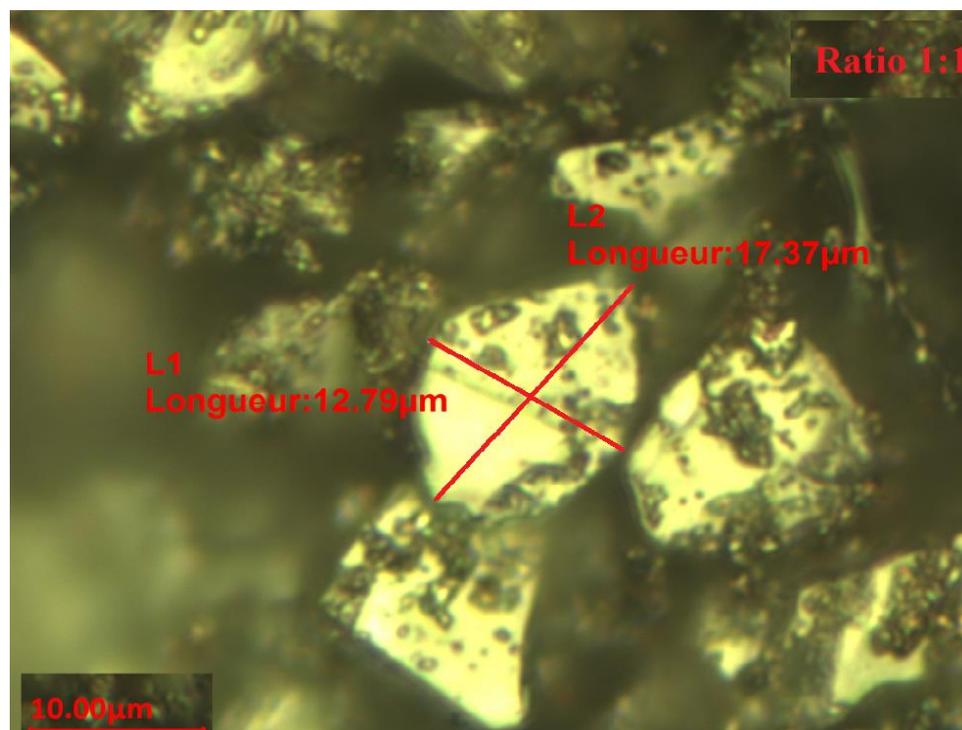


Figure 4.10 : morphologie des particules après extraction avec le propanol ratio 1:1

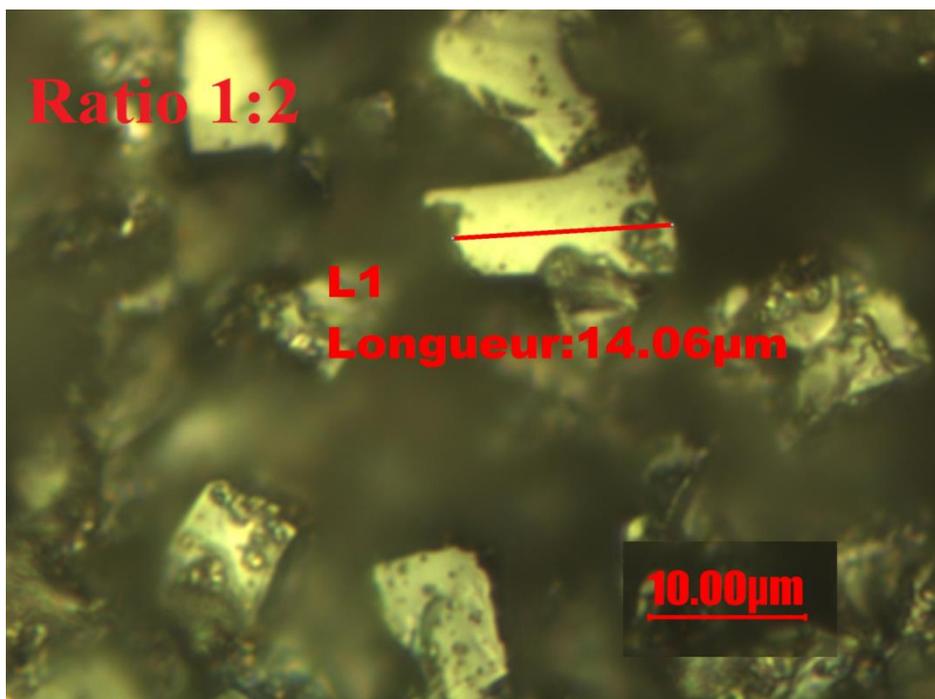


Figure 4.11 : morphologie des particules après extraction avec le propanol ratio 1 :2

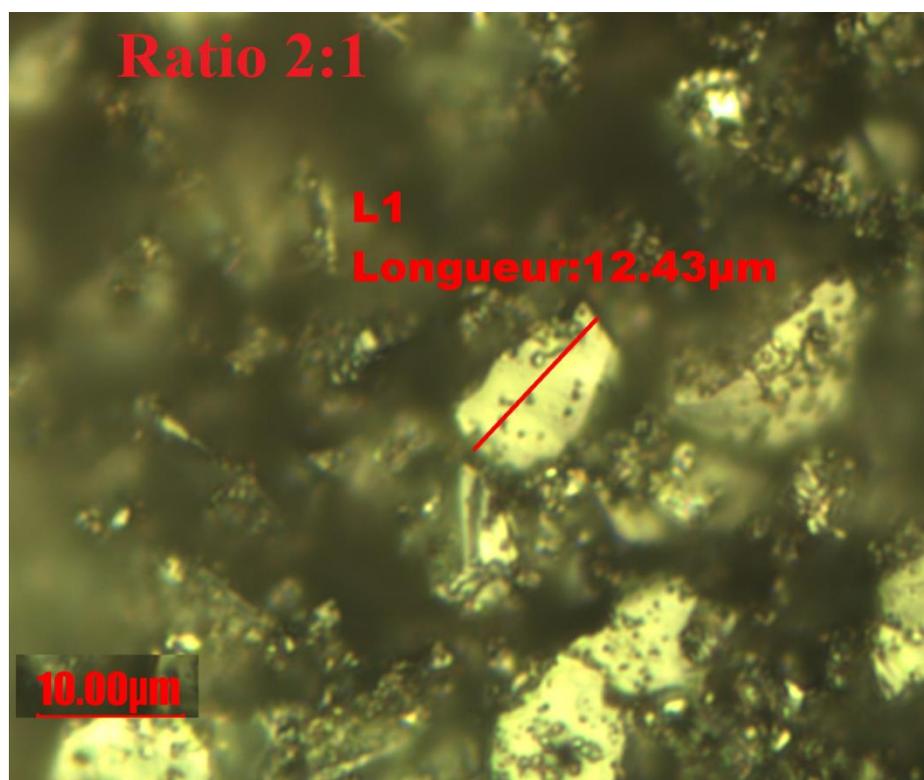


Figure 4.12 : morphologie des particules après extraction avec le propanol ratio 2 :1

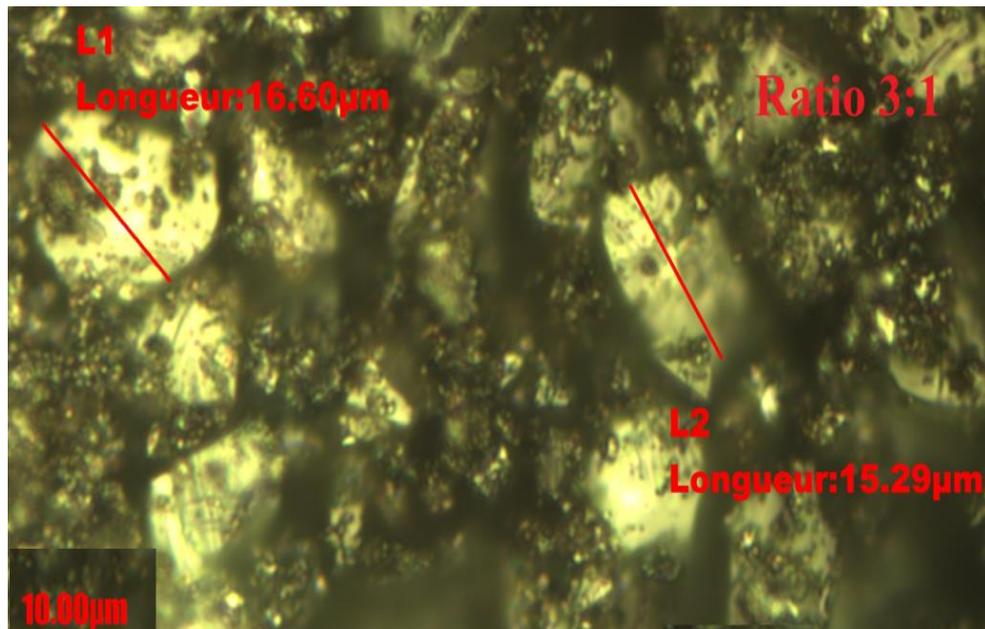


Figure 4.13 : morphologie des particules après extraction avec le propanol ratio 3 :1

Les essais de laboratoires ont montrés que les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'acétone. Les Phases solides se sont décantées en bas des tubes à essais plus rapidement que pour les essais avec l'Ethanol ou le Propanol. Séparation au bout de 4 heures pour l'Acétone au lieu de 6 et 8 heures respectivement pour l'Ethanol et le Propanol.

Les particules de carbure de Silicium sont nettement plus identifiables sur les images récoltées pour les essais avec l'acétone. Les grains sont de forme aciculaire avec des arêtes tranchantes.

Suite à ces résultats, une extraction Liquide- liquide dans une ampoule à décanter (figure 4.14) pour un mélange Acétone / Slurry (ratio1 :1) a été réalisée.



Figure 4.14: Extraction liquide- liquide dans une ampoule à décanter

Après extraction, la phase solide récupérée a été caractérisée par microscope optique, MEB et DRX.

4.1.4. Caractérisations morphologiques

4.1.4.1. Caractérisation par microscopie optique

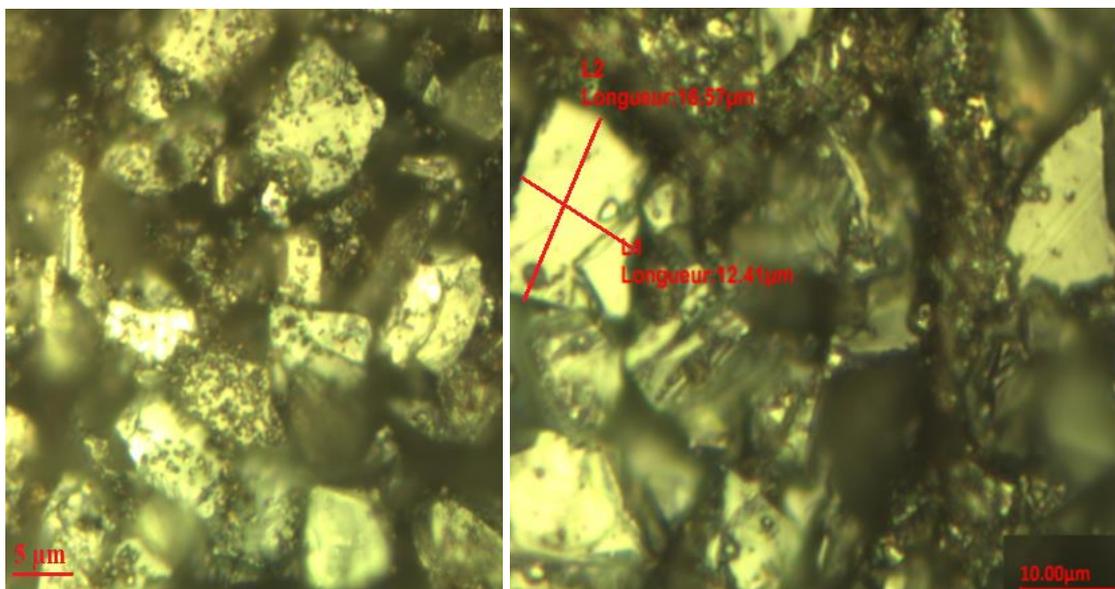


Figure 4.15 : morphologie des particules après extraction Liquide- Liquide

L'observation par microscope optique de la poudre récupérée confirme les résultats obtenus lors des essais préliminaires (Choix du solvant). La figure 4.8 révèle nettement la présence de particules de SiC agglomérées. La taille des grains varie d'un échantillon à un autre. On distingue sur la figure 4.8, que la poudre est un mélange de grains compacts agglomérés entre eux. La majeure partie des grains a une taille avoisinant 12 μm .

4.1.4.2. Caractérisation par MEB

La morphologie de la poudre récupérée, après extraction avec l'acétone à un ratio de (1 :1), a été étudiée par MEB.

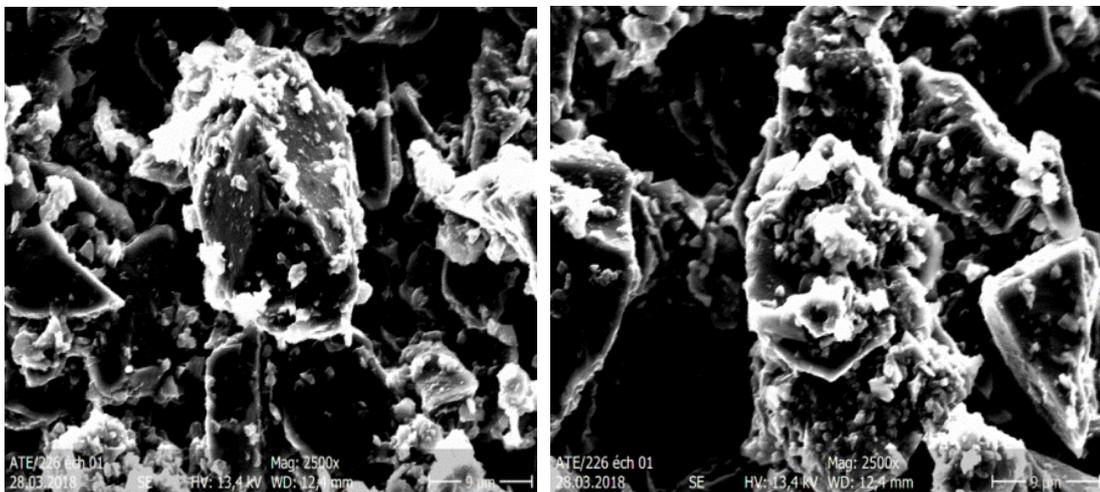


Figure 4.16: Image MEB des particules après Extraction Liquide- Liquide.

L'examen morphologique montre la présence de particules de carbure de silicium reconnaissables à leurs formes aciculaires. Les images révèlent la présence de particules infiniment petites collées sur la surface des grains de SiC. Ce sont les particules de silicium, qui se sont agglomérées sur la surface des grains de carbure de silicium.

4.1.5. Caractérisation structurale

La figure 4.17 représente le Diffractogramme DRX de la poudre récupérée après Extraction Liquide- Liquide.

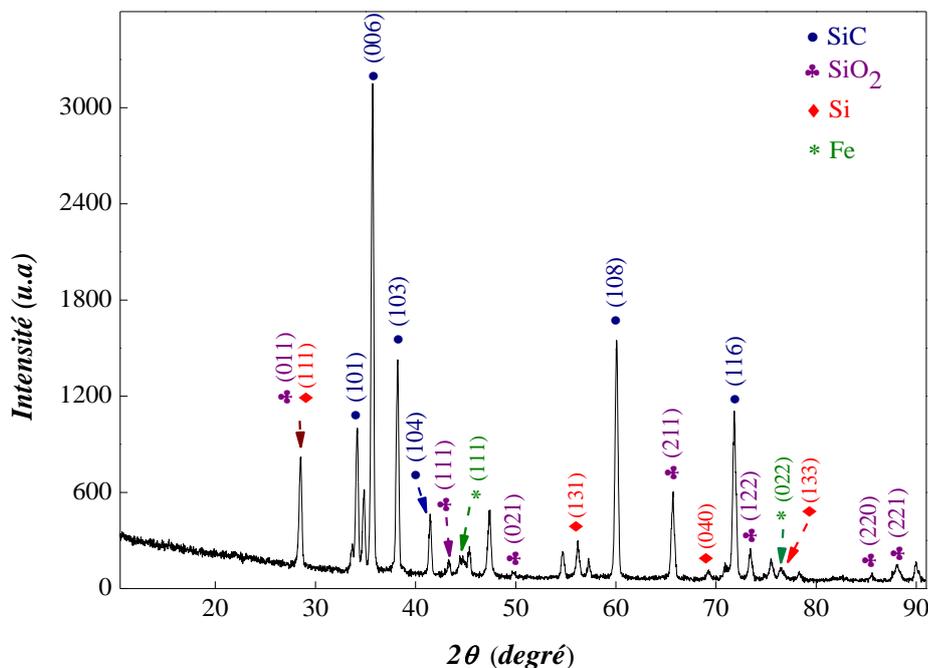


Figure 4.17: Diffractogramme DRX de la poudre récupérée après Extraction Liquide- Liquide.

En se basant sur la granulométrie du carbure de silicium (voir fiche technique en annexe), l'analyse DRX révèle la présence de la phase SiC en majorité avec un pic prédominant situé à la position $2\theta = 35.6450^\circ$. La taille des cristallites, à ce stade de notre étude, est de 29.6 nm. Elle a été estimée à l'aide du logiciel High Score Plus, en utilisant la méthode de la largeur intégrale régie par la formule de Williamson- Hall dont La courbe est tracée automatiquement.

L'analyse du diffractogramme par le logiciel « Hight score plus » montre l'existence d'un mélange de quatre phases « SiC, SiO₂, Si et Fe » en accord avec les fiches respectives de chaque matériau (voir figure 4.18).

- Concernant le SiC en accord avec la fiche ICDD 01-072-0018, tous les pics s'indexent dans le système Hexagonal (groupe spatial P63mc) avec les paramètres de maille :

- $a = b = 3,0807 \text{ \AA}$ et $c = 15,1174 \text{ \AA}$
 - $\alpha = \beta 90,00^\circ$ et $\gamma = 120,00^\circ$
- Concernant le SiO_2 en accord avec la fiche ICSD 98-006-7126, tous les pics s'indexent dans le système Hexagonal (groupe spatial P3121) avec les paramètres de maille :
- $a = b = 4.5350 \text{ \AA}$ et $c = 5.1700 \text{ \AA}$
 - $\alpha = \beta 90,0000^\circ$ et $\gamma = 120,0000^\circ$
- Concernant le Si en accord avec la fiche COD 96-210-2764, tous les pics s'indexent dans le système cubique (groupe spatial Fd-3m) avec les paramètres de maille
- $a = b = c = 5.4270 \text{ \AA}$
 - $\alpha = \beta = \gamma = 90,0000^\circ$
- Concernant le Fe en accord avec la fiche COD 96-901-4286, tous les pics s'indexent dans le système cubique (groupe spatial Fd-3m) avec les paramètres de maille
- $a = b = c = 3.5140 \text{ \AA}$
 - $\alpha = \beta = \gamma = 90,0000^\circ$

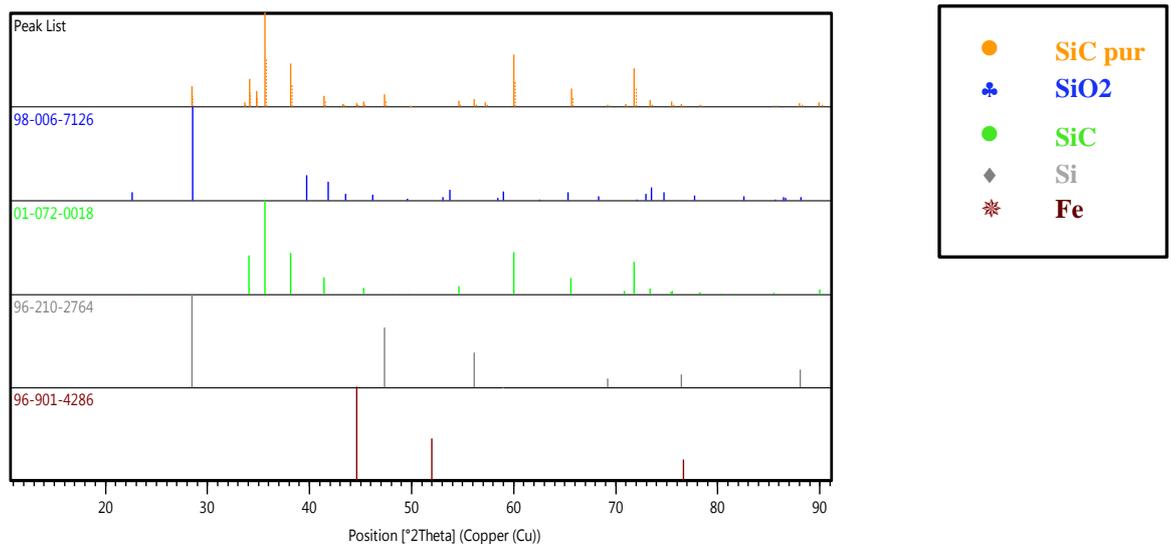


Figure 4.18: Fiches correspondantes au diffractogramme DRX après Extraction Liquide-Liquide.

4.2. Elimination des fragments métalliques

4.2.1. Elimination par voie chimique

La figure 4.19 représente une vue microscopique des particules récupérés après attaque acide (HNO_3 à 30% en masse). L'observation microscopique montre nettement la présence des grains compacts, agglomérés entre eux, de forme aciculaires dont la taille moyenne avoisine les 12 μm .

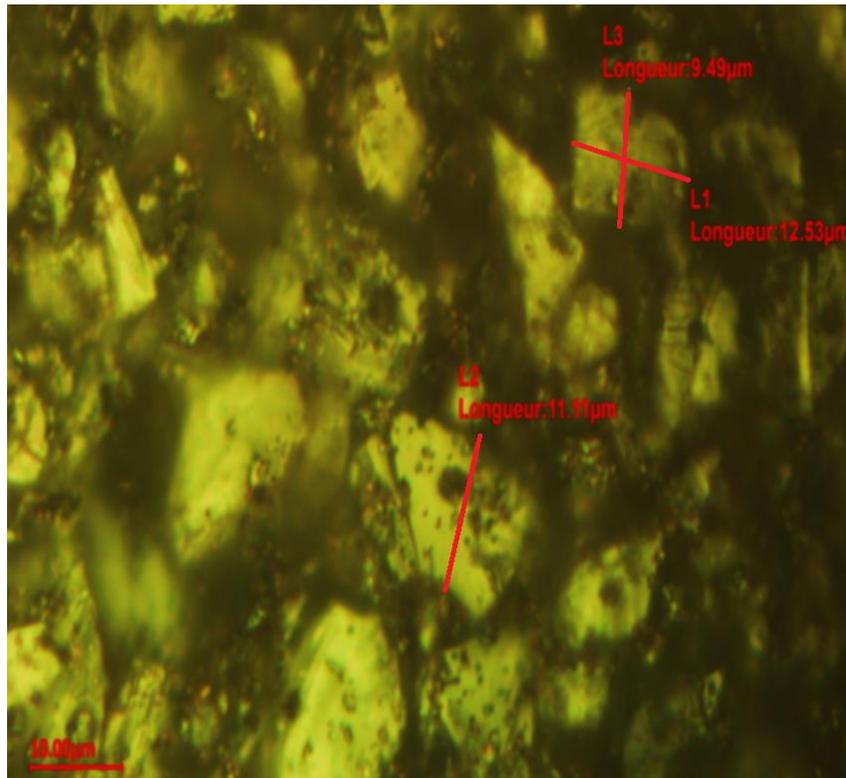


Figure 4.19 : Vue microscopique des particules après élimination des fragments métalliques

L'analyse MEB des échantillons récupérés révèle nettement la présence de cristaux de carbure de silicium aisément reconnaissables à leur forme granuleuse avec arêtes tranchantes (figure 4.20 a). La figure 4.20 b représente un agrandissement de l'image a, on y voit clairement les cristaux de carbure silicium (gros grains) sur lesquels sont incrustés des particules de silicium.

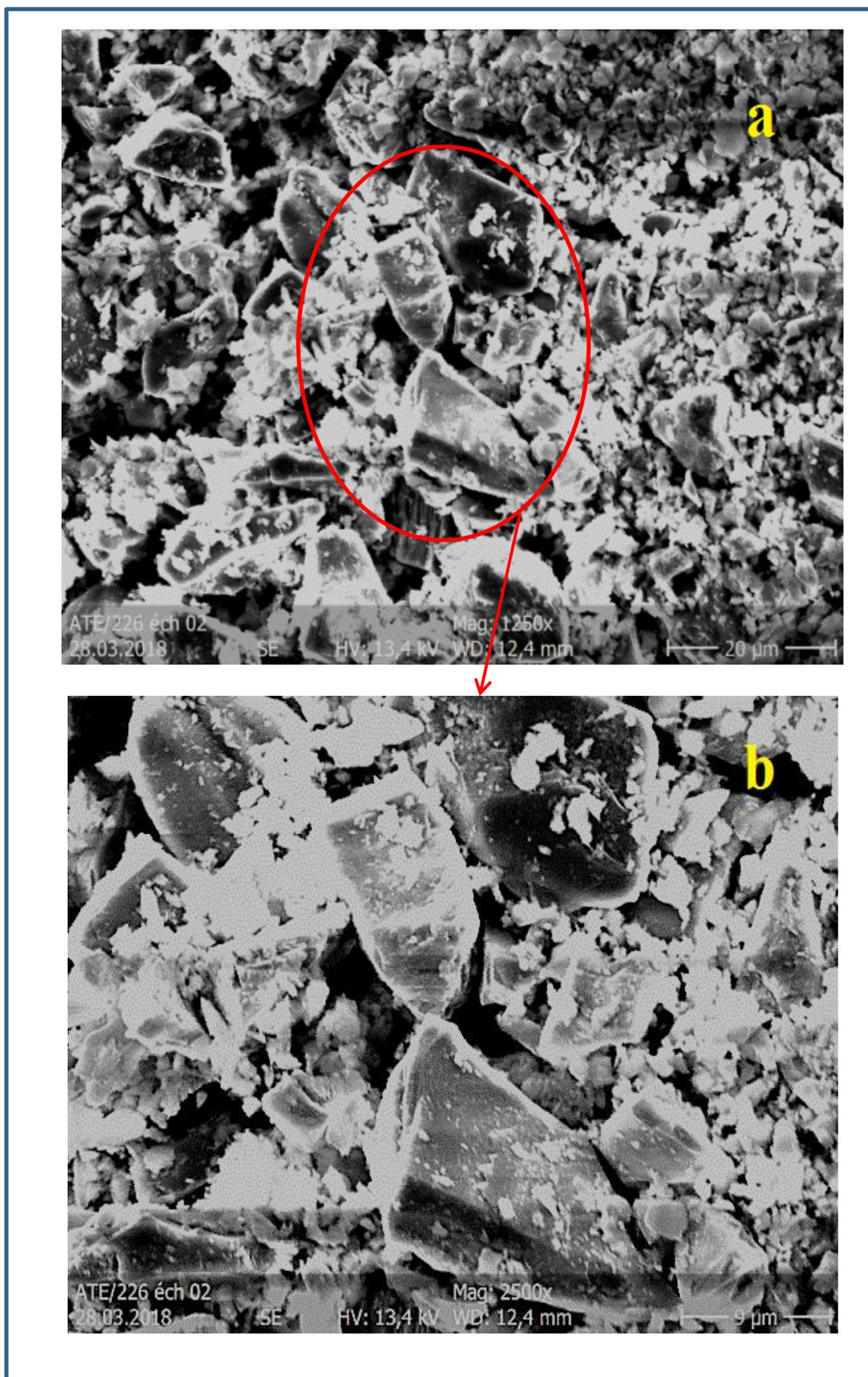


Figure 4.20 : Image MEB après élimination des fragments métalliques par voie chimique

➤ L'analyse du diffractogramme DRX, représenté en figure 4.21, montre l'existence d'un mélange de trois phases « SiC, SiO₂ et Si » en accord avec les fiches respectives de chaque matériau avec une taille des cristallites de 62.2 nm.

- Concernant le SiC en accord avec la fiche ICDD 01-072-0018, tous les pics s'indexent dans le système Hexagonal (groupe spatial P63mc) avec les paramètres de maille :
 - $a = b = 3,0807 \text{ \AA}$ et $c = 15,1174 \text{ \AA}$
 - $\alpha = \beta 90,00^\circ$ et $\gamma = 120,00^\circ$
- Concernant le SiO₂ en accord avec la fiche ICSD 98-006-7126, tous les pics s'indexent dans le système Hexagonal (groupe spatial P3121) avec les paramètres de maille
 - $a = b = 4,5350 \text{ \AA}$ et $c = 5,1700 \text{ \AA}$
 - $\alpha = \beta 90,0000^\circ$ et $\gamma = 120,0000^\circ$
- Concernant le Si en accord avec la fiche COD 98-005-3783, tous les pics s'indexent dans le système cubique (groupe spatial Fd-3m) avec les paramètres de maille
 - $a = b = c = 5,4320 \text{ \AA}$
 - $\alpha = \beta = \gamma = 90,0000^\circ$

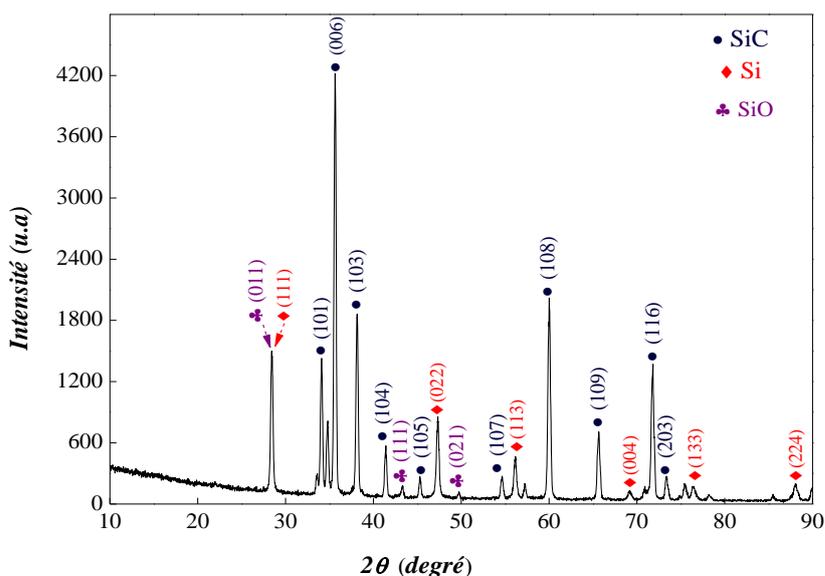


Figure 4.21: Diffractogramme DRX de la poudre récupérée après élimination des fragments métalliques

L'analyse DRX confirme l'élimination des fragments métalliques par l'absence de la phase Fe identifiée précédemment. L'analyse du diffractogramme confirme la présence de la phase Sic en majorité avec un pic prédominant situé à la position $2\theta = 35.6450^\circ$, ainsi que la présence des deux phases Si et SiO₂.

4.2.2. Elimination par séparation magnétique

Les résultats obtenus après séparation magnétique, par voie sèche, furent malheureusement décevant. Sur 125 g de poudre traitée par séparation magnétique, 75.75% (Figure 4.22b) sont passés du côté magnétisé de l'appareillage alors que 24.25% (figure 4.22a) ont été récupérés du côté non magnétisé comme on le voit si bien sur la figure ci dessous.

La séparation par voie sèche ne fut pas concluante à cause :

- du faible champ magnétique utilisé,
- des propriétés diamagnétiques des atomes de carbone existants dans les molécules de carbure de silicium (Voir Annexe 2),
- des propriétés magnétiques des particules métalliques (Fe, Cu et Zn) issues de l'abrasion du câble d'acier lors de l'étape de découpage des briquettes,

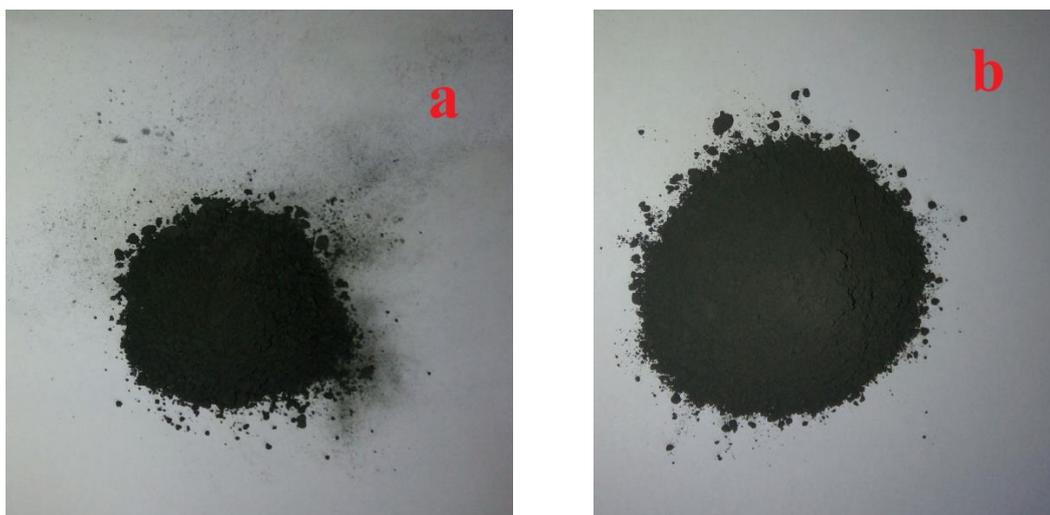


Figure 4.22 : Photos des résidus secs récupérés après séparation magnétique par voie sèche

Une observation au microscope optique montre clairement que les particules récupérées, du côté magnétisé de l'appareillage, sont plus condensées et plus compactes. On y voit clairement que les cristaux de carbure de silicium sont quasiment recouverts par de fines particules.

Sur la figure 4.23a, les particules de carbure de silicium sont recouvertes de fines particules brunâtres, alors que sur la figure 4.23 b les cristaux sont plus apparents.

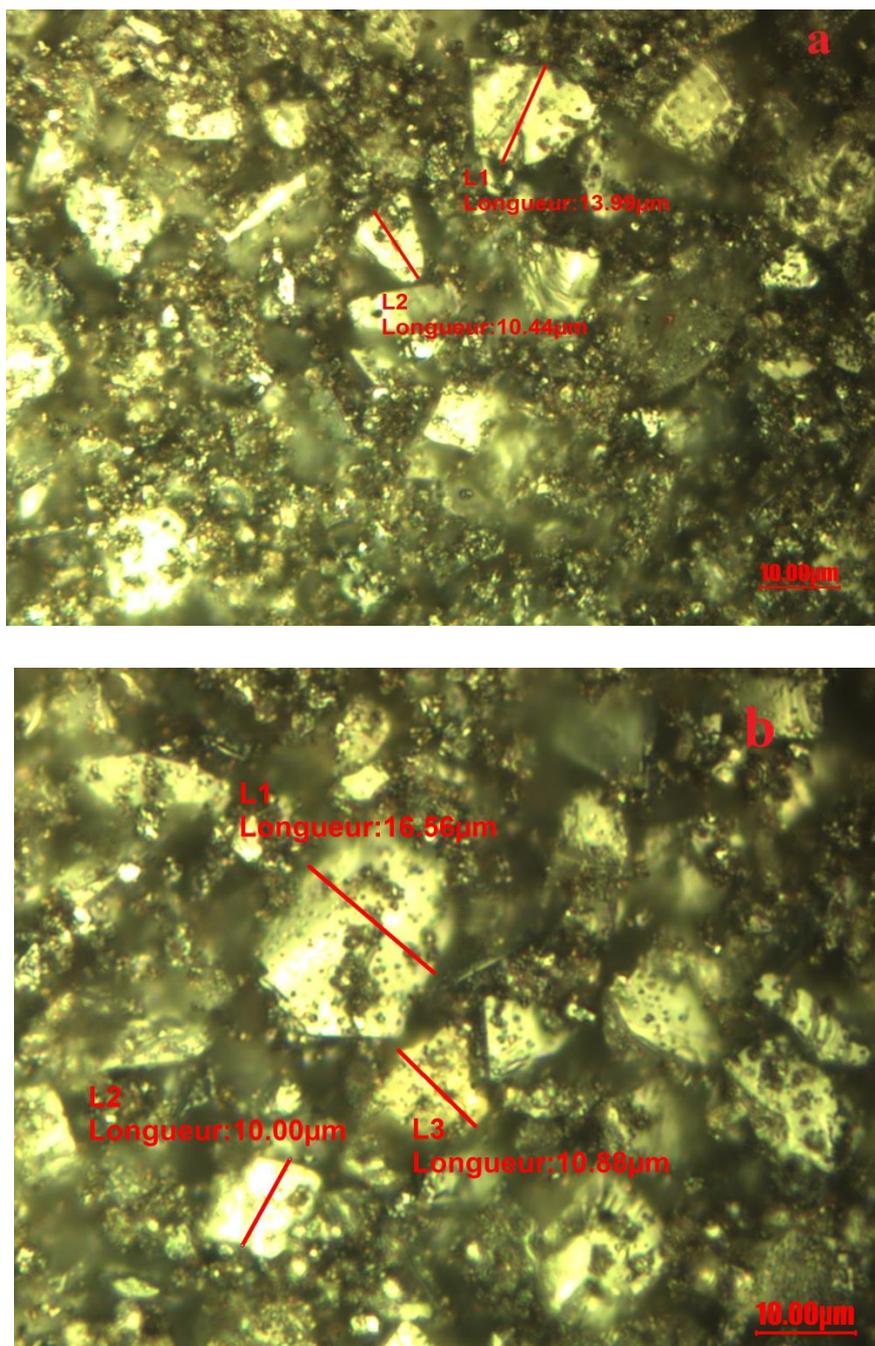


Figure 4.23: Vues microscopiques des résidus secs récupérés après séparation magnétique par voie sèche. (a) échantillon Coté magnétisé, (b) échantillon Coté non magnétisé.

Au vu de ces résultats on déduit qu'un traitement chimique est plus approprié pour une meilleure élimination des fragments métalliques.

4.3. Récupération du Silicium et Carbure de silicium

Après élimination des fragments métalliques par voie chimique, les échantillons ont été soumis à une attaque acide avec de l'acide fluorhydrique (48% en masse) versé simultanément avec de l'eau oxygénée (30% en masse) comme il a été explicité plus en détail dans le premier volet de la partie expérimentale. Les échantillons récupérés après rinçage et séchage ont été analysés comme précédemment.

- L'observation au microscope optique montre des grains de carbure de silicium nettoyés des impuretés, la taille ainsi que la forme des grains est variable. La figure 4.24 représente une vue des grains de carbure de silicium présents dans la poudre récupérée après traitement.

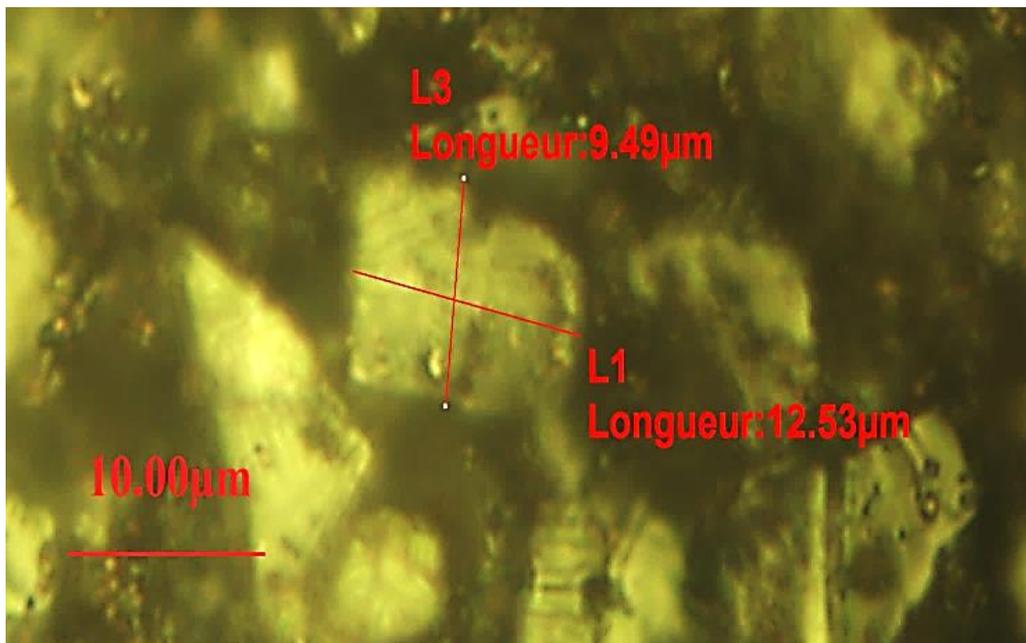


Figure 4.24: Vue microscopique des particules de Carbure de Silicium après élimination des particules métalliques.

- L'analyse MEB de notre échantillon corrobore les observations faites au microscope optique. La figure 4.18 montre nettement les nanoparticules de silicium agglomérées à la surface des particules de carbure de silicium

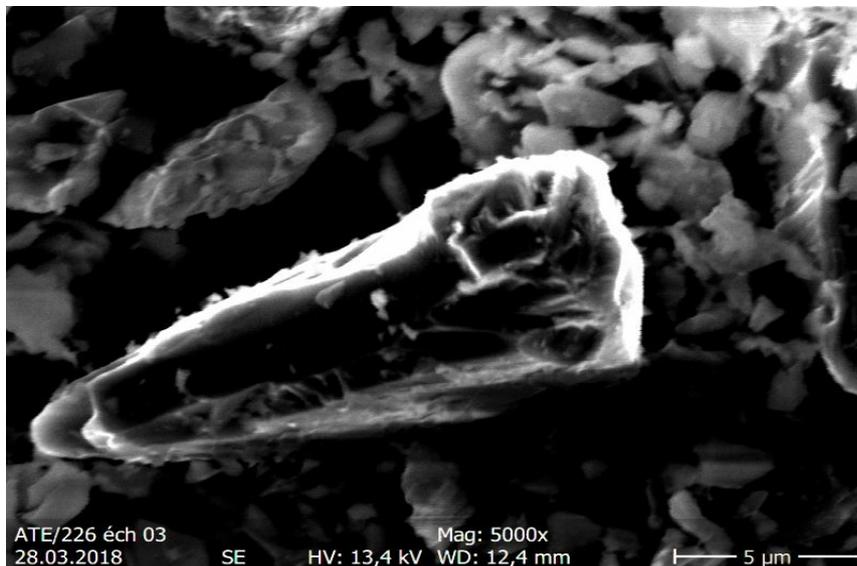


Figure 4.25: Image MEB des particules de Carbure de Silicium après dissolution du SiO_2

- La figure 4.26 représente le diffractogramme DRX de la poudre récupérée après traitement chimique dans le bain acide ($\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$).

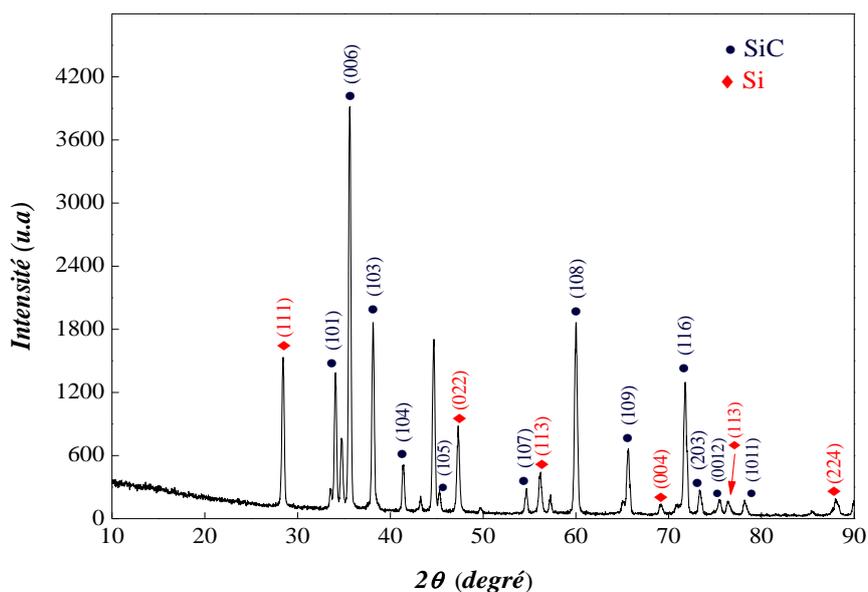


Figure 4.26: Diffractogramme DRX de la poudre récupérée après élimination des oxydes de silicium

L'analyse du diffractogramme DRX, représenté en figure 4.26 confirme l'existence d'un mélange de deux phases «SiC et Si» en accord avec les fiches respectives de chaque matériau avec une prédominance de la phase SiC dans le mélange final. La taille des cristallites est de 99 nm.

- Le SiC en accord avec la fiche ICDD 01-072-0018, tous les pics s'indexent dans le système Hexagonal (groupe spatial P63mc) avec les paramètres de maille :
 - $a = b = 3,0807 \text{ \AA}$ et $c = 15,1174 \text{ \AA}$
 - $\alpha = \beta 90,00^\circ$ et $\gamma = 120,00^\circ$
- Le Si en accord avec la fiche COD 96-210-2764, tous les pics s'indexent dans le système cubique (groupe spatial Fd-3m) avec les paramètres de maille
 - $a = b = c = 5.4270 \text{ \AA}$
 - $\alpha = \beta = \gamma = 90,0000^\circ$

4.4. Evaluation des quantités de matière

Cette partie de l'étude a été effectuée pour estimer le pourcentage en poids du Polyéthylène- glycol extrait, des fragments métalliques éliminés et du Silicium et carbure de Silicium récupérés suivant les protocoles si dessous.

4.4.1. Détermination de la quantité de Polyéthylène glycol (PEG)

Un échantillon de 200 ml (358g) a été mélangé avec 200ml (156g) d'acétone pour dissoudre le glycol puis la suspension a été décantée. Après décantation on a récupéré les fractions liquide et solide séparément. La fraction liquide est conservée afin de pouvoir la traiter en vue de la récupération, par distillation, du glycol et de l'acétone séparément.

La fraction solide est lavées à plusieurs reprises à l'eau distillée puis après centrifugation puis une filtration sous vide, les particules récupérées sont séchées pour obtenir une poudre qui a été pesée et enregistrée en tant que « M_1 ».

4.4.2. Elimination des fragments métalliques par voie chimique

Une solution d'acide nitrique à 30% de 200 ml a été nécessaire pour dissoudre les fragments métalliques dans l'échantillon M1. Après plusieurs lavages à l'eau distillée, le surnageant a été éliminé par centrifugation puis filtration sous vide et la poudre a été séchée et enregistrée en tant que « M₂ ».

4.4.3. Elimination des oxydes de silicium

La réaction provoque un dégagement des bulles de SiF₄ gaz pendant 4 h. Lorsque les bulles de SiF₄ ont cessé d'évoluer et que la couleur des poudres est devenue verdâtre, les particules restantes ont été récupérées, séchées et enregistrées en tant que « M₃ ».

Les résultats obtenus après traitement figurent dans le tableau 3.5 qui suit :

Tableau 4.1: Quantités récupérées après chaque phase de traitement

Echantillon	Masse (g)
M ₀	358
M ₁	162
M ₂	98
M ₃	87

Les données enregistrées de M₁, M₂ et M₃ ont été utilisées pour calculer le pourcentage en masse de chaque composant selon les équations qui suivent :

- Ethylène glycol Wt% = $\frac{(M_0 - M_1)}{M_0} \times 100\%$
- Fragments Métalliques Wt% = $\frac{(M_1 - M_2)}{M_0} \times 100\%$
- Si Wt% = $\frac{(M_2 - M_3)}{M_0} \times 100\%$
- SiC Wt% = $\frac{M_3}{M_0} \times 100\%$

Ce qui conduit à la composition suivante : **54.75 %** en Ethylène glycol qui a été extrait du mélange initial, **17.88 %** fragments métalliques éliminés, **3.07%** de Si et **24.30%** en SiC. Ceci nous a permis d'en déduire que la poudre récupérée en fin de traitement était constituée de 11,22% de Si et 88,78% de SiC.

CONCLUSION

CONCLUSION

Ce travail de Master s'inscrit dans l'axe de recherche en collaboration entre Le Département de Génie des procédés de l'Université « SAAD DAHLAB de Blida » et le centre de recherche en technologie des semi- conducteur pour l'énergétique CRTSE. Il est consacré à la mise en œuvre de techniques avancées pour la récupération du silicium cristallin Grad solaire issu de la découpe des plaquettes de silicium pour des applications photovoltaïques.

Les différentes propriétés structurales, microstructurales, morphologiques et magnétiques des poudres récupérées ont été étudiées en utilisant différents techniques expérimentales à savoir : Microscopie optique, MEB et DRX.

Les observations au microscope optique et MEB ont confirmé la prédominance des particules de carbure de silicium présentes dans le mélange à chaque étape. La taille moyenne des grains est de l'ordre de 12 μ m.

L'analyse DRX, après identification avec le logiciel High Score Plus, a permis l'identification des différentes phases existantes dans nos échantillons. La taille des cristallites en fin de parcours est de 99 nm.

Au cours de ce mémoire, nous avons pu estimer les quantités de matières constituant le mélange initial, à savoir **54,75 %** en Ethylène glycol qui a été extrait du mélange initial, **17,88 %** en fragments métalliques éliminés, **3,07%** de Si et **24,30%** en SiC.

En fin de traitement nous avons réussi à récupérer une poudre constituée de **11,22%** en Si et **88,78%** en SiC.

En tenant compte des résultats obtenus, et en vue de pouvoir tester les matériaux récupéré dans des applications photovoltaïques, nous envisageons en perspectives de poursuivre le présent travail afin d'affiner le traitement appliqué pour pouvoir séparer les particules de Silicium « Si » de celles du carbure de Silicium.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D. Sarti , R. Einhaus, 2002. Silicon feedstock for the multi-crystalline photovoltaic industry. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 72, 27–40. [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248\(01\)00147-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248(01)00147-7).
- [2] P. R. de Coligny, 2002. Analyse et optimisation du procédé de découpe de plaques de silicium. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- [3] T.W. Ng, R. Nallathamby, 2004. Optical evaluation of ingot fixity in semiconductor wafer slicing. *Opt. Laser Technol.* 36, 641–645. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optlastec.2004.01.017>.
- [4] T.Y. Wang, Y.C. Lin, C.Y. Tai, R. Sivakumar, D.K. Rai, C.W. Lan ,2008. A novel approach for recycling of kerf loss silicon from cutting slurry waste for solar cell applications. *J. Cryst. Growth* 310, 3403–3406. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.04.031>.
- [5] A.Dong, L. Zhang, L.N.W. Damoah, 2011. Beneficial and technological analysis for the recycling of solar grade silicon wastes. *JOM* 63, 23–27. <http://dx.doi.org/10.1007/s11837-011-0006-5>.
- [6] N. Drouiche, P. Cuellar, F. Kerkar, S. Medjahed, N. Boutouchent-Guerfi, M. Ould Hamou, (2014, Octobre). Recovery of solar grade silicon from kerf loss slurry waste. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 32, 936–943. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.059>.
- [7] H. S. Gopala, M. Krishna, 2015. Evolution and present status of silicon carbide slurry recovery in silicon wire sawing. *Resources, conservation and recycling*.
- [8] S.A. Sergiienko, B.V. Pogorelov, V.B. Daniliuk, (2014, Octobre). Silicon and silicon carbide powders recycling technology from wire-saw cutting waste in slicing process of silicon ingots. *Sep. Purif. Technol.* 133, 16–21. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.06.036>.
- [9] H.P. Hsu, W.P. Huang, C.F. Yang, C.W. Lan, (2014, Octobre). Silicon recovery from cutting slurry by phase transfer separation. *Sep. Purif. Technol.* 133, 1–7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.06.037>.
- [10] J. Li, K. Huang, H. Zhu, 2015. Phase separation of a microsized powder mixture of Si and SiC by Cu–Si alloying. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, PR China.
- [11] C.F. Yang, H.P. Hsu, C.W. Lan, (2015, Octobre). A rapid thermal process for silicon recycle and refining from cutting kerf-loss slurry waste. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.05.030>.
- [12] D. Li, P. Xing, Y. Zhuang, F. Li ; G. Tu, (2014, Octobre). Recovery of high purity silicon from SoG crystalline silicon cutting slurry waste. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 24, 1237–1241. [http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63184-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63184-8).

- [13] PF. Xing, J. Guo, Y.X. Huang; F. Li, G.F. Tu, (2013, Octobre). Rapid recovery of polycrystalline silicon from kerf loss slurry using double-layer organic solvent sedimentation method. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials* - October 2013, Volume 20, Issue 10, pp 947–952.
- [14] M. Hecini, 2016. Recovery of cutting fluids used in polycrystalline silicon ingot slicing. *Journal of Crystal Growth* 453 (2016) 143.
- [15] H.C. Li, W.S. Chen, 2017. Recovery of silicon carbide from waste silicon slurry by using flotation. *Energy procedia* 136 (2017) 53 -59.
- [16] H.J. Möller, 2004. Basic mechanisms and models of multi-wire sawing. *Adv. Eng.Mater.* 6, 501–513. <http://dx.doi.org/10.1002/adem.200400578>.
- [17] Y. Zhang, Y. Hu, H. Zeng, L. Zhong, K. Liu, H. Cao, W. Li, H Yan,(2016, Octobre). Silicon carbide recovered from photovoltaic industry waste as photocatalysts for hydrogen production. *Journal of Hazardous Materials* <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.01.023Y>.
- [18] Q. Bao, Y.H. Huang, C.K. Lan, B.H. Chen, J.G. Duh, (2016, Octobre). Scalable Upcycling Silicon from Waste Slicing Sludge for High-performance Lithium-ion Battery Anodes. <http://dx.doi.org/10.2016/J.electacta.2015.04.155>.
- [19] Y.L. Lee, T. J. Soon, J. P Sang, (2014,Octobre). Study on Manufacturing of Recycled SiC Powder from Solar Wafering Sludge and Its Application, *International journal of precision engineering and manufacturing-green technology* Vol. 1, No. 4, pp. 299-304 OCTOBER 2014 / 299. ,DOI: 10.1007/s40684-014-0036-x
- [20] S. Liu, K. Huang, H. Zhu ,(2013, Juin).Recovery of silicon powder from silicon wire sawing slurries by tuning the particle surface potential combined with centrifugation. *Sep.Purif.Technol.* 118,448–454. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2013.07.011>
- [21] Hagop Demirdjian- ENS-DGESCO Culture Sciences-Chimie.
- [22] M. Ç. Alanyah, (2006, mars 20). Application of magnetic separation to steelmaking slags for reclamation. *Waste Management*, 26, 1133-1139.
- [23] V.C. Ozalp, G. Bayramoglu, (2014, octobre 16). Pathogen detection in complex samples by quartz crystal microbalance sensor coupled to aptamer functionalized core-shell type magnetic separation. *Analytica Chimica Acta*, 853, 533-540.
- [24] A. Buck, L. R. Moore, (2014, septembre 10). Magnetic separation of algae genetically modified for increased intracellular iron uptake. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 380, 201-204.
- [25] G. Gillet, (2003, juin 10). Séparation magnétique: Théorie et modélisation. Consulté le 26 mars 2015, sur *Techniques de l'ingénieur*. <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-tri-et-traitement-des-liquides-et-des-solides-42446210/separation-magnetique-j3220/>

ANNEXES

ANNEXE I

PREPARATION DES SOLUTIONS

1. Préparation de la solution d'acide nitrique à 30% en masse

- 1L de solution de HNO₃ 30 % en masse possède une densité de = 1,18 (Tableau 1).
On aura donc 300g de HNO₃ pur par Kg ou 300 g pour (1000 : 1,18) = 847.46 ml de solution.
- 1L de solution correspond à (300 : 847.46) x 1000 = 353.99 g de HNO₃ pur ou 5.619 mol/L.
- On dispose d'acide nitrique à 68% en masse de densité = 1,405.
- Il faut donc (353.99 : 68) x 100 = 520.57g d'HNO₃ ou (520.57 : 1.405) ml donc 370.5ml.
- Procédé pour la solution : Dans un ballon jaugé de 1L, placer 370.5 ml de solution HNO₃ 68% et compléter au trait avec de l'eau froide agiter. Attendre que la température interne atteigne la température ambiante puis et ajuster au trait.

Tableau1 : Propriétés physico-chimiques de HNO₃ - H₂O à 20 °C et 1,013 bar

w % HNO ₃	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Densité « d »	1.00	1.05	1.12	1.18	1.25	1.31	1.37	1.42	1.46	1.48	1.513
Viscosité (mPa·s)	1.00	1.04	1.14	1.32	1.55	1.82	2.02	2.02	1.84	1.47	0.88
T _{fus} (°C)	0	-7	-17	-36	-30	-20	-22	-41	-39	-60	-42
T _{eb} (°C)	100,0	101,2	103,4	107,0	112,0	116,4	120,4	121,6	116,6	102,0	86,0
p(HNO ₃) (mbar)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	1,2	3,9	14,0	36,0	60,0
p(H ₂ O) (mbar)	23,3	22,6	20,2	17,6	14,4	10,5	6,5	3,5	1,2	0,3	0,0
Molarité (mol/l)	0	1,7	3,6	5,6	7,9	10,4	13,0	15,8	18,5	21	24,01

2. Pour la dissolution des particules de Silicium, nous avons prélevé directement les volumes D'acide Fluorhydrique « HF » et d'Eau oxygénés « H₂O₂ » souhaités. Puisque nous disposons des concentrations exigés par le protocole expérimental.

ANNEXE II

LE DIAMAGNETISME

Le diamagnétisme est une propriété générale de la matière atomique (matière constituée d'atomes), qui provoque l'apparition d'un champ magnétique faible dans le matériau, opposé à un champ magnétique appliqué. L'origine du diamagnétisme est un phénomène quantique (Quantification de Landau), pouvant être expliqué par la modification du mouvement orbital des électrons autour du noyau atomique.

Lorsqu'ils sont soumis à un *champ magnétique*, les matériaux ont la capacité de créer une très faible aimantation opposée au champ extérieur, et donc à générer un champ magnétique opposé au champ extérieur. Lorsque le champ n'est plus appliqué, l'aimantation disparaît. Le diamagnétisme est un phénomène qui apparaît dans toute la matière atomique, mais il est masqué par les effets du *paramagnétisme* ou du *ferromagnétisme* lorsque ceux-ci coexistent avec lui dans le matériau.

La **susceptibilité magnétique** des matériaux diamagnétiques est très faible et négative, autour de -10^{-5} ou -10^{-6} . Le champ magnétique induit par ce phénomène est donc très faible.

La susceptibilité d'un matériau diamagnétique reste constante quand la température varie. C'est une différence majeure avec les matériaux paramagnétiques, qui ont une susceptibilité positive, plus importante et qui diminue lorsque la température augmente.

Tableau 1 : Susceptibilité X des matériaux diamagnétiques typiques (20° C)

Matériau	Susceptibilité X des matériaux diamagnétiques typiques (20° C)
Bismuth	16.6×10^{-5}
Carbone (diamant)	-2.1×10^{-5}
Carbone (graphite)	-1.6×10^{-5}
Cuivre	-1.0×10^{-5}
Plomb	-1.8×10^{-5}
Mercure	-2.9×10^{-5}
Argent	-2.6×10^{-5}
Eau	-0.91×10^{-5}
Supraconducteur	-1

Michel Héritier, EDP Sciences 2013, Physique de la matière condensée « des atomes froids aux supraconducteurs à haute température critique.

ANNEXE III

FICHES REFERENCES DES PHASES

- 1. FICHE REFERENCE « SiC »***
- 2. FICHE REFERENCE « SiO₂»***
- 3. FICHE REFERENCE « Si»***
- 4. FICHE REFERENCE « Fe »***

Name and formula

Reference code: 01-072-0018

Mineral name: Moissanite *6H*
Compound name: Silicon Carbide
ICSD name: Silicon Carbide

Empirical formula: CSi
Chemical formula: SiC

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
Space group: P63mc
Space group number: 186

a (Å): 3,0807
b (Å): 3,0807
c (Å): 15,1174
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 120,0000

Calculated density (g/cm³): 3,21
Measured density (g/cm³): 3,22
Volume of cell (10⁶ pm³): 124,25
Z: 6,00

RIR: 1,41

Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
ICSD Pattern
Inorganic
Mineral

Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 015325
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
ICSD Collection Code: 015325
Additional Patterns: See PDF 00-029-1131
Calculated Pattern Original Remarks: Coordinates from Fourier methods, by LQ slightly different
Test from ICSD: Calc. density unusual but tolerable. Refinement of the crystal structure of Si C type 6H
Calculated Pattern Original Remarks: R=0.021

Name and formula

Reference code: 98-006-7126

Mineral name: Quartz low
Compound name: Quartz low
Common name: Quartz low

Chemical formula: O_2Si_1

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
Space group: P 31 2 1
Space group number: 152

a (Å): 4,5350
b (Å): 4,5350
c (Å): 5,1700
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 120,0000

Calculated density (g/cm³): 3,25
Volume of cell (10⁶ pm³): 92,08
Z: 3,00

RIR: 2,57

Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic
User Mineral

Quality: User From Structure (=)

Comments

Creation Date: 27/12/1990
Modification Date: 19/01/1999
Original ICSD space group: P3121. Isotropic temperature factors obtained from room pressure refinement. Refinement was constrained to have a twin fraction of .035+3.. X-ray diffraction from single crystal

Structure type: Quartz,low. Temperature factors available
Pressure in MPa: 12500

The structure has been assigned a PDF number (calculated powder diffraction data): 01-079-1915

Compound with mineral name: Quartz low
Structure type: Quartz,low
Recording date: 12/27/1990
Modification date: 1/19/1999
ANX formula: AX2

Name and formula

Reference code: 98-005-3783

Mineral name: Silicon
Compound name: Silicon
Common name: Silicon

Chemical formula: Si₁

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: F d -3 m
Space group number: 227

a (Å): 5,4320
b (Å): 5,4320
c (Å): 5,4320
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 2,33
Measured density (g/cm³): 2,33
Volume of cell (10⁶ pm³): 160,28
Z: 8,00

RIR: 4,78

Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic
User Mineral

Quality: User From Structure (=)

Comments

Creation Date: 01/04/2003
Modification Date: 01/04/2006
Original ICSD space group: FD3-MS. M.p. 1683 K
Cell from 2nd reference: 5.411. At least one temperature factor missing in the paper.. No R value given in the paper.. X-ray diffraction from single crystal
Structure type: C(cF8). Standard deviation missing in cell constants
The structure has been assigned a PDF number (experimental powder diffraction data): 27-1402
The structure has been assigned a PDF number (calculated powder diffraction data): 01-071-4631
Compound with mineral name: Silicon
Structure type: C(cF8)
Recording date: 4/1/2003
Modification date: 4/1/2006

Name and formula

Reference code: 96-901-4286

Mineral name: Iron
Compound name: Iron
Common name: Iron

Chemical formula: Fe_{4.00}

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: F m -3 m
Space group number: 225

a (Å): 3,5140
b (Å): 3,5140
c (Å): 3,5140
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 8,55
Volume of cell (10⁶ pm³): 43,39

RIR: 8,54

Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic
User Metallic
User Mineral

Quality: User From Structure (=)

Comments

Creation Date: 15/06/2016 20:22:55
Modification Date: 15/06/2016 20:22:55
Publication title: Isothermal compression of face-centered cubic iron Note: gamma iron, Sample M605, P = 18.69 GPa, T = 1273 K

COD database code: 9014285

References

Structure: Nishihara, Y., Nakajima, Y., Akashi, A., Tsujino, N., Takahashi, E., Funakoshi, K., Higo, Y., *American Mineralogist*, **97**, 1417 - 1420, (2012)

ANNEXE IV

FICHE TECHNIQUE

SiC

Carbure de silicium noir et vert

Fiche technique



Description

Le carbure de silicium est obtenu par réaction chimique d'un mélange de sable silicieux (SiO_2) et de coke (c) dans un four à résistance électrique dont la température est supérieure à 2 000°C.

Il est à noter que le carbure de silicium vert, obtenu au cœur du noyau de la fusion, a une pureté supérieure à celle du carbure de silicium noir.

Caractéristiques spécifiques

- Insolubilité dans l'eau, les acides et les lessives.
- Haute résistance, jusqu'à 1200°C, aux variations de température.
- Bonne conductibilité thermique.
- Haute résistance à l'oxydation.
- Bonne résistance aux acides (commence simplement à être attaqué par le chlore à 800°C).

Analyse Chimique Type

	NOIR	VERT
SiC	99,4 %	99,7 %
SiO ₂	0,20 %	0,15 %
Al ₂ O ₃	0,05 %	0,02 %
SI LIBRE	0,02 %	0,02 %
C LIBRE	0,15 %	0,15 %

Utilisations

Principalement utilisé pour la fabrication d'abrasifs agglomérés, de préférence à liant vitrifié, mais également à liant résinoïde ou magnésien.

- Carbure de Silicium Noir:

Sa dureté très élevée, jointe à sa ténacité, le rend particulièrement adapté au travail des fontes, des métaux non-ferreux, des matériaux céramiques, des verres, du marbre, du granit et de la pierre.

- Carbure de Silicium Vert:

Sa friabilité, jointe à une dureté très élevée, le rend

particulièrement apte à la coupe franche et sans échauffement des matériaux céramiques, la pierre, les verres ou les matériaux à faible résistance à la traction, le cuir, les matières plastiques.

- **Les carbures de silicium noir et vert** sont également utilisés en abrasifs à grains libres, dans les traitements de surface de ces mêmes matériaux, soit par projection à l'air comprimé, soit comme agents de rodage-polissage, soit comme agents de coupe par entraînement au fil torsadé.

Caractéristiques physiques

- Couleur : Noir, vert.
- Structure : Variété alpha-système hexagonal.
- Forme : Massive aux arêtes nettes.
- Dureté selon la méthode de Knoop : 25000 N/mm²
- Densité : 3,21 g/cm³
- Point de fusion :. infusible - décomposition à partir de 2400°C

Densités apparentes et granulométrie

Densités apparentes

Sur produit non tassé. Exprimées en g/cm³ et déterminées selon la méthode Américaine ASTM n° E 153-59 T.

Granulométrie

- Macrograins de F8 à F220

Mesure de la dimension des particules par tamisage à l'aide de la machine à tamiser pour essais Rotap selon la norme industrielle Allemande DIN

69 101. Les tolérances dimensionnelles des grains sont conformes à la norme Européenne FEPA n°42F-1984 et à la norme Américaine ANSI B74 . 12 1976.

- Micrograins de F240 à F1200
- Mesure de la dimension des particules au moyen de l'analyse par sédimentation selon la norme industrielle Allemande DIN 69 101.

GRAINS	DENSITES APPARENTES	Granulométrie (en microns μ)	GRAINS	DENSITES APPARENTES	Granulométrie (en microns μ)
F 12	1,36 - 1,46	2000 - 1400 μ	F 120	1,39 - 1,49	125 - 90 μ
F 14	1,39 - 1,49	1700 - 1180 μ	F 150	1,34 - 1,44	106 - 63 μ
F 16	1,41 - 1,51	1400 - 1000 μ	F 180	1,31 - 1,41	90 - 53 μ
F 20	1,42 - 1,52	1180 - 850 μ	F 220	1,26 - 1,36	75 - 45 μ
F 24	1,43 - 1,53	850 - 600 μ	F 240	1,25 - 1,35	42,5 - 46,5 μ
F 30	1,44 - 1,54	710 - 500 μ	F 280	1,22 - 1,32	35,0 - 38,0 μ
F 36	1,45 - 1,55	600 - 425 μ	F 320	1,13 - 1,27	27,7 - 30,7 μ
F 46	1,45 - 1,55	425 - 300 μ	F 360	1,07 - 1,21	21,3 - 24,3 μ
F 54	1,45 - 1,55	355 - 250 μ	F 400	0,99 - 1,15	16,3 - 18,3 μ
F 60	1,45 - 1,55	300 - 212 μ	F 500	0,96 - 1,12	11,8 - 13,8 μ
F 70	1,44 - 1,54	250 - 180 μ	F 600	0,88 - 1,04	8,3 - 10,3 μ
F 80	1,43 - 1,53	212 - 150 μ	F 800	0,72 - 0,88	5,5 - 7,5 μ
F 90	1,41 - 1,51	180 - 125 μ	F 1000	N.A	3,7 - 5,3 μ
F 100	1,45 - 1,55	150 - 106 μ	F 1200	N.A	2,5 - 3,5 μ

Sécurité

- Exempt de silice libre.
- Stockable indéfiniment dans un milieu sec.
- Ne provoque pas d'irritation de la peau et des yeux.
- Peut-être séparé mécaniquement pour être évacué dans des installations de vidange.