

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



Département de Maîtrise des Risques Industriels et Environnementaux

Mémoire de projet de fin d'études

pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en QHSE-GRI

Impact du procédé de sciage sur l'élaboration des cellules photovoltaïques

Réalisé par :

MENAS Thilleli et BOUGUERMOUH Dyhia

Thème proposé et dirigé par :

Mme. BOUTOUCHENT-GUERFI Nabila

Maitre de recherche A au CRTSE

Codirigé par :

M. YOUSFI Hamid

Professeur à l'ENP

M. CHERGUI Abdelmalek

Professeur à l'ENP

Présenté et soutenu publiquement le 14/10/2021 devant le jury composé de :

Président	M. BENMOKHTAR Amin	Maître de conférences B	ENP
Examineurs	Mme. HAUCHE Rosa	Maître de conférences B	ENP
	M. DJILI Atmane	Maître assistant A	ENP

ENP 2021

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



Département de Maîtrise des Risques Industriels et Environnementaux

Mémoire de projet de fin d'études

pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en QHSE-GRI

Impact du procédé de sciage sur l'élaboration des cellules photovoltaïques

Réalisé par :

MENAS Thilleli et BOUGUERMOUH Dyhia

Thème proposé et dirigé par :

Mme. BOUTOUCHENT-GUERFI Nabila

Maitre de recherche A au CRTSE

Codirigé par :

M. YOUSFI Hamid

Professeur à l'ENP

M. CHERGUI Abdelmalek

Professeur à l'ENP

Présenté et soutenu publiquement le 14/10/2021 devant le jury composé de :

Président	M. BENMOKHTAR Amin	Maître de conférences B	ENP
Examineurs	Mme. HAUCHE Rosa	Maître de conférences B	ENP
	M. DJILI Atmane	Maître assistant	ENP

ENP 2021

ملخص :

من أجل تقليل تكلفة إنتاج الخلايا الكهروضوئية مع الحفاظ على البيئة، تم إجراء دراسة للتآكل على أسلاك النشر قبل وبعد الاستخدام. أولاً، تم تمييز الأسلاك بـ EPMA لتحديد العناصر التي تتكون منها. بعد ذلك، أجريت اختبارات كهروكيميائية ثابتة (على دارة مفتوحة، منحنيات استقطاب) في وسطين (حامض ومحايد)، من أجل تحديد المحددات الكهروكيميائية للأسلاك (E_{corr} ، I_{corr})، لتقدير ومقارنة سرعة التحلل والتآكل. المقاومة قبل وبعد الاستخدام. وأخيراً، من أجل تحسين عملية النشر، طبقنا طريقة DMAIC لزيادة الإنتاجية وتقليل النفايات الخطرة.

الكلمات المفتاحية :

السيليكون، سلك المنشار، التآكل، EPMA، الاختبارات الكهروكيميائية، SWS، DWS.

Abstract :

In the interest of reducing the cost of photovoltaic production while preserving the environment, a study of corrosion on saw wires before and after use was carried out. First, the wires were characterised using EPMA to determine their constituent elements. Then, stationary electrochemical tests (dropout test, polarization curves) in two media (acid and neutral) were carried out, this in order to determine the electrochemical parameters of the wires (I_{corr} , E_{corr}), to estimate and compare their degradation rate and their corrosion resistance before and after use. And finally, in order to optimize the sawing process, we applied the DMAIC method to increase productivity and reduce hazardous waste

Keywords :

Silicon, wire sawing, corrosion, electrochemical tests, SWS, DWS, EPMA.

Résumé :

Dans l'intérêt de réduction du cout de la production photovoltaïque tout en préservant l'environnement, une étude de la corrosion sur les fils de sciage avant et après usage a été faite. D'abord, les fils sont caractérisés par l'EPMA pour déterminer les éléments qui les composent. Ensuite, des essais électrochimiques stationnaires (essai à l'abandon, courbes de polarisation) dans deux milieux (acide et neutre) ont été réalisés, afin de déterminer les paramètres électrochimiques des fils (I_{corr} , E_{corr}), estimer et comparer leur vitesse de dégradation et leur résistance à la corrosion avant et après usage.

Et finalement, dans le but d'optimiser le procédé de sciage, nous avons appliqué la méthode DMAIC pour augmenter la productivité et réduire les déchets dangereux

Mots clés :

Silicium, fil de sciage, corrosion, essais électrochimique, SWS, DWS, EPMA.

Dédicaces

A la mémoire de ma grand-mère,

A mes chers parents,

A mon frère et sa femme,

A mes sœurs,

*A notre petite Títiz qui remplit nos journées de joie
et bonheur,*

*A mes meilleures amies : Melissa, Sabrina, Rania,
Soukaina, Amel et Mina*

Je dédie ce travail

Thilleli

A mes chers parents,
mon petit frère Tayeb,
ma petite sœur Melissa,
mon grand frère Noredidine,
ma meilleure amie Djamila Zemmicha
et mon cher QW!W!Ch

je dédie ce travail.

Dyha

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre de la préparation du mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Qualité, Hygiène, Sécurité, Environnement et Gestion des Risques Industriels (QHSE-GRI).

Nous adressons nos vifs remerciements à notre promotrice Mme BOUTOUCHENT-GUERFI, chercheur au CRTSE, pour la confiance qu'elle nous a accordé en nous proposant ce thème, son accueil et son accompagnement tout le long du déroulement de notre stage.

Nous adressons nos remerciements les plus sincères à nos promoteurs académiques Mr YOUSFI et Mr CHERGUI, professeurs à l'ENP, pour leur soutien, patience, disponibilité, leur dévouement et leurs précieux conseils qui nous ont aidés à la réalisation de ce rapport.

Nous remercions les membres du jury, Mr BENMOKHTAR, maître de conférences à l'ENP, qui nous a fait l'honneur de présider ce jury, Mme HAUCHE, maître de conférences à l'ENP, Mr DJILI, maître assistant à l'ENP, qui ont bien voulu accepter d'examiner et de juger ce travail.

Nous remercions l'ensemble du personnel du CRSTE pour leur bienveillance, leurs temps et leur aide.

*Nous remercions du fond du cœur Dr N.MOUDIR, Melle Z.BOUKHEMIKHEM ainsi que chaque membre de l'équipe **AD-HOC 1** (ENMAP) du CRTSE pour leur aide, leur formation et leur soutien. Également, nos sincères remerciements vont à Mr A.KHALFANE chercheur au CRTSE d'avoir réalisé l'analyse morphologique.*

Un remerciement particulier à Mr BOURDJOUL pour son énergie positive, ses encouragements et pour son soutien à notre égard.

Nous exprimons notre reconnaissance envers Mr BENKOUSSAS, ancien chef de département MRIE, pour ses efforts et son écoute tout au long de notre formation.

Notre gratitude va également pour tous les enseignants du département MRIE qui ont contribué à notre formation et à notre suivi durant notre passage à l'école.

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours soutenues et encouragées au cours de la réalisation de ce mémoire.

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale14

Chapitre 1 : Production photovoltaïque.....16

1.1	Introduction.....	17
1.2	Propriétés générales du silicium	17
1.3	Production industrielle du silicium.....	18
1.4	Cristallisation du silicium.....	19
1.5	Production de plaquettes.....	20
1.6	Fabrication des cellules et assemblage du module.....	21

Chapitre 2 : Généralités sur la corrosion..... 24

2.1	Introduction.....	25
2.2	Définition de la corrosion	25
2.3	Impact économique de la corrosion.....	25
2.4	Classe de la corrosion	26
2.4.1	Corrosion chimique	26
2.4.2	Corrosion bactérienne.....	26
2.4.3	Corrosion électrochimique.....	26
2.5	Les facteurs influençant la corrosion	26
2.6	Aspect morphologique de la corrosion	27
2.6.1	La corrosion généralisée.....	27
2.6.2	La corrosion localisée	28
2.7	La thermodynamique électrochimique	30
2.7.1	Le système électrode.....	31
2.7.2	Le potentiel d'une électrode	31
2.8	La cinétique électrochimique	33
2.9	Conclusion	39

Chapitre 3 : Description du procédé de sciage 40

3.1	Introduction.....	41
3.2	Présentation du CRTSE	41
3.3	Description du procédé de sciage	41
3.3.1	Principe du sciage	41

3.3.2	Paramètres du procédé de sciage	44
3.4	Effet du procédé de sciage	45
3.4.1	Calcul de la perte de matière première.....	45
3.4.2	Les déchets générés par le procédé de sciage	46
3.5	Conclusion	48
Chapitre 4 : Matériel et méthodes		49
4.1	Introduction.....	50
4.2	Essai par microsonde électronique	50
4.2.1	Principe de fonctionnement.....	50
4.2.2	Procédure expérimentale.....	51
4.3	Essais électrochimiques.....	54
4.3.1	Procédure expérimentale.....	54
4.4	Conclusion	57
Chapitre 5 : Caractérisation des fils de sciage et étude de corrosion.....		58
5.1	Introduction.....	59
5.2	Essais par microsonde électronique.....	59
5.2.1	Fil diamanté	59
5.2.2	Fil an acier.....	62
5.3	Essais électrochimique de corrosion	70
5.3.1	Potentiel à circuit ouvert.....	70
5.3.2	Courbes de polarisation	71
5.3.3	Vitesse de corrosion	76
5.4	Conclusion :	77
Chapitre 6 : Optimisation du procédé de sciage par application de la méthode DMAIC		79
6.1	Introduction.....	80
6.2	Présentation de la démarche DMAIC	80
6.2.1	Définition de la démarche	80
6.2.2	Phases DMAIC.....	80
6.3	Déploiement de la démarche	81
6.3.1	Phase D : Définir	81
6.3.2	Phase M : Mesurer	82
6.3.3	Phase A : Analyser	83
6.3.4	Phase I : Améliorer (Improve).....	85
6.3.5	Phase C : Contrôler	86

6.4 Conclusion	88
Conclusion Générale.....	90
Références bibliographiques.....	92

Liste des figures

Figure 1.1 : Structure cristalline du silicium	17
Figure 1.2 : Procédé Czochlarski	19
Figure 1.3 : Procédé pour la solidification unidirectionnelle du silicium multicristallin	20
Figure 1.4 : Procédé de sciage annulaire	21
Figure 1.5 : Cellule photovoltaïque (CRTSE, 2021).....	22
Figure 1.6 : Représentation schématique d'une vue en coupe d'un module au silicium cristallin	23
Figure 2.1 : Exemple corrosion par piqûres de l'aluminium	28
Figure 2.2 : Mécanisme de la corrosion au niveau des joints de grains.....	29
Figure 2.3 : Corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc)	29
Figure 2.4 : Mécanisme de la corrosion-érosion	30
Figure 2.5 : Schéma d'un système électrode	31
Figure 2.6 : Représentation schématique d'une courbe de densité de Courant – Potentiel et des droites de TAFEL	35
Figure 2.7 : Allure de la variation de la densité de courant en fonction du potentiel	36
Figure 2.8 : Courbe de polarisation	38
Figure 3.1 : Scie à fil diamanté (CRTSE, 2021)	42
Figure 3.2 : Schéma du principe d'une scie à fil en acier	43
Figure 3.3 : Représentation schématique des mécanismes de découpage (a) MWSS et (b) DWS	44
Figure 4.1 : EPMA Jeol JXA 8230	51
Figure 4.2 : Etape de préparation des échantillons des fils de sciage	52
Figure 4.3 : Etape d'introduction de l'échantillon dans l'appareil EPMA	53
Figure 4.4 : Cellule électrochimique utilisée pour les essais	55
Figure 4.5 : Dispositif expérimentale de l'étude du phénomène de corrosion	56
Figure 4.6 : Schéma du branchement élaboré pour les tests électrochimiques	56
Figure 5.1 : Section analysé de l'échantillon de fil diamanté	59
Figure 5.2 : Analyse semi-quantitative de l'échantillon du fil diamanté.....	60
Figure 5.3 : Images microscopiques du fil diamanté	61
Figure 5.4 : Section analysée de l'échantillon du fil en acier (stock)	62
Figure 5.5 : Analyse semi-quantitative de l'échantillon n°01.....	64
Figure 5.6 : Images microscopiques du fil en acier.....	65
Figure 5.7 : Section analysée sur le fil en acier usé	67
Figure 5.8 : Analyse semi quantitative du fil en acier usé	68
Figure 5.9 : Images microscopique du fil en acier usé à différents grossissements.....	69
Figure 5.10 : Courbe de TAFEL $E=\log(I)$ du fil en acier non usé (rouge) et usé (noir) dans un milieu acide de HCl.....	72
Figure 5.11 : Courbe de TAFEL $E=\log(I)$ du fil en acier non usé (noir) et usé (rouge) dans un milieu neutre de NaCl	73
Figure 5.12 : courbe de TAFEL $E=\log(I)$ du fil diamantés non usé (noir) et usé (rouge) dans un milieu acide en HCl.....	74

Figure 5.13 : Courbe de TAFEL $E=\log(I)$ du fil diamanté non utilisé (rouge) et utilisé (noir) dans un milieu neutre en NaCl	75
Figure 6.1 : Images MEB de la surface de la plaquette mc-Si sciée au slurry (a) et de sa correspondance topographique par microscopie confocale (b)	83
Figure 6.2 : Diagramme Ishikawa	85
Figure 6.3 : Images MEB d'une plaquette sciée au DWS (a) et sa correspondance topographique par microscope confocale (b)	87

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Propriétés physico-chimiques du Silicium.....	18
Tableau 2.1 : Les facteurs importants de la corrosion.....	27
Tableau 3.1 : Paramètre du procédé de sciage	44
Tableau 3.2 : Perte de matière première.....	46
Tableau 4.1 : Type d'échantillon utilisé pour les essais electrochimiques	54
Tableau 5.1 : La composition chimique du fil diamanté.....	59
Tableau 5.2 : Composition chimique de l'échantillon n°01 du fil en acier	63
Tableau 5.3 : Composition chimique du fil en acier usé.....	67
Tableau 5.4 : Potentiel de corrosion des fils de sciage.....	70
Tableau 5.5 : Paramètres électrochimiques des fils en acier dans le milieu HCl.....	72
Tableau 5.6 : Les paramètres électrochimiques des fils en acier dans un milieu NaCl	73
Tableau 5.7 : Paramètres électrochimiques des fils diamantés	75
Tableau 5.8 : Les paramètres électrochimiques des fils diamantés.....	75
Tableau 5.9 : Paramètres électrochimiques des fils en Acier.....	76
Tableau 5.10 : Relation entre la résistance de polarisation R_p et la vitesse de corrosion.....	77
Tableau 6.1 : Résultats du sciage MWSS	82
Tableau 6.2 : Résultats du procédé DWS.....	87
Tableau 6.3 : Différences entre le sciage DWS et MWSS.....	88

Liste des abréviations

c-Si	Silicium monocristallin
DSS	Directional Solidification System
DWS	Diamond Wire Sawing
mc-Si	Silicium multicristallin
MEB	Microscope Electronique à balayage
MG-Si	Silicium métallurgique
MWSS	Multi-Wire Slurry Sawing
SG-Si	Silicium Grade Solaire
EPMA	Electron Probe Micro Analysis
EVA	Ethylène-vinyl-acétate
PEG	Polyéthylène glycol

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les sources d'énergies renouvelables sous leurs multiples formes (hydroélectrique, solaire photovoltaïque, biomasse, géothermie profonde...) constituent des ressources considérées comme inépuisables relativement aux sources fossiles comme le pétrole, le charbon et le gaz naturel. Le développement de leur usage est en plein essor à l'échelle mondiale. Ainsi, la conversion photovoltaïque (PV) du rayonnement solaire en électricité connaît une croissance exponentielle, la croissance continue du marché mondial du photovoltaïque a permis d'atteindre effectivement en 2016 la barre des 300 GW de puissance cumulée installée [1].

Une cellule solaire photovoltaïque peut être élaborée selon une multitude de technologies faisant appel à différents matériaux semi-conducteurs, aptes à produire un courant électrique sous l'effet des photons du rayonnement solaire par effet photoélectrique. Une partie de ces technologies est basée sur l'utilisation du silicium à l'état cristallin, plus de 95 % des cellules photovoltaïques utilisent des plaquettes de silicium comme substrats de base. Ces plaquettes sont obtenues par sciage au fil. Pendant cette étape de sciage, près de 40 % du silicium de haute pureté est jeté en tant que déchets de boue et plusieurs kilomètres de fil de sciage usé et corrodé sont générés.

A cet égard, l'étape de sciage du lingot est le procédé le plus important dans la fabrication et le coût de cette étape détermine le coût de la production photovoltaïque. La plaquette partage plus de 65 % du coût des cellules solaires et son rejet pose un réel problème environnemental. [2]

La réduction des coûts de production est donc de plus en plus nécessaires.

Les efforts mis en place par le centre de recherche (CRTSE) visant à récupérer les boues sont immenses, notamment les travaux de Mme GUERFI [3], mais le problème persiste. En revanche, aucune étude n'a été faite pour atténuer la corrosion des fils de sciage et augmenter leur durée de vie, ce qui représente un énorme problème pour le CRTSE. Pour la découpe d'un lingot, ce dernier génère 2,5 Km de fil diamanté usé, 280 Km de fil métallique usé et plus de 50 % de perte de silicium de haute pureté.

Pour cela, cette étude sur les fils est un travail conjoint du laboratoire de QHSE-GRI de l'École Nationale Polytechnique (ENP) et du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Énergétique (CRTSE) pour étudier le comportement en corrosion des fils dans un milieu neutre se rapprochant du milieu réel de la découpe à fil abrasif fixe et dans un milieu acide agressif.

Afin de concrétiser notre travail, nous avons réalisé une caractérisation de 04 échantillons de fils de composition inconnue au départ par la microsonde électronique (EPMA) au niveau du CRTSE. Après avoir pris connaissance de la composition des fils nous avons procédé au suivi de leur comportement en corrosion dans des électrolytes au niveau du laboratoire de QHSE-GRI à l'école nationale polytechnique en effectuant deux tests électrochimiques. Le premier est le suivi du potentiel libre de corrosion (OCP) afin de déterminer le potentiel de corrosion E_{corr} et comparer la réactivité des fils à la corrosion. Le second est le test de polarisation potentiocinétique TAFEL qui nous permettra de déterminer les paramètres électrochimiques et de comparer la résistance et la vitesse de corrosion de ces fils. En dernier lieu, afin d'améliorer le procédé de sciage et d'apporter une solution à la problématique, nous avons utilisé la méthode DMAIC.

Nous avons structuré notre mémoire en cinq chapitres de la façon suivante :

Les deux premiers chapitres représentent une partie théorique sur la thématique, le premier est une étude bibliographique sur la production photovoltaïque de l'extraction de la matière première qui est la silice jusqu'à l'obtention d'un panneau solaire et une autre partie que les propriétés du silicium. La deuxième comporte des notions générales sur la corrosion.

Le troisième chapitre décrit en détail les procédés de sciage du lingot et des briquettes du CRTSE, les déchets générés par ce dernier et le calcul des pertes de silicium.

Le quatrième chapitre concerne les techniques et procédures expérimentales utilisées au CRTSE pour la caractérisation des fils de sciage et le suivi de la corrosion au laboratoire QHSE de l'ENP.

Le cinquième chapitre présente les différents résultats et discussions de la caractérisation par la microsonde électronique et des essais électrochimiques sur les fils.

Le sixième chapitre présente l'application de la méthode DMAIC structurant la problématique, ses causes et la solution apportée.

A la fin, une conclusion générale.

Chapitre 1 : Production photovoltaïque

1.1 Introduction

L'énergie solaire photovoltaïque provient de la transformation directe des rayons solaires en énergie électrique. Cette conversion d'énergie s'effectue par le biais d'une cellule basée sur un phénomène physique appelé effet photovoltaïque qui consiste à produire un courant électrique lorsque la surface de cette cellule est exposée à la lumière.

Le constituant essentiel d'une cellule photovoltaïque responsable de l'effet photovoltaïque est un semi-conducteur. Le semi-conducteur le plus utilisé est le silicium, en particulier le silicium cristallin (c-Si) dont il occupe 90% du marché de production des panneaux solaires [4].

Dans ce chapitre, nous allons donner une description générale des étapes de la production des panneaux photovoltaïques à base de silicium cristallin.

1.2 Propriétés générales du silicium

Le silicium est un semi-conducteur qui appartient au groupe IV du tableau périodique. C'est un élément de la série chimique des métalloïdes, du groupe des cristallogènes dans le tableau périodique [5].

Le silicium offre de nombreux avantages parmi lesquels nous pouvons citer son abondance, sa non toxicité, mais surtout ses propriétés semiconductrices. Le caractère localisé des liaisons covalentes fait que le Si peut être isolant, il est bien connu également comme conducteur.

La matière condensée peut prendre deux états solides différents, suivant les conditions dans lesquelles elle s'est formée : un état dit amorphe dans lequel la disposition des atomes est aléatoire, et un autre dit cristallisé, caractérisé par un arrangement périodique des atomes.

Le réseau cristallin du silicium est celui du diamant (figure 1.1). Dans le cristal les atomes de silicium occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées. La maille élémentaire est constituée de deux cubes à faces centrées, décalés l'un de l'autre du 1/4 de la diagonale.

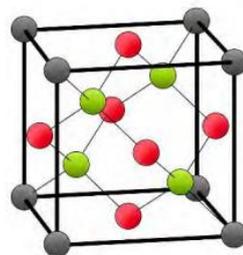


Figure 1.1 : Structure cristalline du silicium [6]

Les propriétés physico-chimiques du Silicium sont citées dans le tableau (1.1) :

Tableau 1.1 : Propriétés physico-chimiques du Silicium

Masse volumique	Masse molaire	Densité	Température	
			Fusion	Ebullition
2330 kg/m ³	28,08 g/mol	2,328 g/cm ³	1414 °C	2223 °C
Pression de vapeur	Chaleur massique	Conductivité thermique (à 300 K)	Gap (à 300 K)	Indice de réfraction
4,77 Pa	700 j/Kg.K	140 W/m.K	1,12 eV	3,42

1.3 Production industrielle du silicium

1.3.1 Extraction du silicium métallurgique

L'extraction de silicium est effectuée par carboréduction de la silice (SiO₂) dans un four à arc électriques. Ce procédé consiste à porter à haute température (3000°C) un mélange de silice et d'espèces carbonées (coke). Une grande quantité d'énergie électrique brise la liaison silicium-oxygène dans le dioxyde de silicium (SiO₂) par une réaction endothermique avec le carbone selon la réaction (1) [7] :



Le Si fondu avec les impuretés est retiré du fond du four tandis que le CO et les particules fines de SiO₂ s'échappent avec le flux de gaz. Le silicium obtenu est de grade métallurgique (MG-Si) avec une pureté de 98-99%. Ce silicium obtenu n'est pas suffisamment pur pour les applications photovoltaïques, il doit être purifié pour atteindre une pureté de 99,9999%.

1.3.2 Purification du silicium

Différentes méthodes ont été développées pour purifier le silicium métallurgique. Les plus utilisées sont :

a) Par voie chimique

Le silicium de qualité métallurgique est chloré sans utiliser de catalyseur pour former du trichlorosilane à : 300°C et 1 bar, selon la réaction (2) :



Le trichorosilane est soumis à une purification par distillation fractionnée. Le SiHCl_3 de haute pureté est ensuite vaporisé, dilué avec de l'hydrogène à 1100°C et introduit dans les réacteurs de dépôt, où du silicium pur est formé par la réaction (3) [8] :



b) Par voie métallurgique

Les procédés métallurgiques consistent traditionnellement en une série de fusion et solidification successives permettant d'éliminer progressivement les impuretés [9].

1.4 Cristallisation du silicium

Après sa purification, le silicium est cristallisé par différentes techniques choisies en fonction du coût et de la qualité du matériau voulu, soit du silicium monocristallin (mc-Si) ou multicristallin (pc-Si).

- **Pour le silicium monocristallin**

La principale méthode utilisée est celle de Czochralski (Cz) qui consiste en une solidification dirigée à partir d'un germe monocristallin. Le premier morceau solidifié s'accroche au germe en reproduisant sa structure monocristalline. Il est alors tiré verticalement vers le haut avec une rotation simultanée du lingot par rapport au creuset. Le principe de fonctionnement est illustré dans la figure (1.2). Cette méthode permet d'obtenir un lingot cylindrique [7].

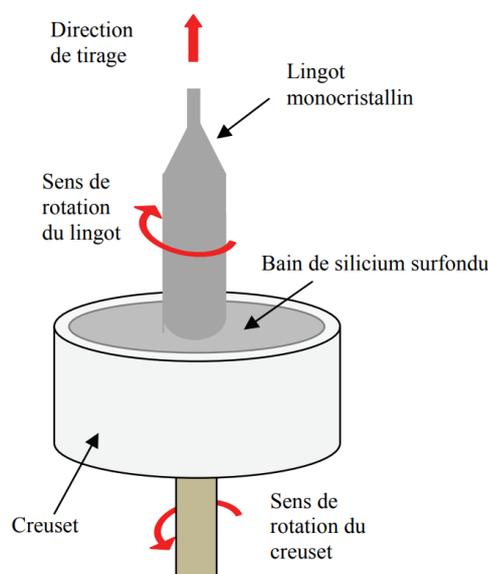


Figure 1.2 : Procédé Czochralski [10]

- **Pour le silicium multicristallin**

Le lingot est formé par solidification dirigées (DSS). La charge de silicium est mise dans un creuset en silice, de forme parallélépipédique, revêtu par une couche de nitrure de silicium Si_3N_4 , agent de démoulage pour éviter le collage de silicium liquide avec le creuset [11]. La cristallisation de silicium est constituée de trois étapes : la fusion à 1430°C , la solidification et à la fin le refroidissement. Le procédé de solidification est illustré dans la figure (1.3).

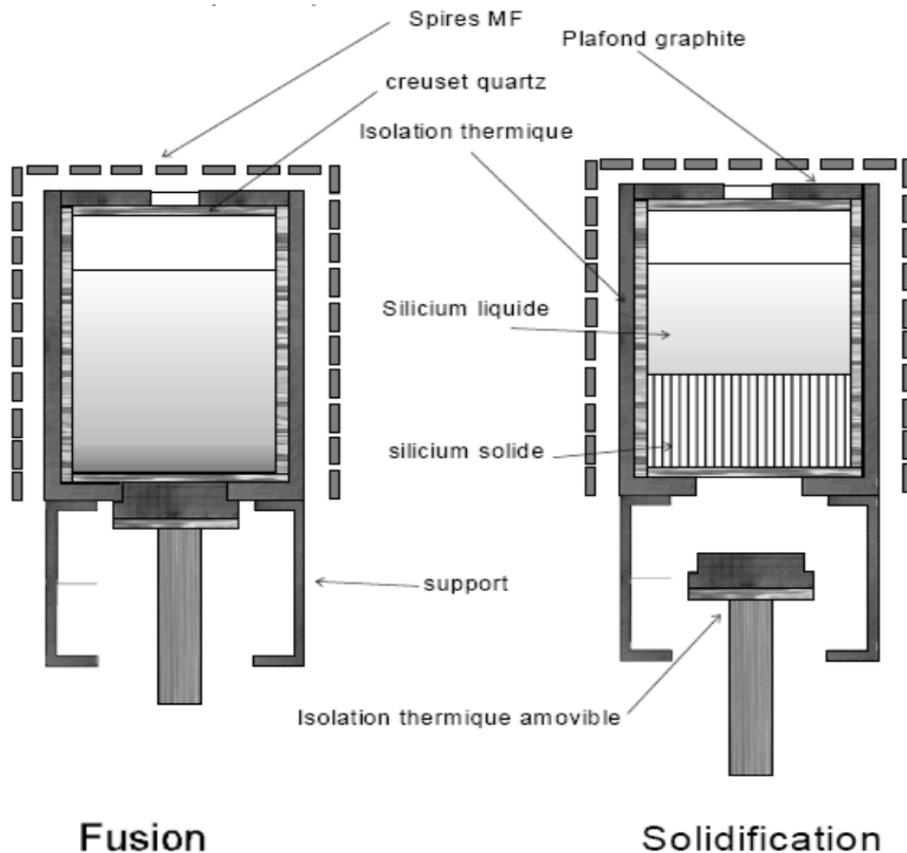


Figure 1.3 : Procédé pour la solidification unidirectionnelle du silicium multicristallin [11]

1.5 Production de plaquettes

Les extrémités des lingots obtenus sont éliminées par sciage car elles représentent un siège d'accumulation des impuretés. Les lingots sont ensuite découpés verticalement en briques de section carrée, correspondant à la surface de la cellule finale. Les briques sont sciées en fines plaquettes. Nous décrirons ci-dessous les deux principales techniques de sciages permettant d'obtenir ces plaquettes.

1.5.1 Le sciage annulaire

La technique de sciage annulaire, ou ID (Inner Diameter) pour « scie à diamètre intérieur », est la technique la plus ancienne utilisée industriellement. Son principe est représenté sur la figure 1.4. La scie est constituée d'une fine lame d'acier revêtue par un abrasif (diamant) sur le tranchant interne. Le bloc de silicium à scier est ensuite placé au centre de la lame et remonte à une faible vitesse. Les plaquettes sont sciées une à une et sont assez épaisses.

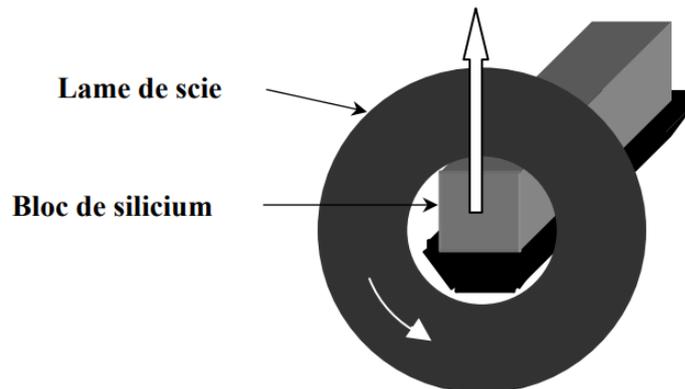


Figure 1.4 : Procédé de sciage annulaire

Compte tenu de l'épaisseur des plaquettes et de la faible cadence de production, cette technique a été abandonnée afin de s'orienter vers la technique de sciage à fil [12].

1.5.2 Le sciage à fil

Cette technique de sciage à fil a été développée par Photowatt, une technique plus prometteuse que le sciage ID, permettant d'avoir des centaines, voire des milliers de plaquettes en une seule opération [12].

Nous allons détailler le principe du sciage à fil dans la partie dédiée à la description du procédé de sciage.

1.6 Fabrication des cellules et assemblage du module

Une fois les plaquettes de silicium obtenues par sciage, celles-ci subissent plusieurs traitements chimiques pour obtenir des wafers servant de base pour les cellules photovoltaïques. Les étapes du traitement sont [7] :

1. Décapage de la surface du wafer dans un bain acide : élimination des défauts superficiels créés par le sciage,

2. Texturation de la surface du wafer par gravure sélective dans un bain alcalin : collecte améliorée des photons en réduisant la réflexion (confinement optique),
3. Dopage de la face avant de type n par diffusion thermique (800-900°C) de phosphore : création d'une jonction p-n à la base de l'effet photovoltaïque,
4. Gravure plasma avec un mélange de tétrafluorométhane et d'oxygène soumis à un champ électromagnétique à radiofréquence : retrait de la couche dopée n sur les côtés de la jonction,
5. Dépôt à base d'oxyde ou de nitrure de silicium sur la face avant : couche antireflet et passivation de la surface pour limiter la recombinaison de charges,
6. Dopage de la face arrière de type p par diffusion thermique (850°C) d'aluminium : conducteur ohmique avec l'électrode arrière,
7. Métallisation par sérigraphie d'argent (face avant) et par frittage de pâtes d'aluminium (face arrière) : amélioration du contact électrique avec les électrodes de collecte de porteurs de charge.

La figure (1.5) représente la cellule photovoltaïque élaborée au CRTSE

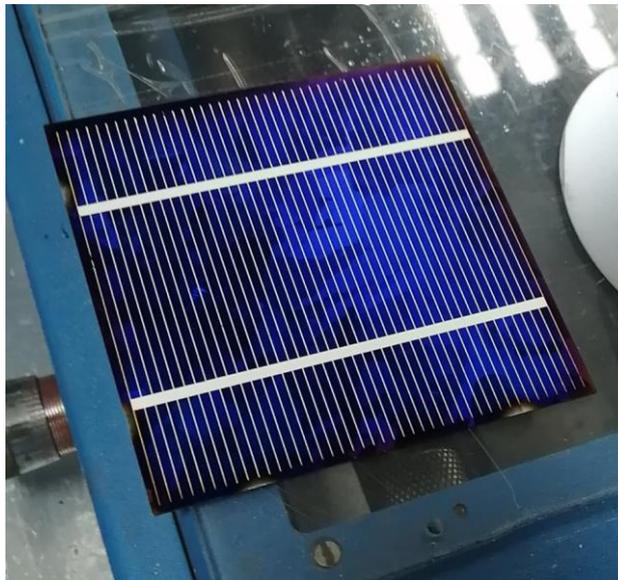


Figure 1.5 : Cellule photovoltaïque (CRTSE, 2021)

Les cellules produites sont reliées grâce à un contact à base d'étain ou d'argent le contact (-) en face avant d'une cellule au (+) de la face arrière de la cellule suivante. Une fois ces connexions faites, elles sont encapsulées dans de l'EVA (éthylène-vinyl-acétate) transparente et d'indice proche de celui du verre. Cet enrobage est pris en sandwich entre deux supports : en face avant, du verre trempé à haute transmission dans la bande de longueur d'onde de 350 à 1200 nm, en

général de 3-4 mm d'épaisseur, et, en face arrière, un film plastique, souvent une feuille de tedlar-aluminium-tedlar ou ou encore aussi du verre. La face avant doit pouvoir résister à la grêle, aux UV et à toutes les intempéries, dans le temps (25 ans). Il faut aussi protéger la face arrière, la sortie des connexions ainsi que les bords du panneau contre toutes les agressions atmosphériques, l'humidité, etc. La représentation schématique du module photovoltaïque est donnée dans la figure (1.6) [13].

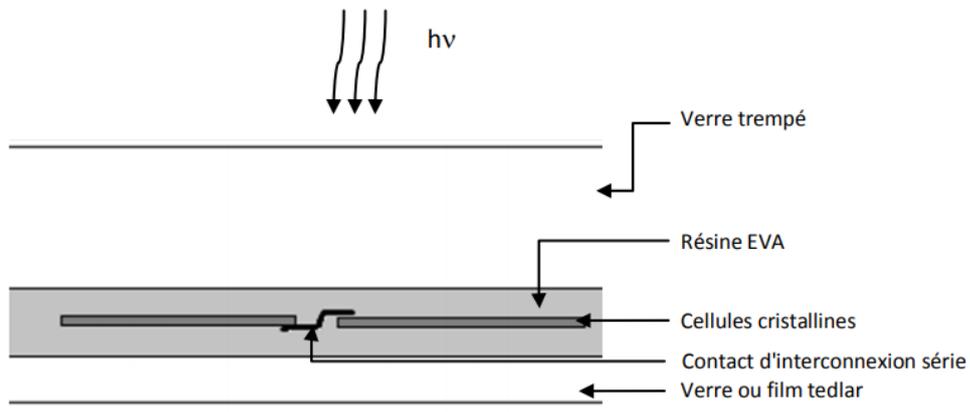


Figure 1.6 : Représentation schématique d'une vue en coupe d'un module au silicium cristallin

Chapitre 2 : Généralités sur la corrosion

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons voir des généralités sur le phénomène de corrosion en donnant sa définition, ses impacts, ses aspects morphologiques et des notions sur la cinétique électrochimique qui permettent de suivre la vitesse de corrosion.

2.2 Définition de la corrosion

Selon la norme ISO 8044 (1999) : la corrosion est une interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs [14].

La corrosion est un phénomène nuisible car il détruit le matériau et réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Mais d'un autre point de vue la corrosion est un phénomène bien venu, voir souhaité, car elle détruit et élimine un nombre d'objets abandonnées dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion (anodisation de l'aluminium, polissage électrochimique, ect ...) [15].

2.3 Impact économique de la corrosion

La corrosion présente des pertes économiques très importantes. Elle présente un coût non négligeable :

- Financièrement : elle représente 5% du PNB dans les pays industrialisés.
- Gaspillage important des ressources naturelles.
- Provoque des nuisances considérables voire des accidents mortels.

Les conséquences de la corrosion sur le plan économique et social peuvent être résumées dans les points suivants [16] :

- Pertes directes : remplacement des matériaux corrodés et des équipements dégradés,
- Pertes indirectes : couts des réparations et pertes de production (temps),
- Mesures de protection : inspections, entretiens, etc

La diversité des coûts rend toute estimation des charges économiques dues à la corrosion difficile et incertaine.

2.4 Classe de la corrosion

Selon la nature du milieu environnant avec lequel le matériau rentre en interaction, la corrosion peut être classée en trois grandes classes : chimique, bactérienne et électrochimique [15] :

2.4.1 Corrosion chimique

C'est la réaction entre le métal et une phase gazeuse ou liquide. Si cette corrosion se produit à haute température elle est alors appelée « corrosion sèche » ou corrosion à haute température. Au cours de la corrosion chimique, l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se fait en une seule action ; c'est-à-dire les atomes du métal forment directement des liaisons chimiques avec l'oxydant qui arrache les électrons de valence des atomes métalliques.

2.4.2 Corrosion bactérienne

La corrosion bactérienne, appelé aussi bio-corrosion, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement (exemple : production de H_2SO_4 par certains types de bactéries).

2.4.3 Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique, appelée aussi encore corrosion humide, est le mode de corrosion le plus important et le plus fréquent. Elle réside essentiellement dans l'oxydation du métal sous forme d'ions ou d'oxydes.

La corrosion électrochimique fait appel à la fois une réaction chimique et un transfert de charges électriques (circulation d'un courant). Cette corrosion nécessite la présence d'un agent réducteur (H_2O , O_2 , H_2 ,), sans celui-ci la corrosion du métal ne peut se produire. La corrosion électrochimique d'un matériau correspond à une réaction d'oxydo-réduction, dont :

- La réaction d'oxydation d'un métal est appelée réaction « anodique ».
- La réaction de réduction d'un agent oxydant est appelée réaction « cathodique ».

Dans la corrosion électrochimique, la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables.

2.5 Les facteurs influençant la corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent de plusieurs facteurs qui peuvent être classés en quatre groupe principaux tels que [17] :

- Facteurs définissant les modes d'attaque,
- Facteurs métallurgiques,
- Facteurs définissant les conditions d'emploi,
- Facteurs dépendant du temps.

Tous ces facteurs sont représentés sur le tableau (2.1) :

Tableau 2.1 : Les facteurs importants de la corrosion

Facteurs définissant les modes d'attaque	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
<ul style="list-style-type: none"> - Concentration du réactif. - Teneur en oxygène. - Additions d'inhibiteurs. - Température. - Pression. 	<ul style="list-style-type: none"> - Composition de l'alliage. - Procédé d'élaboration. - Impuretés. - Traitements thermiques. - Traitements mécaniques. - Additions protectrices. 	<ul style="list-style-type: none"> - Etat de surfaces. - Forme des pièces. - Sollicitations mécaniques. - Emploi d'inhibiteurs. - Procédés d'assemblage. 	<ul style="list-style-type: none"> - Vieillissement. - Tensions mécaniques. - Température. - Modification des revêtements protecteurs.

2.6 Aspect morphologique de la corrosion

La première approche de la corrosion étant généralement visuelle, la corrosion peut être divisée, d'un point de vue aspect morphologique, en deux grandes classes : corrosion généralisée et corrosion localisée appelée corrosion « zonale » [15].

2.6.1 La corrosion généralisée

La corrosion généralisée ou uniforme est une corrosion progressant approximativement à la même vitesse sur la totalité de la surface d'un métal donné en contact avec un milieu environnant corrosif. C'est la forme de corrosion la plus rapide.

2.6.2 La corrosion localisée

Ce mode de corrosion est le plus fréquent car il vise uniquement certaines zones bien distinguées du matériau. Nous distinguons plusieurs types :

a) La corrosion par piqûre

C'est une forme de corrosion qui se produit par certains anions, notamment les ions chlorures, sur les métaux dit passivables (aluminium, chrome, acier inoxydable, ect) qui sont protégés par un film d'oxyde passif. L'attaque se limite à des piqûres très localisées et pouvant progresser rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface reste indemne. Un exemple de la corrosion par piqûre est donné dans la figure (2.1).

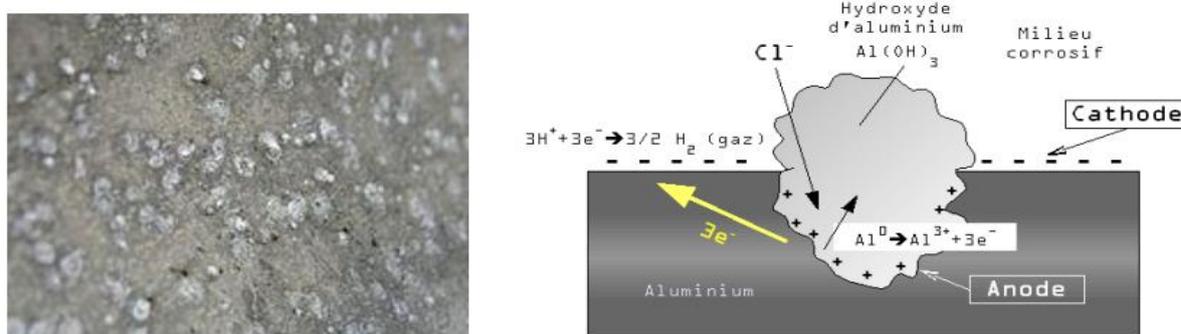


Figure 2.1 : Exemple corrosion par piqûres de l'aluminium

b) La corrosion intergranulaire

C'est une attaque sélective aux joints de grains ou à leur voisinage immédiat, alors que le reste du matériau n'est pas attaqué.

L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques. Cette forme de corrosion est due soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants ou bien à la précipitation des phases et combinaisons chimiques lors d'un traitement thermique.

La figure (2.2) représente le mécanisme de corrosion au niveau des joints de grains.

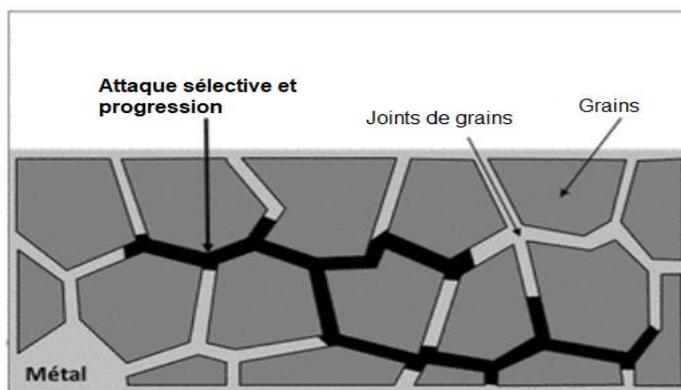


Figure 2.2 : Mécanisme de la corrosion au niveau des joints de grains

c) La corrosion sélective

Ce mode de corrosion se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage si celui-ci est homogène, ou l'une des phases si l'alliage est polyphasé, conduisant ainsi à la formation d'une structure métallique poreuse comme illustré dans la figure (2.3).

La dézincification (dissolution sélective du zinc) dans le laiton est l'exemple le plus connu.

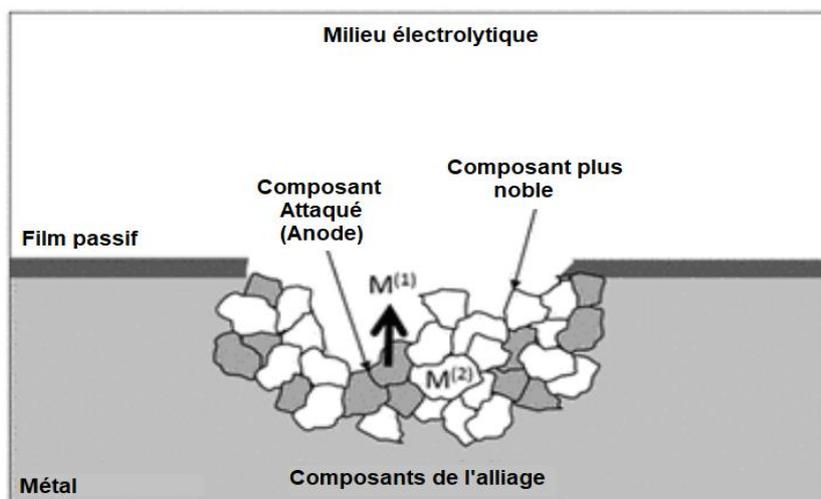


Figure 2.3 : Corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc)

d) La corrosion érosion

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a lieu, sur des métaux exposés à un écoulement rapide d'un fluide (air, eau, etc). La plupart des métaux et alliages y sont sensibles, en particulier les métaux mous (cuivre, plomb, etc) ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence d'un film superficiel (aluminium, aciers inoxydables). La figure (2.4) représente le mécanisme de cette corrosion.

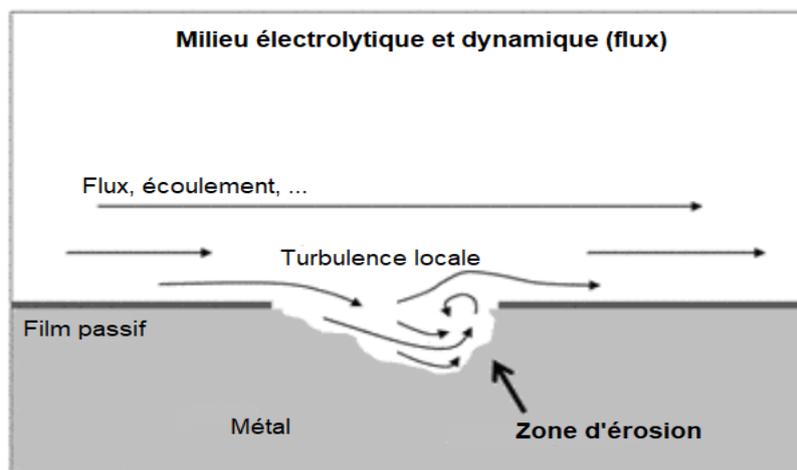


Figure 2.4 : Mécanisme de la corrosion-érosion

e) La corrosion-frottement (tribocorrosion)

La corrosion-frottement concerne les dommages provoqués par la corrosion au niveau du contact de deux surfaces métalliques en mouvement relatif l'une par rapport à l'autre. Elle se produit essentiellement lorsque l'interface est soumise à des vibrations (mouvement relatif répété de deux surfaces en contact) et à des charges de compression.

f) La corrosion sous contrainte

C'est une fissuration du métal qui résulte d'une action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. Elle se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un film corrosif.

g) Fragilisation par hydrogène

La présence d'hydrogène dans un réseau métallique génère de très fortes pressions à l'intérieur du métal pouvant aboutir à une rupture différée. Ces atomes d'hydrogène ont pour origine : l'atmosphère environnante, les procédés d'électrolyse et la corrosion électrochimique.

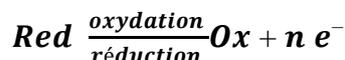
2.7 La thermodynamique électrochimique

La corrosion électrochimique (humide) est le mode de corrosion le plus fréquent. Elle est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant.



- Réaction d'oxydoréduction (Redox)

C'est une réaction entre un oxydant et un agent réducteur qui consiste en un change d'électrons cédés par le réducteur à l'oxydant.



L'oxydant et le réducteur constituent le couple « Ox/Red », toute réaction redox se compose de deux réactions partielles :

- Réaction partielle d'oxydation ou réaction anodique.
- Réaction partielle de réduction ou réaction cathodique.

2.7.1 Le système électrode

L'électrode est un système diphasé constitué par un conducteur électronique (métal, semi-conducteur, métalloïde, graphite) en contact avec un conducteur ionique comme représenté dans la figure (2.5).

Nous distinguons :

- Conducteur électronique : (isolant ionique) Laisse passer le courant sans subir de modifications chimiques, les porteurs de charges électronique sont les électrons.
- Conducteur ionique (isolant électronique) : Il est constitué par un milieu dans lequel les ions sont susceptibles de se déplacer. Il peut être solide, liquide ou gazeux.

Le mot électrolyte est aujourd'hui synonyme de milieu conducteur ionique.

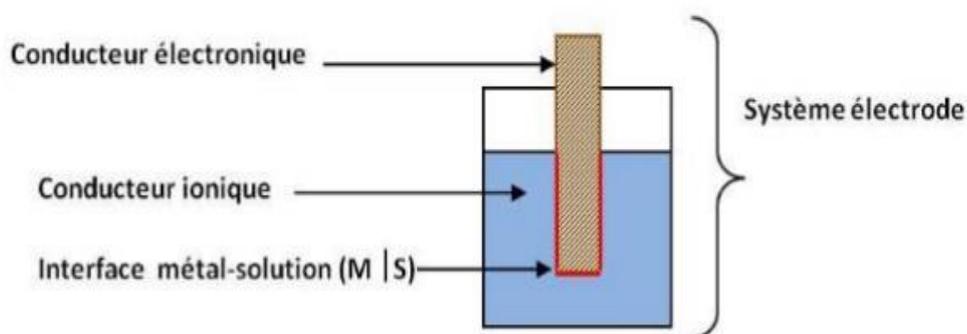


Figure 2.5 : Schéma d'un système électrode

2.7.2 Le potentiel d'une électrode

Lorsqu'un métal est plongé dans une solution d'électrolyte, il se comporte comme une électrode. Il se dissout sous forme de particules chargées positivement et reçoit en échange

autant de charges négatives qui modifient son potentiel électrique. Selon la nature de la solution, le potentiel que peut prendre le métal est de deux sortes :

- Potentiel d'équilibre
- Potentiel de corrosion

• **Le potentiel d'équilibre (potentiel réversible)**

Le potentiel d'équilibre ou le potentiel réversible est le potentiel d'un métal plongé dans une solution non corrosive contenant ses ions métalliques (solution de l'un de ses sels). Ce potentiel est une grandeur thermodynamique et il est indépendant du temps.



Sa valeur est obtenue en appliquant la loi de Nernst au système redox considéré.

$$EM = E^\circ \frac{M}{Mn^+} + \frac{RT}{nF} \ln[Mn^+] \dots\dots(2.1)$$

Avec :

- E : potentiel d'équilibre ou réversible relatif au couple *Ox/Red* en (V).
- E° : potentiel standard associé en (V).
- R : constante des gaz parfait ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
- T : température absolue (K),
- F : constante de FARADAY (96500 C mol^{-1})
- n : Valence (nombre d'électrons échangés)

Les tensions de cellule mesurées ne représentent que des différences de potentiel électrique. Il est donc utile de fixer un point de référence auquel peuvent être qui est généralement l'électrode d'hydrogène standard.

• **Le potentiel de corrosion**

C'est le potentiel que prend un métal par rapport à un électrolyte donné, il n'est pas caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales telles que la nature, la concentration et la température du réactif, mais aussi l'état de surface du métal.

La réaction électrochimique n'est plus réversible puisque la nature de l'interface métal-solution varie avec le temps, cependant le potentiel tend vers une valeur stationnaire pour une durée d'immersion du métal qui dépend de sa nature et de celle du réactif.

Il peut être déterminé expérimentalement par le tracé de la courbe $E = f(t)$ jusqu'à stabilisation, ou en traçant la courbe $I = f(E)$ ou $\log(I) = f(E)$.

2.8 La cinétique électrochimique

L'objectif de la cinétique électrochimique est de déterminer à quelle vitesse une réaction électrochimique.

2.8.1 Courbes de polarisation

Une courbe potentiodynamique décrit l'évolution de la densité de courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel. Cette courbe donne des informations sur la vitesse de la réaction électrochimique et sur les éventuelles modifications de la surface de l'électrode étudiée. Nous imposons, grâce au potentiostat, une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et nous mesurons la densité de courant résultant traversant l'électrode de travail. La courbe classiquement étudiée est le logarithme décimal de la densité de courant, $\log(I)$ en fonction du potentiel E appliqué [18].

Une courbe potentiodynamique est composée de deux branches illustré dans la figure (2.6)

- Une branche anodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions d'oxydations : $M \rightarrow Mn^+ + ne^-$ corrosion du métal par exemple.
- Une branche cathodique correspondant à la superposition des courants résultants des réactions de réduction : $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ réduction de l'oxygène dissous par exemple.

- **Surtension η : [15]**

Si le potentiel d'une électrode diffère du potentiel au repos un courant électrique traverse l'interface électrode/électrolyte.

La surtension η représente l'écart entre le potentiel d'électrode ($I \neq 0$) et le potentiel réversible ($I = 0$).

$$\eta = E(I \neq 0) - E_{rev}$$

- **Détermination du courant de corrosion par la méthode d'extrapolation des droites de TAFEL**

Les courbes de polarisation suivent la loi de **BUTLER-VOLMER** d'un processus hétérogène (cas de la corrosion). D'après la loi de FARADAY la densité de courant (i) à l'électrode et proportionnelle à la vitesse de la réaction (Equation (2.2)) [19] :

$$i = zFv \dots \dots \dots (2.2)$$

i : Densité de courant de transfert de charges $mA\ cm^{-2}$

z : Valence du métal

F : Constante de FARADAY (96500 C mol^{-1})

v : vitesse de réaction $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Si nous appliquons cette formulation à la relation traduisant la réaction d'oxydoréduction représentative de la corrosion d'un métal, nous définissons une vitesse de réaction anodique V_a et une vitesse de réaction cathodique V_c auxquelles correspondent respectivement les densités de courants I_a et I_c (à l'équilibre électrochimique nous avons en valeurs absolues $V_a = V_c$ et $I_a = I_c$).

Les vitesses de réaction sont proportionnelles aux concentrations des espèces en réaction et dépendent de la barrière d'énergie correspondant à la rupture des liaisons atomiques (enthalpie libre d'activation) en suivant la loi d'Arrhenius :

Soit pour la réaction anodique (Equation 2.3) :

$$V_a = K C e^{\frac{\Delta G_a}{RT}} \dots\dots\dots (2.3)$$

Soit pour la réaction cathodique (Equation 2.4) :

$$V_c = K' C' e^{\frac{\Delta G_c}{RT}} \dots\dots\dots (2.4)$$

Où K et K' sont des constantes, C et C' , les concentrations en espèces régissantes, ΔG^*_a et ΔG^*_c les variations d'enthalpie libre électrochimique d'activation des réactions anodique et cathodique, R la constante des gaz parfaits et T la température en ($^{\circ}\text{K}$).

La vitesse V de la réaction électrochimique est donnée par : $V = V_c - V_a$

Ou encore, en termes de densité de courant d'échange : $I = I_a - I_c$.

Après développement de la relation en introduisant la relation de NERNST on obtient la relation régissant le courant I (Equation 2.5) :

$$I = I_a - I_c = I_0 \left[\text{Exp} \left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta \right) - \text{Exp} \left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta \right) \right] \dots\dots\dots (2.5)$$

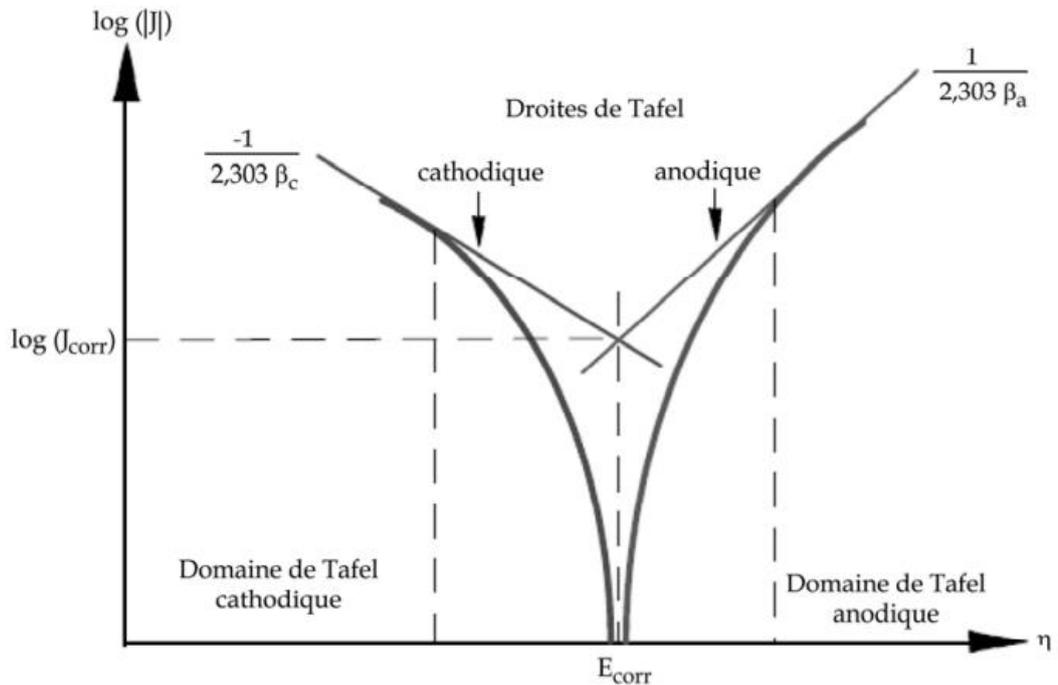


Figure 2.6 : Représentation schématique d'une courbe de densité de Courant – Potentiel et des droites de TAFEL [20]

• **Coefficients de TAFEL**

Nous pouvons introduire dans l'équation (2.5) les coefficients de TAFEL qui sont définis par les relations suivantes :

Anodique (Equation 2.6) :

$$\beta a = \frac{R T}{\alpha z F} \dots \dots \dots (2.6)$$

Et **cathodique** (Equation 2.7) :

$$\beta c = \frac{R T}{(1-\alpha) z F} \dots \dots \dots (2.7)$$

Ce qui donne (2.8) :

$$I = I_0 \cdot \text{Exp}(\eta \beta a) - I_0 \cdot \text{Exp}(-\eta \beta c) \dots \dots \dots (2.8)$$

La relation (2.8) est la forme la plus courante de l'équation de BUTLER-VOLMER. Elle s'applique aux réactions dont la vitesse est entièrement limitée par le transfert de charge.

• **Allure du graphe $I = f(E)$**

La forme générale du graphe représentant la densité de courant i en fonction du potentiel E est représentée dans la figure 2.7.

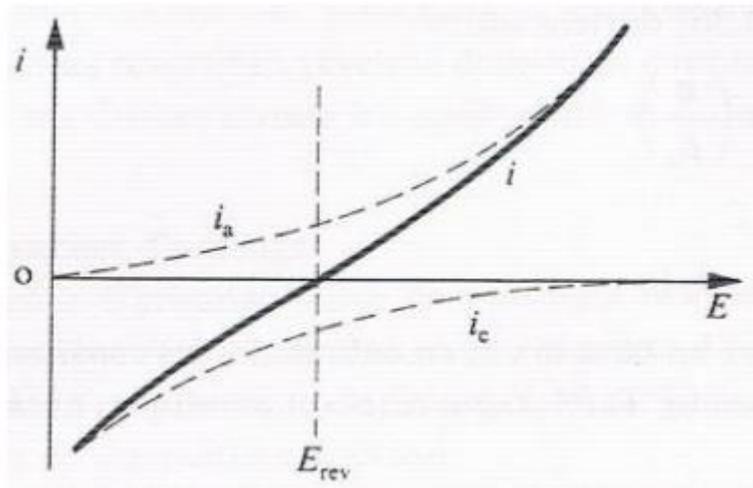


Figure 2.7 : Allure de la variation de la densité de courant en fonction du potentiel

Pour une surtension η suffisamment élevée, l'une ou l'autre des réactions anodique et cathodique de la relation devient rapidement négligeable.

Dans le cas d'une surtension η_a anodique, nous aurons (Equation 2.9) :

$$I = I_0 \cdot \text{Exp} \left(\frac{\eta_a}{\beta_a} \right) \dots \dots \dots (2.9)$$

Dans le cas d'une surtension η_c cathodique (Equation 2.10) :

$$I = I_0 \cdot \text{Exp} \left(-\frac{\eta_c}{\beta_c} \right) \dots \dots \dots (2.10)$$

En introduisant la fonction logarithme (Equation 2.11) :

$$\eta_a = \beta_a \text{Ln} \frac{I_a}{I_0} \dots \dots \dots (2.11)$$

Et (Equation 2.12) :

$$\eta_c = -\beta_c \text{Ln} \frac{I_c}{I_0} \dots \dots \dots (2.12)$$

Soit (Equation 2.13) :

$$\text{Log}(I_a) = \frac{\eta_a}{2,3 \beta_a} + \text{Log} (I_0) \dots \dots \dots (2.13)$$

Et (Equation 2.14) :

$$\mathbf{Log(Ic)} = \frac{\eta c}{2,3 \beta c} + \mathbf{Log(I_0)} \dots \dots \dots (2.14)$$

Les relations (Equation 2.13) et (Equation 2.14) sont les droites de TAFEL anodique et cathodique qui décrivent les limites de l'équation générale de BUTLER-VOLMER.

- **Allure du graphe $\log(I) = E$**

La représentation $\log(I)$ en fonction de E est couramment utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques I_0 , βa et βc .

La forme générale du graphe représentant le logarithme du courant $\log(I)$ en fonction du potentiel E suit l'allure représenté dans la figure 2.16.

A noter que :

- Les droites de Tafel servent à déterminer le courant et le potentiel de corrosion d'un métal seul, par projection de l'intersection de ces droites sur les axes $\log(I)$ et E .
- L'inverse des droites de Tafel permet de déterminer βa et βc . Selon les équations (2.15) et (2.16) :

$$\mathbf{pente\ anodique} = \mathbf{1\ 2.\ 3\ \beta a} \dots \dots \dots (2.15)$$

$$\mathbf{pente\ cathodique} = \mathbf{-1\ 2.\ 3\ \beta c} \dots \dots \dots (2.16)$$

- **Corrélation entre I_{corr} et la vitesse de corrosion V_{corr}**

L'utilisation de la loi de FARADAY est indispensable pour établir cette corrélation : la quantité de substance oxydée ou réduite à chaque électrode, durant l'électrolyse, est proportionnelle à la quantité d'électricité qui traverse la cellule de corrosion.

Donc d'après Ma Fall et all (Equation 2.17) :

$$\mathbf{V_{corr}} = \frac{\mathbf{i_{corr} C M}}{\rho S} \dots \dots \dots (2.17)$$

$\mathbf{V_{corr}}$: vitesse de corrosion ($mm\ ans^{-1}$)

\mathbf{M} : masse molaire de l'espèce dissoute ou dissociée ($g\ mol^{-1}$)

$\mathbf{i_{corr}}$: densité de courant de corrosion (A) qui traverse la pile pendant un temps t (s).

\mathbf{C} : Facteur de correction : $3,268 \times 10^3$

ρ : Densité de l'acier en $g\ cm^{-3}$

2.8.2 Résistance de polarisation

La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts ΔV autour du potentiel naturel de corrosion et de déterminer le courant I correspondant. La pente de la droite permet de calculer la résistance de polarisation R_p (inverse de la pente). Au voisinage du potentiel de corrosion ($\pm 10\text{mV}$ autour de E_{corr}), il est possible de linéariser les expressions des courbes partielles anodiques et cathodiques, et par suite assimiler la courbe courant tension globale à une droite dont la pente est égale à R_p (figure 2.8).

Nous définissant R_p comme suit (Equation 2.18) :

$$R_p = \frac{dE}{dI} [E \rightarrow E_{\text{corr}}] \dots\dots\dots (2.18)$$

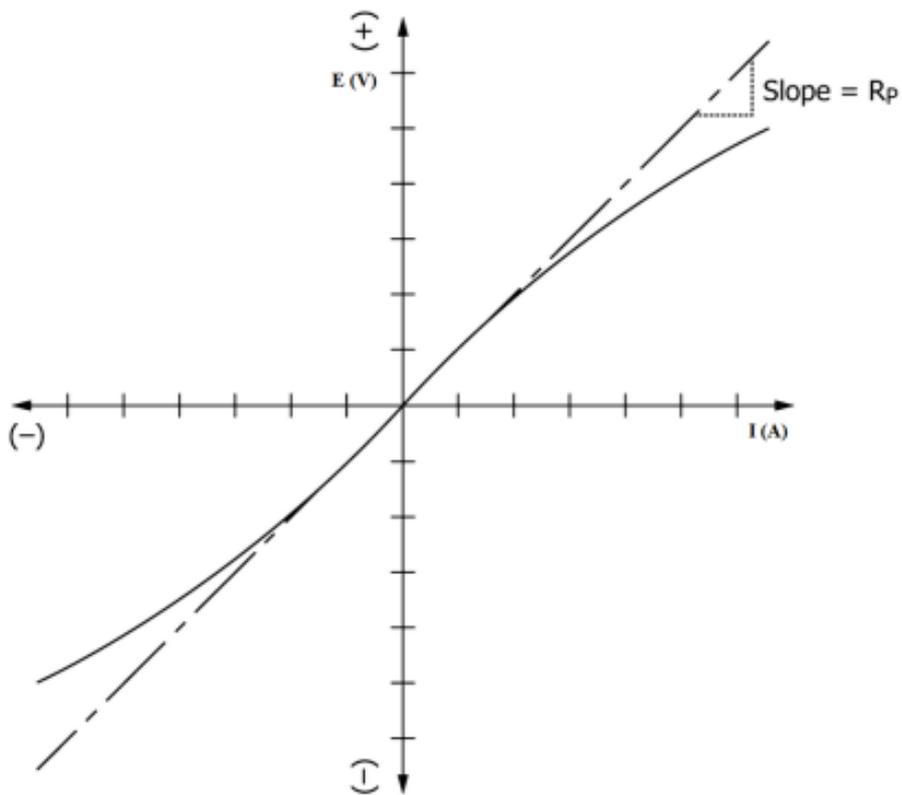


Figure 2.8 : Courbe de polarisation [21]

Pour les petites surtensions η , c'est-à-dire pour les potentiels proches de potentiel de corrosion, l'équation (2.19) peut être réduite à (relation de STERM et GEARY) :

$$R_p = \left(\frac{1}{I_{\text{corr}}} \right) \frac{1}{2,303} \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \dots\dots\dots (2.19)$$

2.9 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre la définition de la corrosion ainsi que les facteurs qui l'influencent, les différents aspects morphologiques de la corrosion électrochimique et plus important, nous avons vu la cinétique électrochimique et les relations permettant de suivre la vitesse de corrosion dont nous aurons besoin dans la partie consacrée à l'étude électrochimique de la corrosion des fils de sciage afin de suivre cette étude et d'interpréter les résultats.

Chapitre 3 : Description du procédé de sciage

3.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de décrire le procédé de sciage des lingots et briquettes de silicium pour la production des plaquettes servant de base pour les cellules photovoltaïques.

Nous allons décrire le mécanisme de sciage, donner ses paramètres et nous allons finir par calculer les pertes de matière première engendrées par le procédé et les déchets générés.

3.2 Présentation du CRTSE

Le Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique est une entité R&D sous la tutelle du ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique et de la Direction Générale de la Recherche et du Développement Technologique (DGRSDT).

Le CRTSE fut créé le 21 août 2012 suivant le décret exécutif n°12-316 dans l'objectif d'élaborer des procédés métallurgiques pour la valorisation de l'ensemble des segments de traitement de minerais de base à la technologie des semi-conducteurs, notamment le silicium, et de développer les techniques de croissance cristalline de ces matériaux.

- La station physico-chimique d'El Harrach

La station d'El Harrach est une unité dédiée à la découpe des lingots de silicium en briquettes pour l'obtention des plaquettes servant de base pour les cellules photovoltaïques.

La découpe est réalisée suivant deux procédés, le sciage à fil diamanté et le sciage à fil en acier, que nous allons étudier dans la partie ci-dessous.

3.3 Description du procédé de sciage

3.3.1 Principe du sciage

a) Découpage de lingot

Le lingot est découpé à l'aide d'une scie à fil diamanté DWS (*Diamond Wire Sawing*) pour obtenir des briquettes. Dans ce procédé les particules abrasives (particules de diamant synthétique) sont fixées sur le fil.

Le lingot de silicium est préalablement collé sur un support avec une résine pour le maintenir en place et est placé sur la table de découpe. Les fils de sciage, émis par 5 bobines de 1 km de longueur chacune, descendent jusqu'au niveau du lingot. La distance entre chaque fil est de 10cm, elle définit les dimensions des briquettes. Le découpage s'effectue grâce au mouvement de va-et-vient qu'exercent les fils sur le lingot. Un liquide de refroidissement à base d'eau est introduit par arrosage entre le fil et le lingot pour refroidir le système et évacuer

la matière sciée. La figure 3.1 illustre l'étape de sciage du lingot avec la scie à fil diamanté. A la fin de cette étape, nous obtenons 16 briquettes de 10 cm de côté et de 18 cm de hauteur.



Figure 3.1 : Scie à fil diamanté (CRTSE, 2021)

b) Rectification des faces et élimination des impuretés

Lors de la cristallisation du lingot, les impuretés migrent vers ses extrémités [9]. Ses quatre cotés sont donc éliminés par la scie à fil diamanté (figure 3.1) durant le découpage en briquettes, 2cm de chaque côté sont enlevés. Quant aux côtés haut et bas du lingot, ils sont enlevés après la découpe en briquettes, 1cm est éliminé du haut et du bas de chaque briquette avec une scie diamantée.

c) Découpage de briquettes

Les plaquettes sont obtenues par le sciage des briquettes avec la technique nommée MWSS (*Multi-Wire Slurry Sawing*).

Le principe de cette technique consiste à utiliser un fil d'acier fin issu d'une bobine émettrice et enroulé plusieurs centaines de fois sur quatre guides fils formant ainsi une nappe avant d'être récupéré sur une bobine réceptrice. Ce fil, entraîné à une certaine vitesse, sert de véhicule à une suspension abrasive (aussi appelée « slurry ») qui est composée d'un mélange de polyéthylène-glycol (PEG) et de particules de carbure de silicium (SiC). La suspension est déversée sur la nappe qui est en contact avec le bloc de silicium. Les grains d'abrasif sont emprisonnés entre le fil et le bloc de silicium. Ils enlèvent ainsi des fragments de matière.

Ces fragments sont entraînés par la suspension abrasive. Nous obtenons ainsi des centaines de plaques dont l'épaisseur est déterminée par le pas des guides fils utilisés pour constituer la nappe.

La figure 3.2 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.

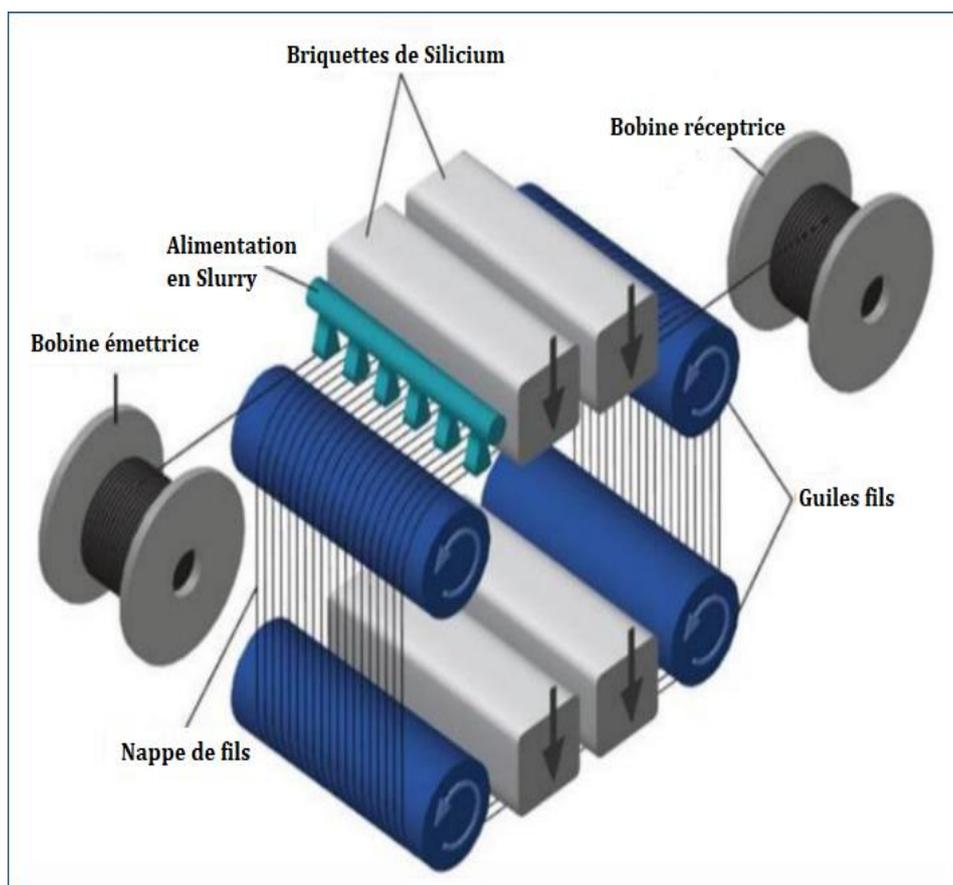


Figure 3.2 : Schéma du principe d'une scie à fil en acier [1]

Les briques sont collées sur la plaque de verre, fixée sur la table support, l'une contre l'autre pour former des assemblages d'une longueur acceptable pour le sciage environ de 400 mm. Après une durée de découpe d'environ 6 h, les assemblages sont remontés pour les faire sortir avec leurs supports. Les plaquettes sont enlevées, séparées puis nettoyées [12].

La scie multi fils peut couper 8 briquettes à la fois pour obtenir 2000 plaquettes de 360 μm d'épaisseur. Donc, pour un lingot nous avons 4000 plaquettes.

La figure 3-3 est une représentation schématique des mécanismes mis en jeu lors du sciage.

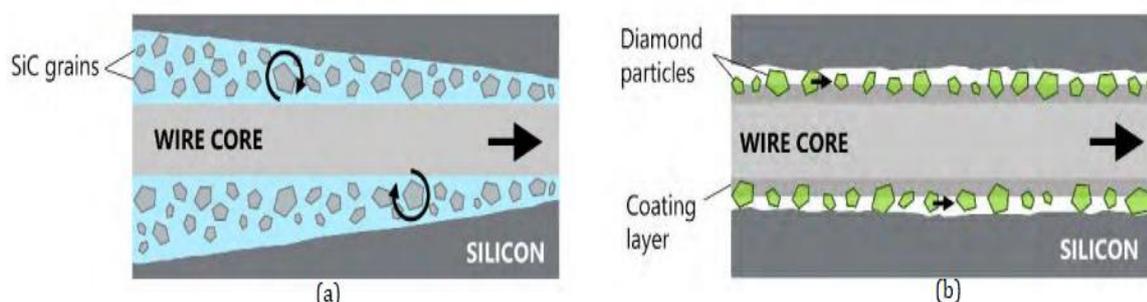


Figure 3.3 : Représentation schématique des mécanismes de découpage (a) MWSS et (b) DWS [6]

Malgré la similarité entre les deux procédés, ces deux techniques de sciage correspondent à des mécanismes d'interaction fil/silicium différents. L'enlèvement de matière résulte d'une abrasion à trois corps pour le MWSS et à deux corps pour le DWS. Le mode d'abrasion employé pour la production de plaquettes joue un rôle primordial sur la productivité du procédé ainsi que sur la qualité des plaquettes finales.

3.3.2 Paramètres du procédé de sciage

Les paramètres du procédé de sciage des lingots et briquettes de silicium sont donnés dans le tableau (3.1).

Tableau 3.1 : Paramètre du procédé de sciage

Paramètre	Découpe DWS	Découpe MWSS
Type de fil	Fil diamanté	Fil en acier
Longueur	5 bobines de 1km	Bobine de 280 km
Produit découpé	Lingot de Silicium de (44 x 44 x 18) cm	Briquettes de Silicium de (10 x 10 x 16) cm
Diamètre des fils	300 μm	200 μm
Liquide de découpe	Eau	Polyéthylène glycol (PEG)
Abrasif	Grains de diamant fixés sur le fil	Grains de SiC en suspension dans le liquide de découpe
Vitesse de défilement	7m/s	9m/s
Durée de la découpe	6h	6 h

3.4 Effet du procédé de sciage

L'étape de fabrication des plaquettes est d'une importance économique. L'inconvénient majeur du sciage à fil est la perte de matière première : pour chaque plaquette obtenue, une fine couche de matière correspondant à la ligne de découpe, appelée *kerf* (le trait de scie), est perdu sous forme de poudre de silicium.

3.4.1 Calcul de la perte de matière première

Lors du procédé de sciage, il y a une importante perte de matière première. Nous allons donner la perte de masse à chaque étape et nous allons les rapporter dans le tableau 3.2.

- **Sciage du lingot**

Initialement, le lingot a les dimensions suivantes : 44 cm de côté et 18 cm de hauteur donc un volume de 34848 cm^3 et une masse de 80 Kg.

Après l'élimination de 2 cm de chaque côté du lingot ce qui correspond à l'élimination des impuretés, les dimensions finales du lingot sont : 40 cm de côté et 18 cm de hauteur donc un volume final de 28800 cm^3 et une masse de 66,12 Kg. Ce qui fait une perte de masse de 13,88Kg soit 17,35 % de perte.

- **Élimination des impuretés supérieures et inférieures des briquettes**

Le lingot est scié en 16 briquettes de dimensions 10 cm de côté et de 18 cm de hauteur. La masse totale des briquettes est 66,12 Kg, soit 4,13 Kg chaque briquette avec un volume de 1800 cm^3 . Pour chaque briquette, nous éliminons 1 cm de la partie supérieure et inférieure pour éliminer les impuretés. Les dimensions finales de chaque briquette sont 10 cm de côté et une hauteur de 16 cm, le volume final est 1600 cm^3 avec une masse de 3,67 Kg soit une masse totale de 58,77 Kg donc la perte est de 7,35 Kg ce qui correspond à un pourcentage de 9,19%.

Notons que dans cette étape, la perte de saignée de silicium (*silicon kerfloss*) n'a pas été prise en compte.

- **Sciage des briquettes en plaquettes**

Dans cette étape, les briquettes sont sciées à l'aide d'une scie multi-fils en acier. Les 16 briquettes nous donnent 4000 plaquettes avec les dimensions de 10 cm de côté et une épaisseur de $360 \mu\text{m}$. Le volume d'une plaquette est de $3,6 \text{ cm}^3$ soit un volume total de 14400 cm^3 et une masse de 33,06 Kg. La perte de matière est de 25,71 Kg, soit 32,14 %.

Le tableau 3.2 représente le calcul de perte de matière première à chaque étape du sciage. La ligne lingot correspond au sciage du lingot, la ligne briquettes correspond à l'élimination des impuretés supérieures et inférieures et la ligne plaquettes correspond au sciage des briquettes en plaquettes.

Tableau 3.2 : Perte de matière première

	Initial			Final			Les pertes
	Dimensions (cm)	Volume (cm ³)	Masse (Kg)	Dimensions (cm)	Volume (cm ³)	Masse (Kg)	Masse (Kg)
Lingot	(44 x 44 x 18)	34848	80	(40 x 40 x 18)	28800	66,12	13,88
Briquettes	(10 x 10 x 18)	1800	4,13	(10 x 10 x 16)	1600	3,67	7,35
	x 16 Briquettes	28800	66,12		25600	58,77	
Plaquettes	(10 x 10 x 0,036) x 4000 plaquettes	14400	33,06				25,71
						Pertes Totales	46,94

Nous remarquons la perte conséquente de matière première. Sur un lingot de 80Kg, 46,94Kg de matière perdue, soit 58,68% de perte de silicium dont le recyclage est difficile.

3.4.2 Les déchets générés par le procédé de sciage

3.4.2.1 Déchets produits par le sciage DWS

Dans la scie à fil diamanté. Ce dernier effectue des mouvements de va et vient sur le lingot et la découpe se réalise grâce aux particules abrasives fixées sur sa surface qui vont le creuser pour enlever de la matière.

L'évacuation des fragments se fait par l'eau versée progressivement sur le lingot lors de la découpe, elle sert aussi à refroidir l'équipement et facilite la découpe.

- **Bobines de fil diamanté**

Le fil diamanté utilisé par le CRSTE permet la découpe de deux lingots avant qu'il soit érodé et qu'il perde ses capacités de sciage.

Donc pour deux lingots de silicium, c'est-à-dire 32briquettes, le CRTSE génère 5000m de fil usé non réutilisable.

- **Boue chargée de particules**

La couche de revêtement permettant de maintenir les diamants en surface du fil disparaît et s'érode progressivement lors de la découpe jusqu'à ce que le fil perde son pouvoir d'abrasion. La couche est évacuée par l'eau avec les débris de silicium enlevés et constituent une boue qui se retrouve au fond du bac par la sédimentation.

Le CRSTE récupère cette boue chargée de particules de silicium et des composants constituant le revêtement du fil. L'eau est évacuée.

3.4.2.2 Déchets produits par le sciage MWSS

Dans la scie multi fils, ce n'est pas le fil lui-même qui scie, mais l'abrasif ajouté au processus. L'abrasif abrase le bloc de matériau pendant qu'il colle et roule entre le fil et le matériau. Le matériau et le fil sont tous deux abrasés, ce qui rend le remplacement continu du fil nécessaire. La suspension se dégrade également à mesure que les particules abrasives perdent leur tranchant. De plus le lisier se charge des copeaux du matériau et des débris du fil et doit être renouvelé régulièrement ce qui entraîne des problèmes environnementaux. [22]

- **Les bobines de fil en acier**

Le CRSTE utilise un fil en acier de 280km de longueur enroulé sur une bobine. Il permet de réaliser deux opérations de découpe avant de s'abaser et de se corroder.

En deux opérations 16 briquettes, c'est-à-dire 1 lingot, sont découpées en 4000 plaquettes.

Donc pour une découpe, le CRTSE génère donc 280km de fil en acier corrodé qui est rejeté.

- **La suspension « slurry »**

Le slurry est utilisé pour la découpe de 2 lingots. Le rejet, sous forme de boue, engendré lors de cette étape est constitué de [23] :

- Si : 27% en poids (provient de lingot)
- SiC : 35% en poids utilisé comme un élément abrasif
- PEG : 31 % (en poids utilisé comme un lubrifiant) ;
- Débris de métaux : 6% en poids (proviennent du fil de scie) ;
- 1% en poids de verre de la platine de montage ;
- Et contient aussi des nanoparticules de SiO₂ [24].

Cet effluent appelé « slurry », ne doit être ni abandonné, ni brûlé à l'air libre.

3.5 Conclusion

Nous avons donné une description du procédé de sciage, cette étape est cruciale pour la production des plaquettes. D'une part plus de 50 % de la matière première est perdue et d'autre part, il y a une génération de plusieurs déchets en grande quantité.

Les bobines de fil corrodées et usées constituent un problème économique et environnemental, leur durée de vie est courte et aucune méthode de valorisation n'est mise en œuvre pour leur traitement.

Afin de comprendre le phénomène de corrosion qui se produit sur ces fils, nous allons dans un premier temps effectuer une caractérisation pour déterminer leur composition chimique, une fois caractériser, nous allons suivre la corrosion par une méthode électrochimique.

Chapitre 4 : Matériel et méthodes

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les techniques utilisées pour la caractérisation et l'étude électrochimique de corrosion des fils de sciage.

Nous allons décrire le dispositif mis en œuvre pour la réalisation des essais et du matériel utilisé au laboratoire du CRTSE pour l'étude morphologique des fils ainsi que le suivi de corrosion réalisé au laboratoire QHSE de l'ENP.

4.2 Essai par microsonde électronique

L'analyse par microsonde électronique est une technique non destructive (in-situ) pour déterminer la composition chimique de petites quantités de matériaux solides. Elle permet de détecter tous les éléments à partir du Béryllium.

Elle permet d'obtenir des analyses élémentaires précises et quantitatives (aussi peu que 1 à 2 microns) par spectroscopie à dispersion de longueur d'onde et des images à résolution élevée par son optique électronique.

4.2.1 Principe de fonctionnement

La méthode consiste à analyser le rayonnement X émis par l'échantillon soumis au bombardement d'un faisceau d'électrons de quelques keV à quelques dizaines de keV. Les électrons incidents vont en effet exciter les atomes de la cible par éjection d'électrons de niveaux de cœur. Ces atomes vont se désexciter par transition d'électrons périphériques vers les niveaux de cœur vacants.

Chaque transition s'accompagne de l'émission d'un photon X dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre les deux niveaux impliqués dans la transition. Le rayonnement émis par l'échantillon est donc constitué de raies caractéristiques des éléments qui le composent. L'identification des raies permet de remonter à la composition élémentaire de l'échantillon [25], cela nous permet d'avoir une analyse qualitative de l'échantillon.

Une fois les différents éléments identifiés, il devient possible de procéder à une analyse quantitative. L'analyse quantitative permet de déterminer la concentration massique des éléments présents dans le volume de matière [26], la mesure peut être effectuée si nous comparons, pour chaque raie considérée, l'intensité mesurée sur l'échantillon à celle mesurée sur un standard de composition connue.

4.2.2 Procédure expérimentale

- **Matériaux**

Nous avons effectué des essais sur des échantillons de fils de sciage diamanté et en acier, la longueur de l'échantillon est de 1cm, c'est la longueur que peut supporter le porte échantillon. Nous avons :

- Un échantillon de fil diamanté.
- Deux échantillons de fil en acier non utilisé (conservé dans la zone de stockage).
- Un échantillon de fil en acier utilisé, après utilisation.

- **Appareillage**

La microsonde utilisée pour la détermination de la composition chimique de nos échantillons est l'EPMA (Electron Probe Micro Analysis) Jeol JXA 8230 équipé de quatre spectromètres (figure 4.1).



Figure 4.1 : EPMA Jeol JXA 8230

- **Description de l'essai**

1. Préparation des échantillons (figure 4.2) :

- Découper des échantillons de fil d'une longueur de 1cm,
- Nettoyer les échantillons ainsi que le porte échantillon avec de l'éthanol,
- Placer des carrés de carbone qui serviront à fixer les échantillons dessus,
- Une fois les échantillons fixés, ils sont soufflés pour élimination de toute autre contamination avec un souffleur d'azote.



Figure 4.2 : Etape de préparation des échantillons des fils de sciage

2. Préparation de l'appareil EPMA :

- Les analyses se font sous vide donc nous devons d'abord injecter l'azote pour créer un vide secondaire dans l'appareil.

3. Réalisation de l'analyse :

- Placer le porte échantillons dans l'appareil EPMA (figure 4.3),
- Injecter une énergie de 10 keV,
- Réaliser une analyse semi-quantitative pour déterminer les éléments chimiques,
- Effectuer une analyse quantitative pour déterminer la composition atomique et massique des éléments en comparant avec des standards de composition connue.
- Réaliser des images microscopiques à différents grossissements pour voir l'état de surface des échantillons.



Figure 4.3 : Etape d'introduction de l'échantillon dans l'appareil EPMA

4.3 Essais électrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires. Dans notre cas, nous avons utilisé la méthode stationnaire.

Nous avons utilisé la méthode potentiocinétique qui consiste à appliquer un potentiel variable à une électrode de travail par rapport à une électrode de référence et à mesurer l'intensité du courant auxiliaire. Ainsi on obtient la courbe de polarisation qui nous fournit des informations sur la cinétique des phénomènes électrochimiques se produisant à l'interface électrode de travail/électrolyte. Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques suivant : le courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de TAFEL, la résistance de polarisation (R_p).

4.3.1 Procédure expérimentale

- **Matériaux**

Nous avons réalisé des essais sur quatre échantillons de fil de sciage de longueur de 5cm. Le type de fil, l'état d'utilisation ; neuf ou usé (corrodé) ; ainsi que sa surface active est donnée dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Type d'échantillon utilisé pour les essais électrochimiques

Type de fil	Etat d'utilisation	Surface active
Fil diamanté	Neuf	0,549
	Usé	0,471
Fil en acier	Neuf (stock)	0,392
	Usé	0,314

- **Milieu**

Nous avons réalisé les essais dans deux milieu différent :

- Milieu acide HCl : Le milieu d'étude choisi pour les tests en laboratoire est un milieu contenant des ions chlorures. En effet, ces derniers sont parmi les ions les plus agressifs d'un point de vue de la tenue à la corrosion. La concentration choisie est 1N car il s'agit de la concentration la plus fréquemment utilisée dans la littérature.
- Milieu neutre NaCl : Une solution de concentration 1N contenant des ions chlorures.

- **Dispositif électrochimique utilisé**

Le dispositif électrochimique utilisé dans le cadre de notre étude est constitué d'une cellule électrochimique à trois électrodes plongé dans un électrolyte (figure 4.4) [27] :

- **Une électrode de référence (ER)**

L'électrode de référence utilisé est de type « *Ag/AgCl/KCl, 4M* ». Elle présente un potentiel +0,205 V par rapport à l'électrode standard d'hydrogène.

- **Une électrode auxiliaire (Contre Electrode CE)**

La contre électrode employé est un fil en platine.

- **Une électrode de travail (ET)**

L'électrode de travail représente le fil représente l'un des échantillons du tableau (4.1).

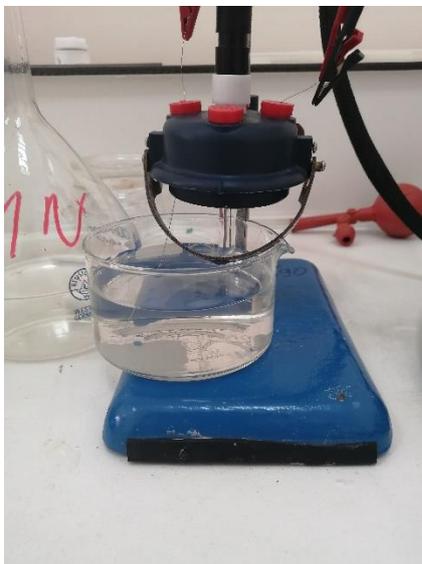


Figure 4.4 : Cellule électrochimique utilisée pour les essais

L'acquisition des données est réalisée grâce à un potentiostat/galvanostat « **VersaSTAT 3** » équipé d'un analyseur de réponse de fréquence optionnel FRA. Il est constitué d'un générateur qui envoie une perturbation sinusoïdale via le potentiostat et d'un analyseur qui calcule la fonction de transfert $\frac{\Delta E}{\Delta I}$; d'un ordinateur qui pilote l'ensemble et qui permet l'acquisition et le traitement des données, grâce au logiciel « VersaStudio » pour les mesures de la caractéristique $I = f(E)$.

La figure (4.5) présente le dispositif expérimental mis en œuvre pour les mesures électrochimiques.

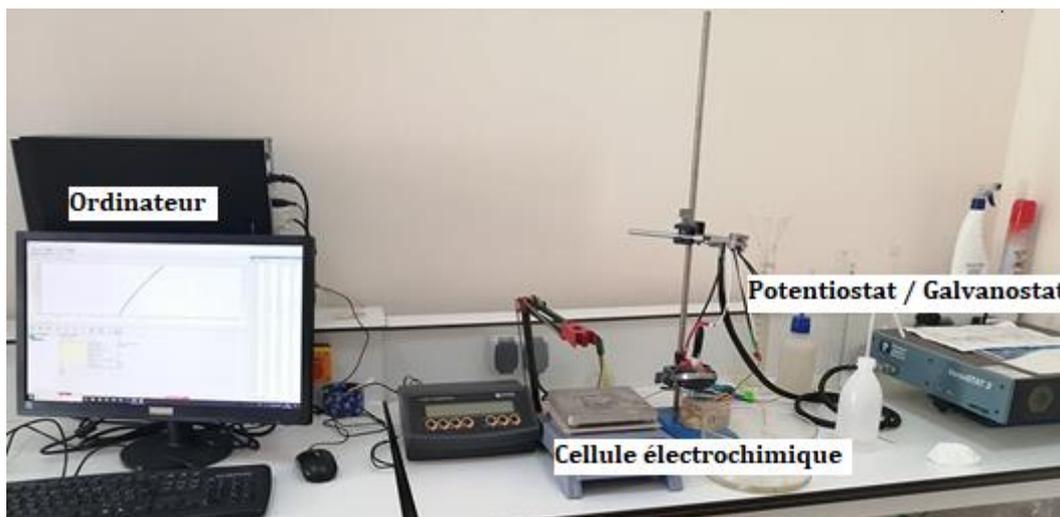


Figure 4.5 : Dispositif expérimentale de l'étude du phénomène de corrosion

Le schéma du branchement élaboré pour les tests électrochimiques est donné dans la figure (4.6)

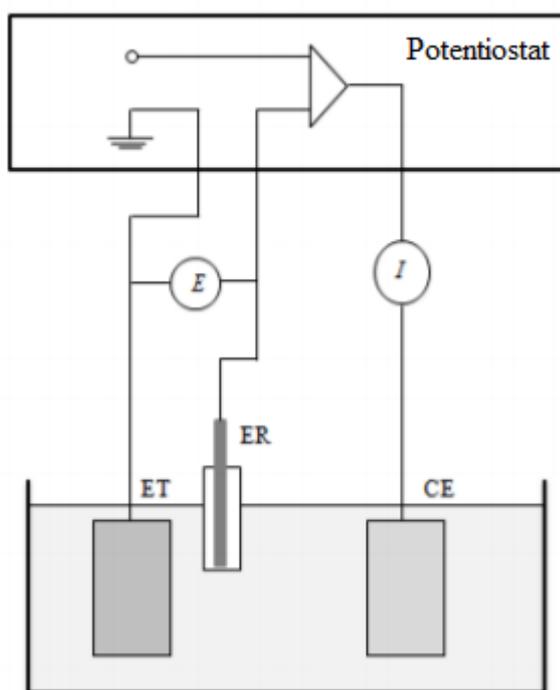


Figure 4.6 : Schéma du branchement élaboré pour les tests électrochimiques

Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre une électrode de travail et une électrode de référence. Un courant stationnaire s'établit après un certain temps. Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre-électrode.

4.4 Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre, les procédures expérimentales utilisées pour la caractérisation des fils de sciage et de l'étude de corrosion. Dans le chapitre suivant, nous allons donner et interpréter les résultats obtenus.

Chapitre 5 : Caractérisation des fils de sciage et étude de corrosion

5.1 Introduction

Nous allons discuter dans ce chapitre les résultats des essais effectués sur nos échantillons de fils de sciage dans l'ordre suivant :

- Analyse de la composition chimique des fils par microsonde électronique.
- Etude électrochimique par courbe de polarisation pour déterminer les différents paramètres électrochimiques des fils.

5.2 Essais par microsonde électronique

5.2.1 Fil diamanté

Le bombardement s'est effectué sur la section représenté dans la figure (5.1).

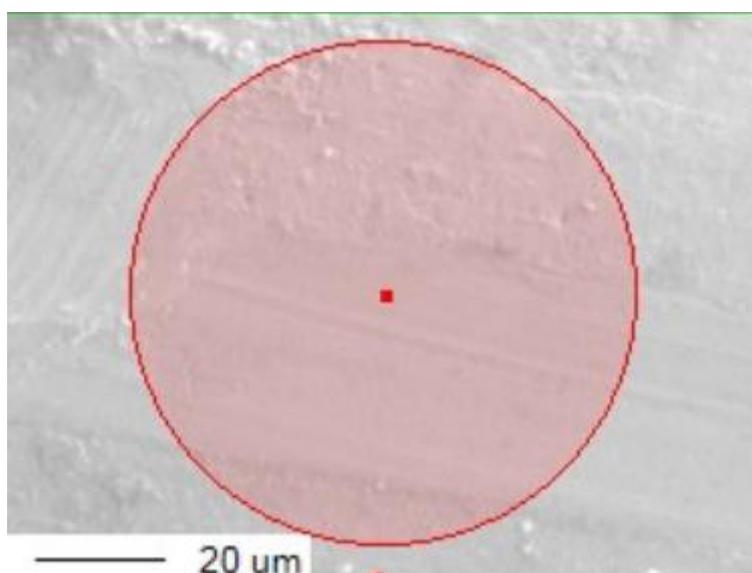


Figure 5.1 : Section analysé de l'échantillon de fil diamanté

Les résultats obtenus par l'analyse semi-quantitative sont représenté dans la figure (5.2). Nous remarquons que les deux éléments essentiellement identifiés sont l'étain (Sn) et le cuivre (Cu).

L'analyse quantitative donnée dans le tableau (5.1) montre une composition en cuivre de 50,673 (pourcentage massique) suivit de l'étain avec 48,591 et des traces d'autres éléments : le calcium, le zinc et le fer.

Tableau 5.1 : La composition chimique du fil diamanté

Elément	Cu	Sn	Ca	Zn	Fe
Pourcentage massique (%)	50,673	48,591	0,644	0,061	0,031
Pourcentage atomique (%)	65,1270	33,4384	1,3126	0,0773	0,0447

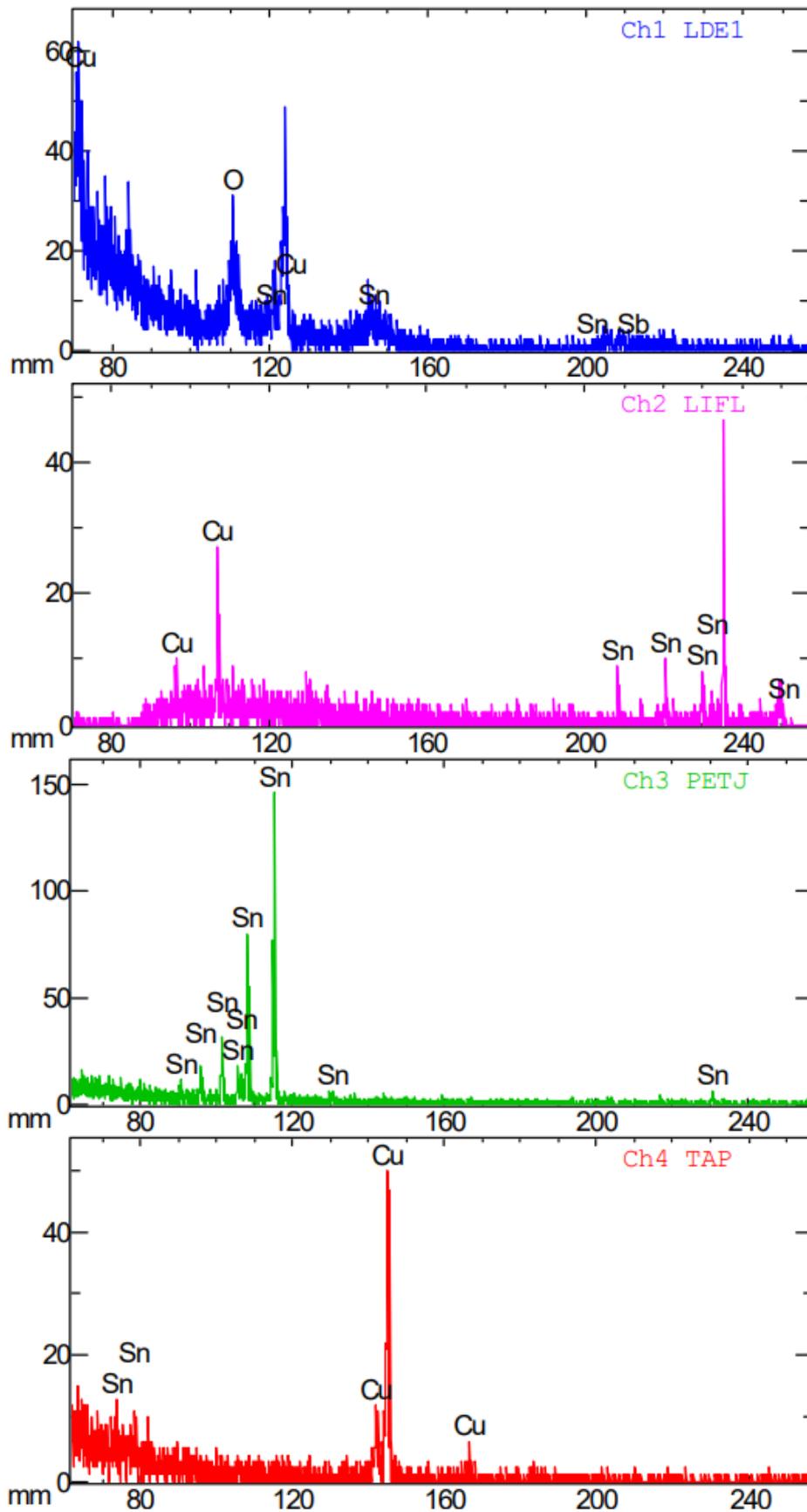


Figure 5.2 : Analyse semi-quantitative de l'échantillon du fil diamanté

Les images microscopiques montrant la surface du fil à différents grossissements (x100, x500, x1000 et x1500) sont illustrées respectivement dans la figure 5.3(a), 5.3(b), 5.3(c) et 5.3(d) :

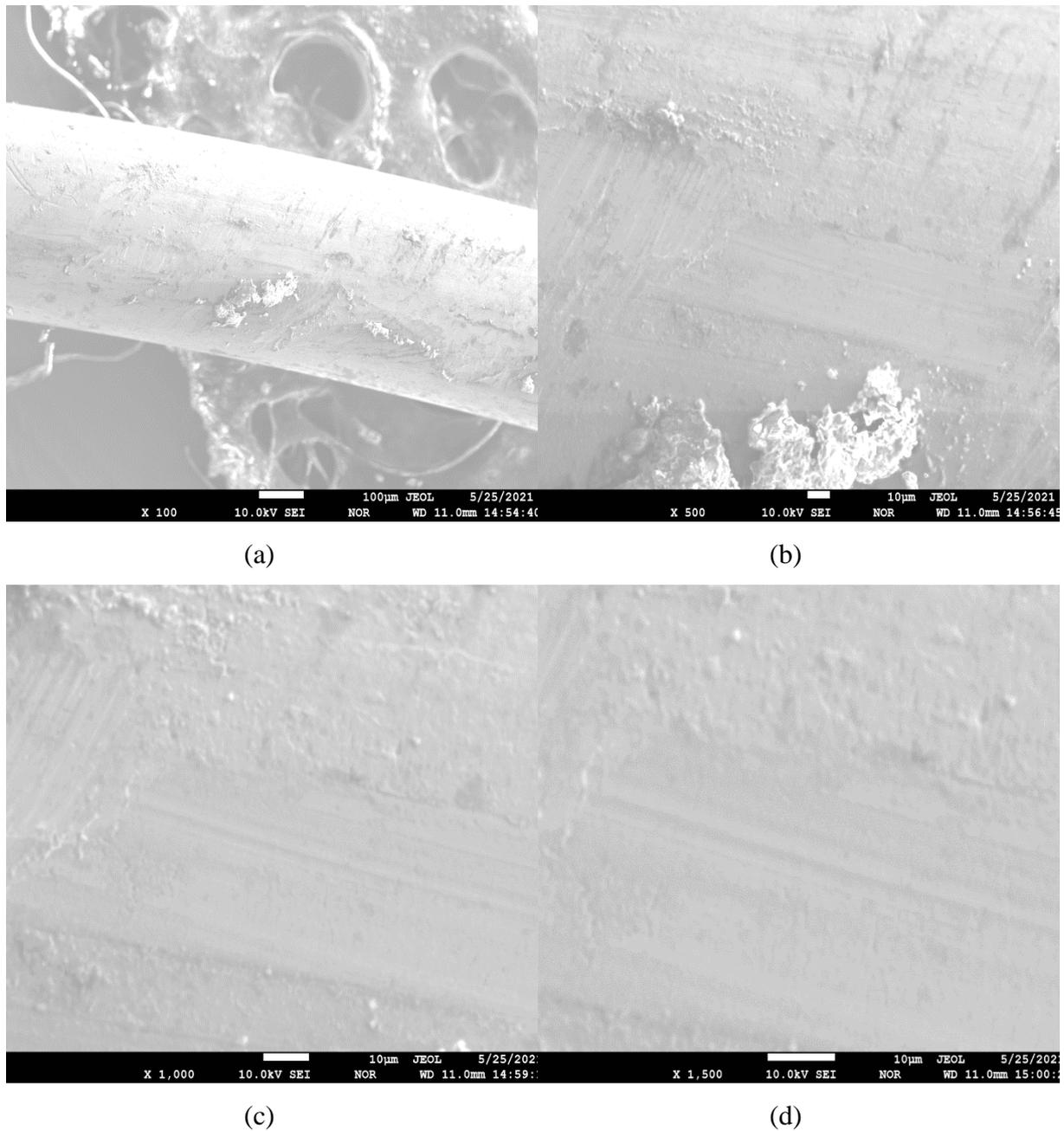


Figure 5.3 : Images microscopiques du fil diamanté

5.2.2 Fil an acier

Les essais ont été effectués sur 3 échantillons de fil en acier, deux proviennent des bobines de la zone de stockage, non utilisés et le dernier est un échantillon de fil utilisé après sciage.

- **Echantillon (stock)**

La figure (5.4) illustre les sections analysées des deux échantillons (i) et (ii).

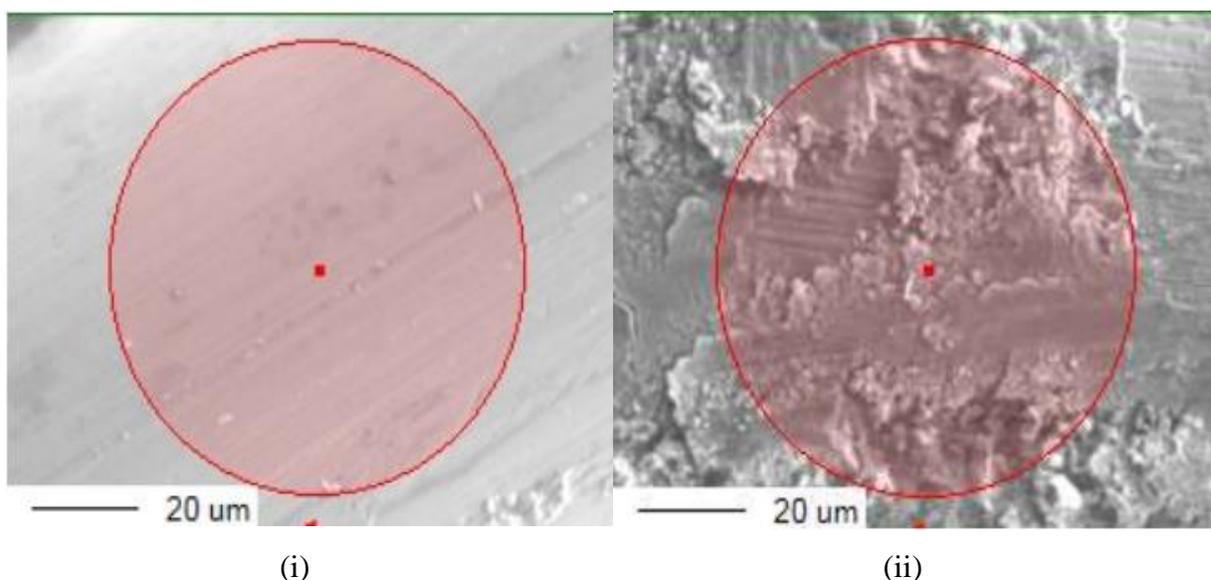


Figure 5.4 : Section analysée de l'échantillon du fil en acier (stock)

Les résultats de l'analyse semi-quantitative est illustrée dans la figure montre que les éléments chimiques qui constituent le fil sont le Fer (Fe), le Cuivre (Cu) et le Zinc (Zn).

Nous trouvons aussi des traces d'oxygène. L'oxygène provient du milieu de stockage et il est considéré comme une impureté.

Après l'analyse semi-quantitative, nous avons procédé à une analyse quantitative qui nous a permis de déterminer le pourcentage massique et atomique de chaque élément mesuré par rapport à un standard de composition connue. Comme le montre les résultats du tableau (5.2), l'élément prédominant est le fer suivi du cuivre et du zinc. Mais les pourcentages massiques et atomiques sont différents pour le même type de fil.

Tableau 5.2 : Composition chimique de l'échantillon (stock) (i) et (ii) du fil en acier

Elément	Echantillon	Fe	Cu	Zn
Pourcentage massique (%)	(i)	79,758	13,998	6,244
	(ii)	87,372	9,601	3,026
Pourcentage atomique (%)	(i)	81,8914	12,6307	5,4779
	(ii)	88,7960	8,5759	2,6281

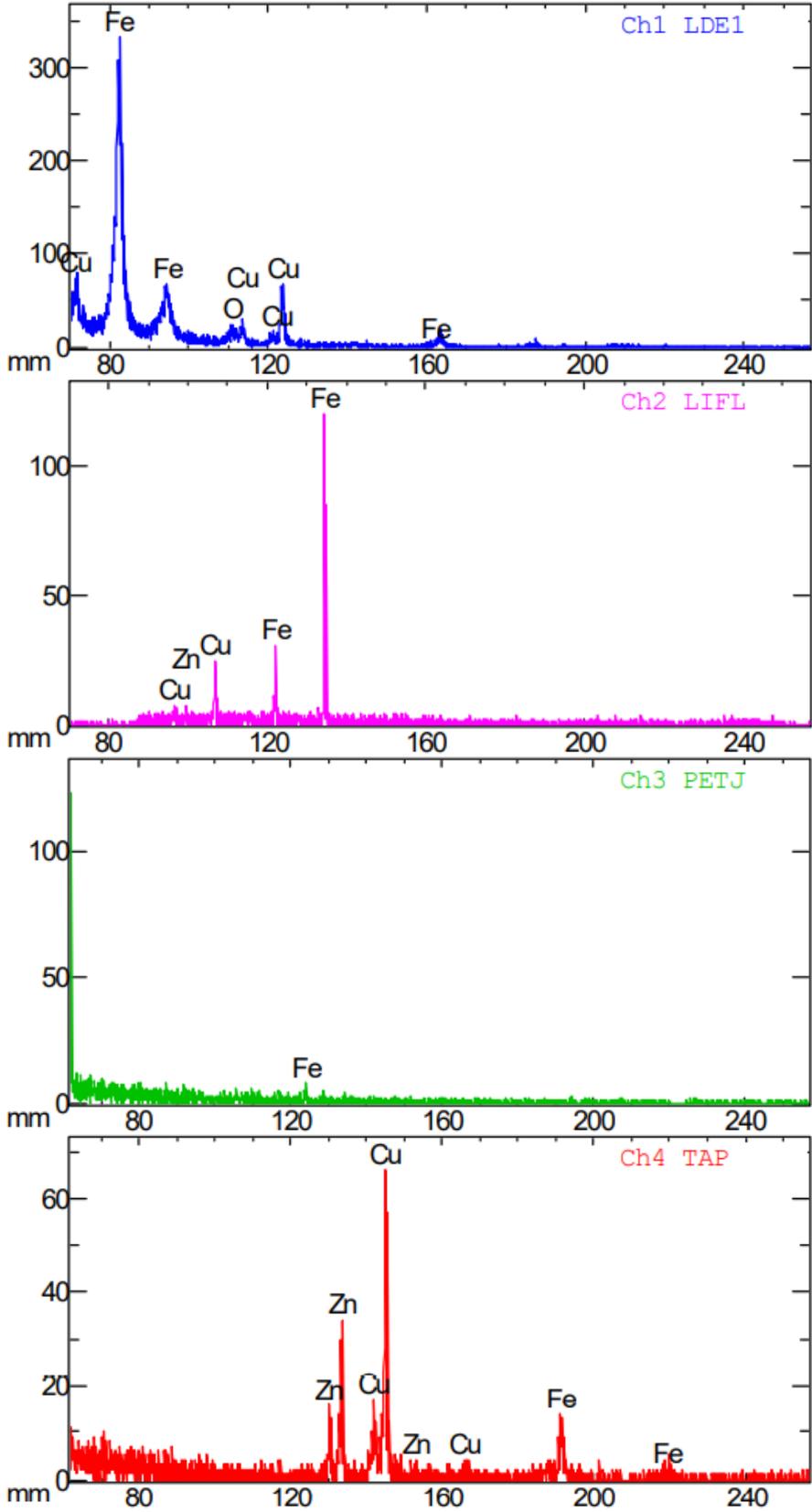


Figure 5.5 : Analyse semi-quantitative de l'échantillon (stock)

Les images de l'échantillon obtenues par le microscope à différents grossissements (x100, x500, x1000 et x1500) pour l'échantillon (i) sont illustrées respectivement dans la figure 5.6(a), 5.6(b), 5.6(c) et 5.6(d) :

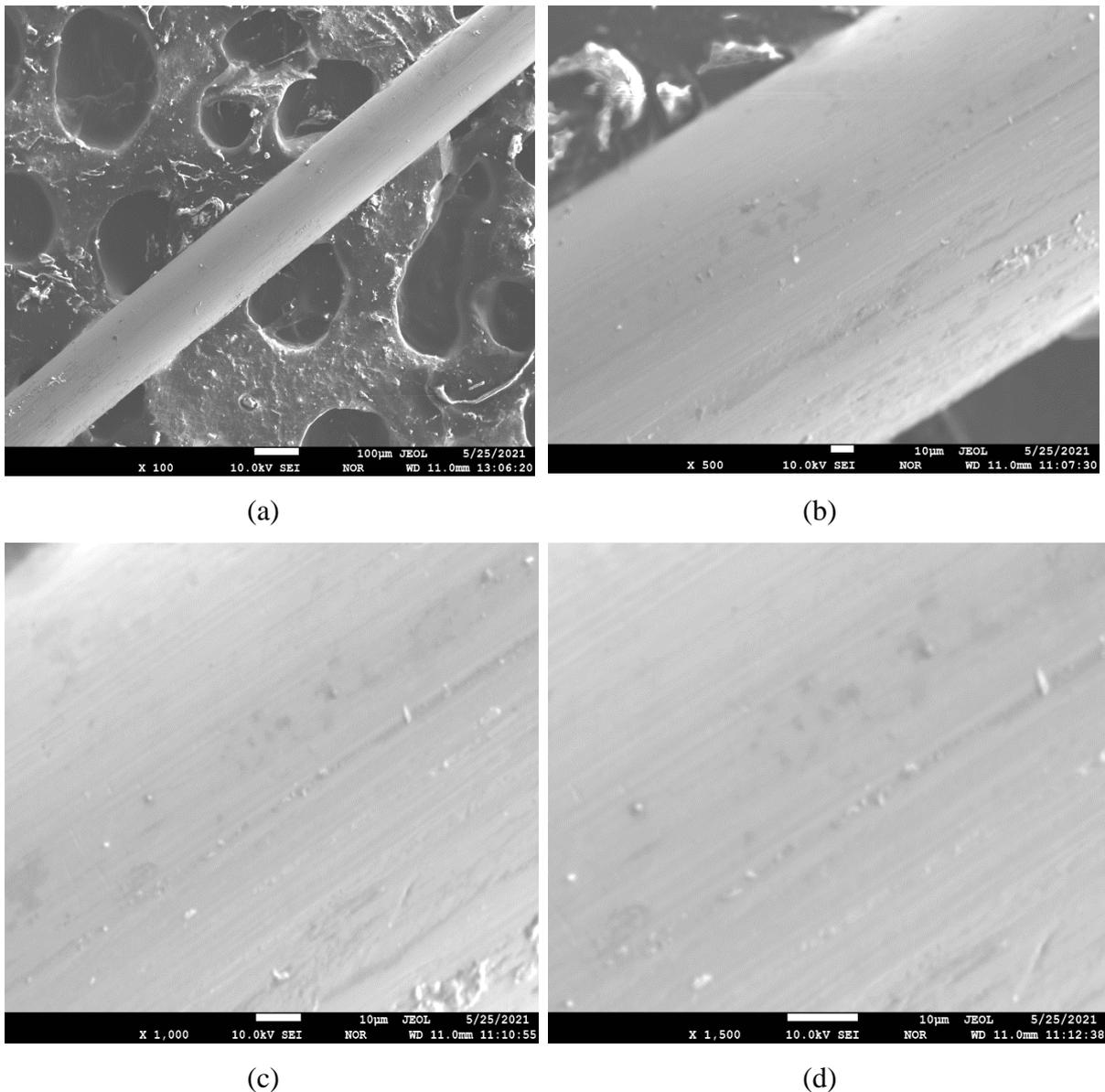


Figure 5.6 : Images microscopiques du fil en acier, échantillon stock (i)

- Ces images montre une surface de fil lisse et uniforme.

Les images de l'échantillon obtenues par le microscope à différents grossissements (x100, x500, x1000 et x1500) pour l'échantillon (ii) sont illustrées respectivement dans la figure 5.7(a), 5.7(b), 5.7(c) et 5.7(d) :

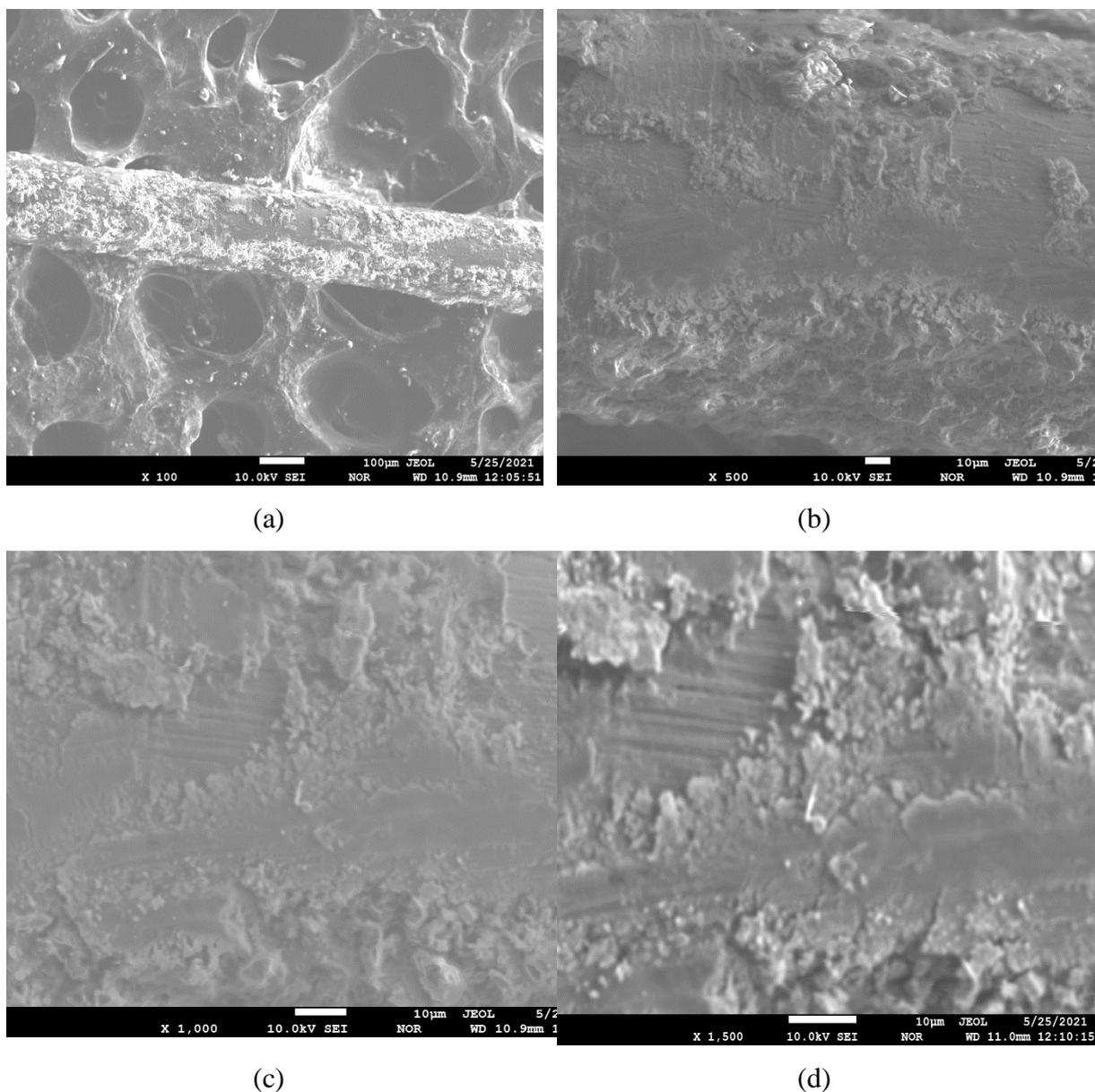


Figure 5.7 : Images microscopiques du fil en acier, échantillon stock (ii)

Nous remarquons à partir des images du microscope que l'état de surface des deux échantillons est différent, cela confirme le résultat obtenu dans la détermination de la composition chimique, la composition n'est pas uniforme.

Le 2ème échantillon est initialement corrodé, une réaction se produit entre l'oxygène du milieu avec les bobines de fil. Ceci relève des mauvaises conditions de stockage.

- **Echantillon (usé)**

Le dernier essai effectué c'était l'échantillon de fil totalement usé après utilisation (figure 5.8).

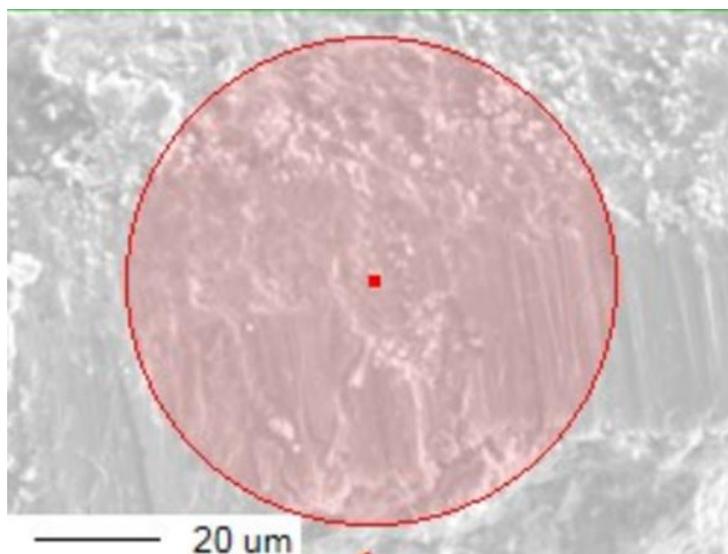


Figure 5.8 : Section analysée sur le fil en acier usé

Pour ce dernier échantillon de fil usé et corrodé, l'analyse semi-quantitative (figure 5.9) montre que le fer est prédominant, il y a aussi des traces d'autres éléments chimiques comme le Silicium et le calcium, des impuretés, provenant du sciage.

L'analyse quantitative nous a donné un pourcentage massique et atomique important en Fer alors que pour le cuivre et le zinc, le pourcentage est très faible. Ceci est dû à l'érosion du fil.

Les pourcentages en éléments chimiques sont représentés dans le tableau 5.3 :

Tableau 5.3 : Composition chimique du fil en acier usé

Elément	Fe	Cu	Zn
Pourcentage massique (%)	99,120	0,567	0,312
Pourcentage atomique (%)	99,2334	0,4991	0,2675

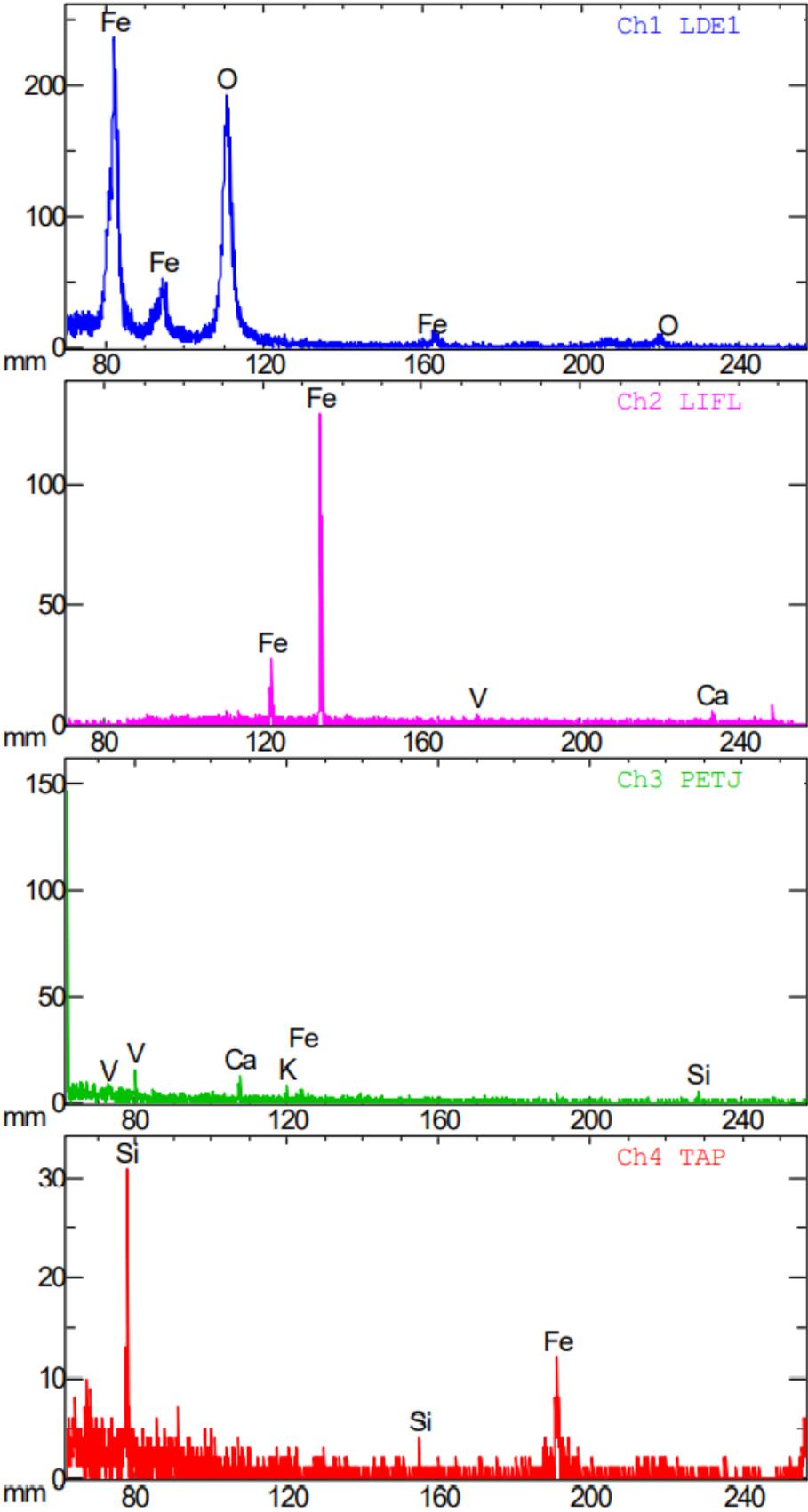


Figure 5.9 : Analyse semi quantitative du fil en acier utilisé

Les images de l'échantillon obtenues par le microscope à différents grossissements (x100, x500, x1000 et x1500) pour l'échantillon du fil en acier usé sont illustrées respectivement dans la figure 5.10(a), 5.10(b), 5.10(c) et 5.10(d) :

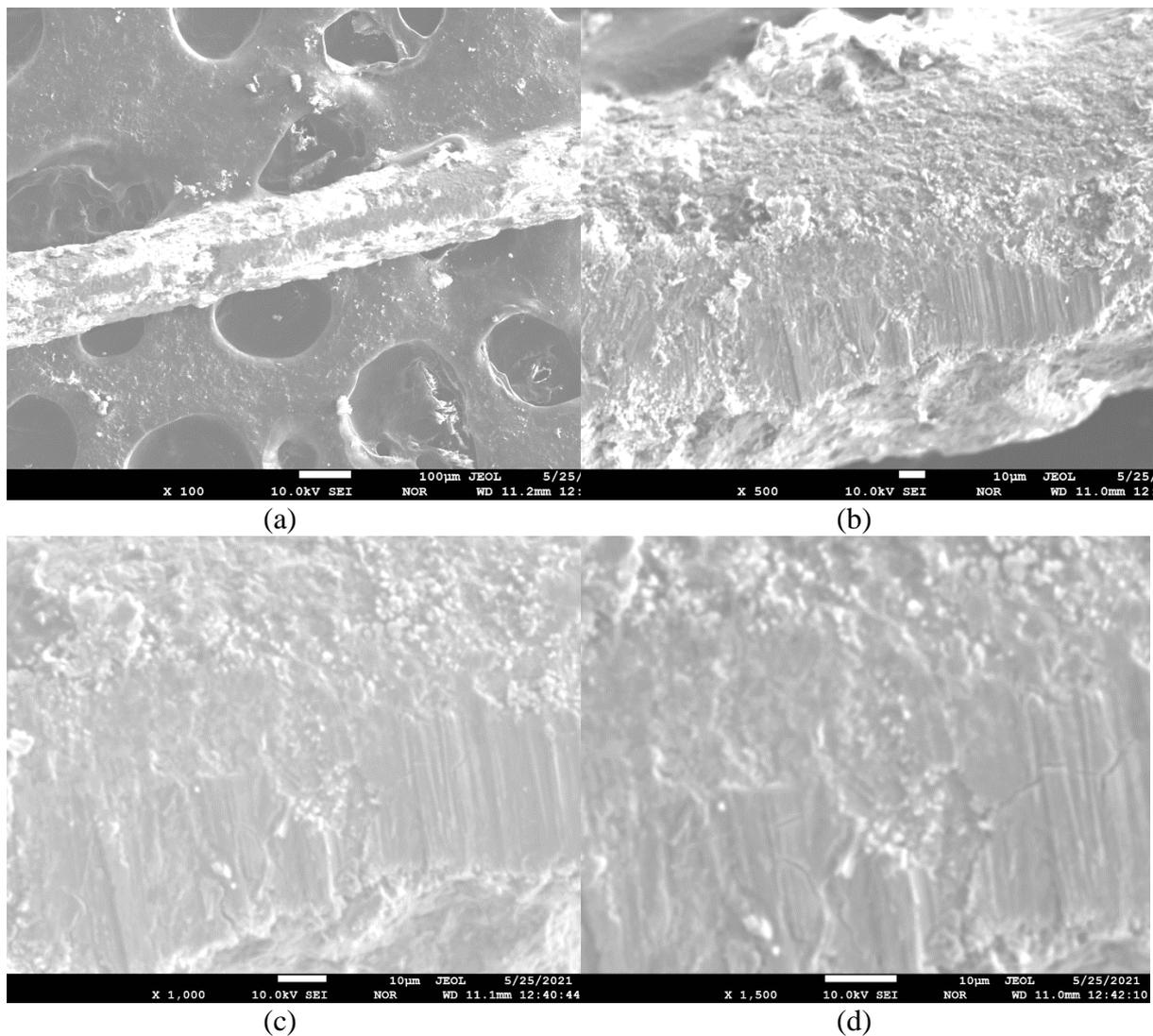


Figure 5.10 : Images microscopique du fil en acier usé à différents grossissements

5.3 Essais électrochimique de corrosion

Après avoir caractérisé les différents matériaux d'étude, leur comportement en corrosion est ici examiné. Ce chapitre vise à déterminer l'impact de la composition des matériaux sur la tenue à la corrosion, et les modifications engendrées par le sciage sur le comportement en corrosion des échantillons dans l'électrolyte en question. Pour cela, deux électrolytes distincts sont considérés : NaCl et HCl. Le premier est neutre et permet d'étudier l'influence des ions Cl^- connus pour être responsables du phénomène de piqûre. Le second est un milieu acide qui s'affranchit de l'action des ions chlorure et autorise l'étude de la corrosion par piqure.

5.3.1 Potentiel à circuit ouvert

La tension entre la WE et la RE immergés dans les solutions HCl 1N et NaCl 1N sans appliquer de courant externe pendant quelques minutes, jusqu'à ce que l'équilibre électrochimique soit atteint. Le potentiel qui en résulte se nomme potentiel de corrosion (E_{corr}), ce dernier sera également mis en évidence sur les courbes de polarisation potentiocinétique dans le prochain titre. Les résultats sont représentés dans le tableau 5.4.

Tableau 5.4 : Potentiel de corrosion des fils de sciage

Echantillon	Etat	HCl - V(mV)	NaCl - V (mV)
Acier	usé	-560	-480
	non usé	-400	-380
Diamanté	usé	-440	-480
	non usé	-300	-360

Nous remarquons que les fils en acier la tension varie entre de -560mV à -380mV qui sont plus négatifs que le fil diamantés allant de -480mV à -300mV. Un potentiel plus bas signifie que le métal est moins noble est donc plus actif à la corrosion. Ceci est dû à leur composition, le Cu et le Sn présents en pourcentage massique élevé dans les fils diamantés sont plus nobles que le Fe constituant le métal majoritaire composant les fils en acier. Ce qui explique aussi la baisse du potentiel de corrosion des fils après usage, si nous comparons la composition des fils en acier avant et après usage.

Nous remarquerons une augmentation du pourcentage du fer et une diminution du pourcentage du cuivre dans ce dernier. En effet, l'érosion de la surface du fil en acier après le sciage et la

diminution de son pourcentage massique en cuivre et en zinc le rend plus vulnérable aux agents extérieurs.

Les valeurs du potentiel libre des fils en acier dans la solution acide sont inférieures aux valeurs obtenues dans le milieu neutre, ce qui présume une sévérité de l'attaque corrosive de cette solution par rapport à l'autre. Tandis que c'est le contraire pour les fils diamantés l'attaque corrosive de la solution NaCl est plus sévère par rapport à l'attaque acide.

5.3.2 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation sont tracées en utilisant la méthode potentiocinétique. Cette méthode consiste à appliquer un potentiel variable à une électrode de travail par rapport à une électrode de référence et à mesurer l'intensité du courant auxiliaire.

Le balayage de potentiel commence à une tension de -1,0 V/ESH et se termine à une tension de +1,5 V/ESH, la vitesse de balayage est réglée à 2mV/s.

a) Fil métallique

Les courbes de polarisation liées aux fils en acier dans les deux milieux HCl et NaCl sont illustrées dans les figures (5.11) et (5.12) respectivement pour le HCl et pour le NaCl. Nous constatons que les courbes des figures (5.11) et (5.12) ont des allures différentes suivant le pH du milieu.

Les Tableaux 5.5 et 5.6 présentes les données électrochimiques : coefficient de Tafel cathodique (β_c) et anodique (β_a), densité de courant de corrosion (I_{corr}) et la résistance de polarisation (R_p) des fils en acier.

La région d'équilibre (transition entre les domaines cathodique et anodique) permet la déduction des paramètres E_{corr} , I_{corr} et R_p en utilisant l'équation 2.19 à partir desquels la résistance à la dissolution électrochimique est évaluée.

Une meilleure résistance à la corrosion peut se distinguer par une faible densité de courant de corrosion I_{corr} .

La résistance de polarisation R_p est un autre paramètre utile pour caractériser la résistance globale de l'échantillon à l'oxydation. Plus sa valeur est grande plus l'échantillon est mieux résistant à la corrosion

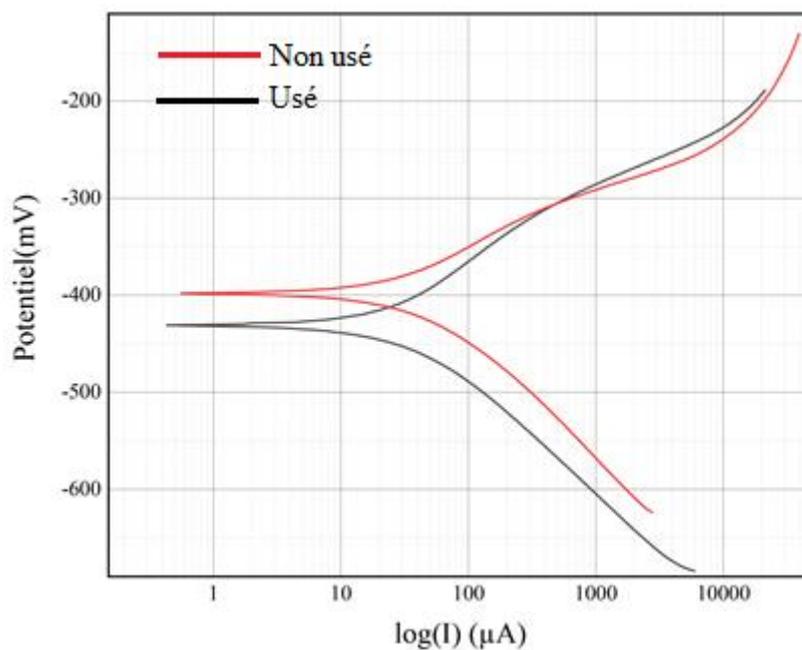


Figure 5.11 : Courbe de TAFEL $E=\log(I)$ du fil en acier non usé et usé dans un milieu acide de HCl

Tableau 5.5 : Paramètres électrochimiques des fils en acier dans le milieu HCl

Type de fil	État	β_a (mV)	β_c (mV)	I_{corr} (μA)	R_p numérique ($K\Omega$)
Acier	Non usé	103,579	103,579	29,554	0,761
	Usé	99,238	106,566	45,178	0,494

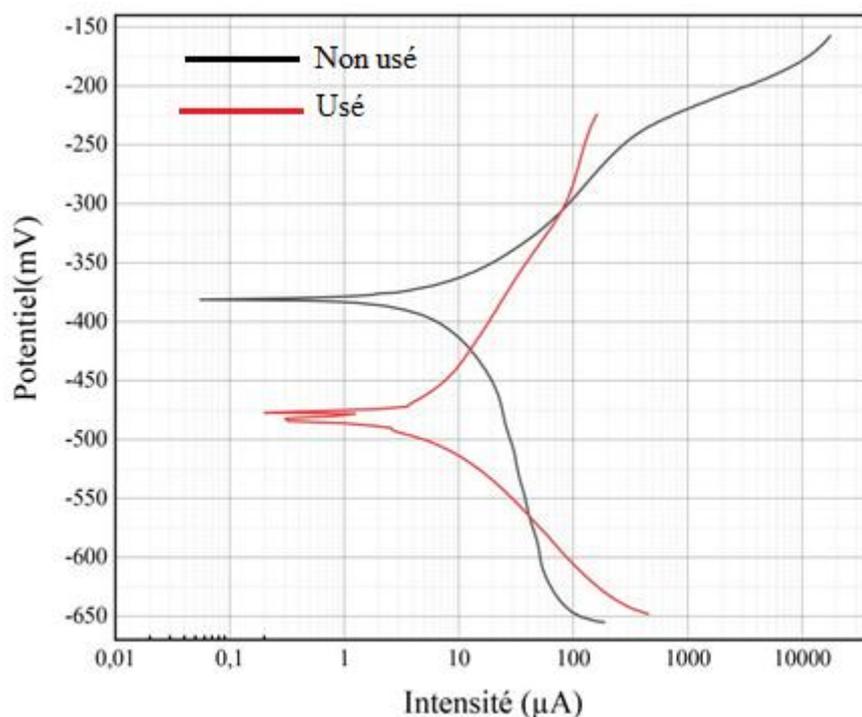


Figure 5.12 : Courbe de TAFEL $E=\log(I)$ du fil en acier non usé et usé dans un milieu neutre de NaCl

Tableau 5.6 : Les paramètres électrochimiques des fils en acier dans un milieu NaCl

Type de fil	État	β_a (mV)	β_c (mV)	Icorr (μA)	Rp numérique (K Ω)
Acier	Non usé	90,441	90,441	5,754	4,559
	Usé	120,836	120,836	7,782	2,523

Nous remarquons que les fils en acier non usé et usé résistent mieux à la corrosion dans le milieu neutre ($R_p=4,559K\Omega$, $R_p=2,523K\Omega$ et $I_{corr} =5,754 \mu A$, $I_{corr}=7,782 \mu A$) que dans le milieu acide ($R_p=0,761K\Omega$, $R_p=0,494K\Omega$ et $I_{corr}=29,554 \mu A$ et $I_{corr}=45,178 \mu A$).

La résistance des fils après usure diminue significativement. Ce qui est dû à l'érosion de la couche de revêtement en cuivre après le sciage.

b) Fils diamantés

Les courbes de polarisation liées aux fils en acier dans les deux milieux HCl et NaCl sont illustrées dans les figures (5.13) et (5.14) respectivement pour le HCl et le NaCl. Les courbes ont des allures différentes suivant le pH du milieu.

Les Tableaux 5.7 et 5.8 présentes les données électrochimiques : coefficient de Tafel cathodique (β_c) et anodique (β_a), densité de courant de corrosion (I_{corr}) et la résistance de polarisation (R_p) des fils en acier.

La région d'équilibre (transition entre les domaines cathodique et anodique) permet la déduction des paramètres E_{corr} , I_{corr} et R_p (en utilisant l'équation 2.19 à partir desquels la résistance à la dissolution électrochimique est évaluée.

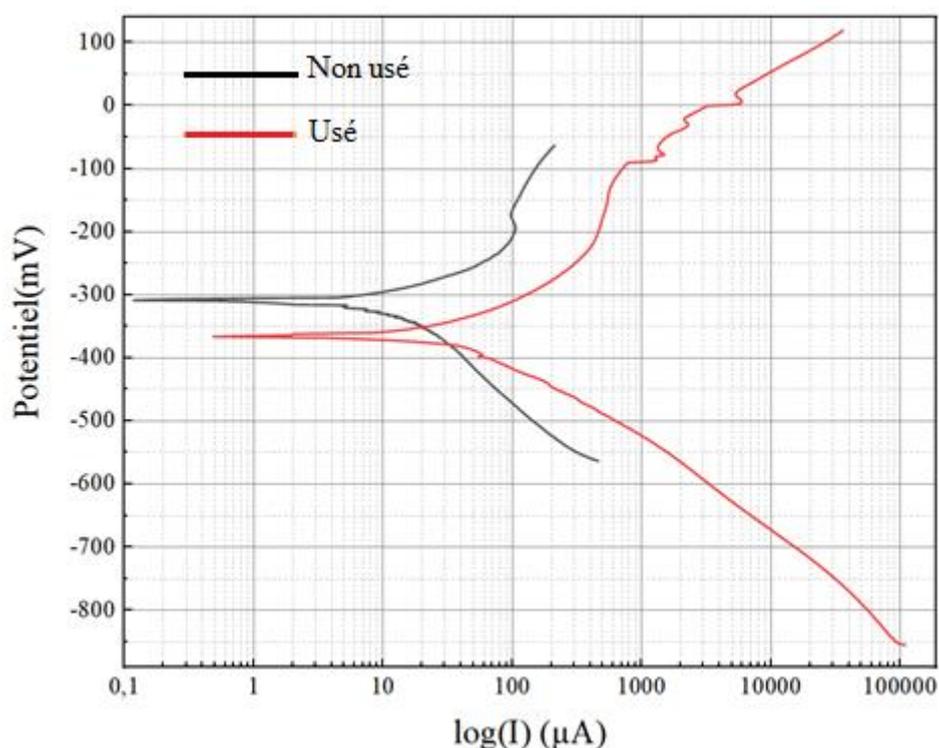


Figure 5.13 : courbe de TAFEL $E=\log(I)$ du fil diamantés non utilisé et utilisé dans un milieu acide en HCl

Tableau 5.7 : Paramètres électrochimiques des fils diamantés dans un milieu HCl

Type de fil	Etat	β_a (mV)	β_c (mV)	Icorr (μ A)	Rp numérique (K Ω)
Diamanté	Non utilisé	91,797	91,797	11,53	1,729
	Usé	182,261	142,566	78,494	0,443

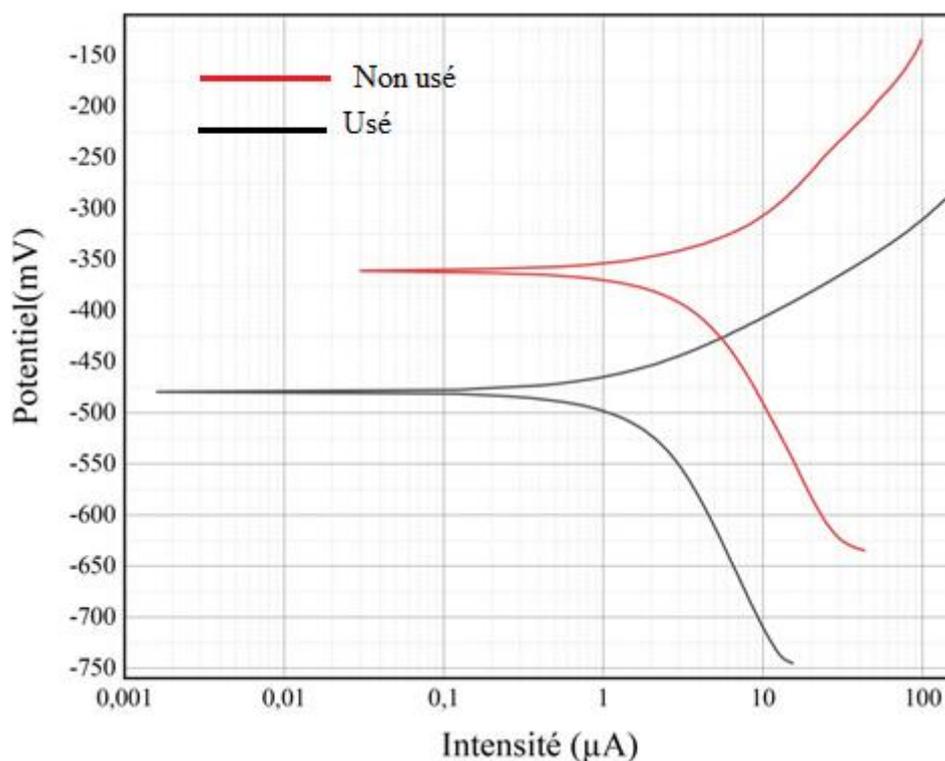


Figure 5.14 : Courbe de TAFEL $E=\log(I)$ du fil diamanté non utilisé et utilisé dans un milieu neutre en NaCl

Tableau 5.8 : Les paramètres électrochimiques des fils diamantés dans un milieu NaCl

Type de fil	Etat	β_a (mV)	β_c (mV)	Icorr (μ A)	Rp numérique (K Ω)
Diamanté	Non utilisé	92,148	92,148	1,175	17,026
	Usé	142,347	142,347	3,054	10,119

Nous remarquons que les fils diamantés résistent mieux à la corrosion dans le milieu neutre ($R_p=17,026\text{ K}\Omega$, $R_p=10,119\text{ K}\Omega$ et $I_{corr}=11,175\mu\text{A}$, $I_{corr}=3,054\mu\text{A}$) que dans le milieu acide ($R_p=1,729\text{K}\Omega$, $R_p=0,443\text{K}\Omega$ et $I_{corr}=11,53\mu\text{A}$, $I_{corr}=78,494\mu\text{A}$).

La résistance des fils après usure diminue significativement, ce qui est dû à l'érosion de la surface extérieure des fils maintenant les particules diamantées fixes. Son érosion fait disparaître les diamants et donc favorise la circulation du courant dans les fils et ainsi diminue leur résistance à la corrosion.

Nous observons des pics anodiques autour de -100mV à 0V dans le fil non métallique utilisé dans la solution acide. L'apparition de ces pics est peut-être due à l'hétérogénéité de surface du fil. En effet, après l'étape de sciage les grains de diamants disparaissent laissant apparaître des vides sur les fils. La formation des pics fait référence à une corrosion par piqures.

Nous remarquons sur la courbe une augmentation significative de la densité de courant dans le fil en acier après usage, ce qui est dû à la circulation plus libre du courant sur sa surface après disparition des grains de diamants.

5.3.3 Vitesse de corrosion

Les paramètres I_{corr} et R_{corr} déterminés par les courbes de Tafel (figures 5.10 à 5.13) sont représentés dans le tableau 5.9. La résistance de polarisation R_p et la vitesse de corrosion (résultats de Miller) sont données dans le tableau 5.10.

Tableau 5.9 : Paramètres électrochimiques des fils en Acier

Type de fil	Etat	HCl		NaCl	
		R_p (K Ω)	I_{corr} (μA)	R_p (K Ω)	I_{corr} (μA)
Acier	Non utilisé	0,761	29,554	4,559	5,754
	Usé	0,494	45,178	2,523	7,782
Diamanté	Non utilisé	1,728	11,53	1,703	1,175
	usé	0,442	78,494	1,012	3,054

Tableau 5.10 : Relation entre la résistance de polarisation R_p et la vitesse de corrosion

Vitesse de corrosion	Résistance de polarisation R_p ($K\Omega$)	Courant de corrosion I_{corr} (μA)
État passif	>250	<0,2
Faible / modérée	250-25	0,2-1
Élevée	25-2,5	1-10
Très élevée	<2,5	>10

Nous remarquons que les valeurs des résistances de polarisation R_p calculées pour tous les échantillons dans la solution HCl sont inférieures à $2,5K\Omega$ et que le courant de corrosion est supérieur à la valeur de $10\mu A$, cela correspond selon le tableau 5.10 à une vitesse de corrosion très élevée.

Par ailleurs, nous remarquons que les valeurs des résistances de polarisation R_p calculées pour les fils diamantés et les fils en acier dans la solution NaCl sont supérieurs à $2,5K\Omega$ et que le courant de corrosion est entre $1\mu A$ et $10\mu A$, cela correspond selon le tableau 5.10 à une vitesse de corrosion élevée. Les données montrent que la corrosion est plus accentuée pour les fils en acier par rapport aux fils diamantés.

Le phénomène de corrosion se développe plus rapidement sur les fils plongés dans la solution HCl que dans la solution NaCl, ce qui démontre l'agressivité du milieu acide sur les fils.

5.4 Conclusion :

Nous avons constaté que le potentiel de corrosion des fils en acier est inférieur à celui des fils diamantés. Un potentiel plus bas signifie que le matériau est moins noble est donc sujette à la corrosion. Ceci est dû à leur composition, le Cu et le Sn présents en pourcentage massique élevé dans les fils diamantés sont plus nobles que le Fe constituant le métal majoritaire composant les fils en acier. Ce qui explique aussi la baisse du potentiel de corrosion des fils après usage, si nous comparons la composition des fils en acier avant et après usage.

Les valeurs du potentiel de corrosion des fils en acier dans la solution acide sont inférieures aux valeurs obtenues dans le milieu neutre, ce qui présume une sévérité de l'attaque corrosive du milieu acide.

L'état de surface du fil impacte la corrosion. Nous avons remarqué une circulation plus libre du courant dans le fil diamanté usé après la disparition des grains de diamants ce qui a entraîné l'augmentation de la vitesse de corrosion.

Chapitre 6 : Optimisation du procédé de sciage par application de la méthode DMAIC

6.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de proposer une solution pour optimiser le procédé de sciage par le déploiement de la démarche DMAIC. Nous allons d'abord déterminer les effets du sciage, analyser le procédé pour déterminer les causes racines et finir par une comparaison entre les résultats du procédé de sciage tel qu'il est et les résultats de la solution suggérée.

6.2 Présentation de la démarche DMAIC

6.2.1 Définition de la démarche

La démarche DMAIC est une méthodologie ordonnée et rigoureuse utilisée en amélioration des performances et plus particulièrement en amélioration continue des processus ou pour toute résolution de problème. La DMAIC propose un cadre d'analyse s'appuyant sur les principaux éléments qui caractérisent l'approche Six Sigma, permettant de réaliser des objectifs tels que les objectifs de satisfaction clients, d'économie de moyens, de bonheur au travail ou encore de protection de l'environnement en s'appuyant sur l'expression des attentes clients, des données objectives permettant de mesurer la performance d'un processus, la recherche des sources de dysfonctionnement et les axes potentiels d'améliorations, la mise en œuvre d'une dynamique de progrès. Elle se compose de 5 étapes dont les initiales forment l'acronyme DMAIC.

6.2.2 Phases DMAIC

Une démarche DMAIC se décompose en 5 étapes principales :

- **Define (Définir)**

Il s'agit à cette étape de poser le problème, identifier sur quels produits se trouvent les défauts, sélectionner avec précision les défauts mesurables, délimiter le champ de travail et fixer des objectifs ; l'objectif à atteindre en cohérence avec les attentes client. Cette phase peut faire intervenir des outils tels que l'audit, le diagnostic, l'interview, la méthode de résolution de problème QQQQCP (Qui ? Quoi ? Où ? Quand ? Comment ? Pourquoi ?).

- **Mesure (Mesurer)**

La deuxième phase est celle de la mesure. Cette phase, correspond à l'observation des faits. Au cours de celle-ci, il s'agit de mesurer les données quantitatives et de réunir les données qualitatives. En d'autres termes, la phase M consiste à collecter des données pour les interpréter tout en s'assurant de la fiabilité des observations.

- **Analyse (Analyser)**

La phase A, pour analyser, correspond à l'établissement du diagnostic. Il s'agit d'identifier les causes de variabilité et de comprendre pourquoi les défaillances se produisent. La phase A est étroitement liée à la phase M. En effet, l'analyse s'effectue à partir des données collectées lors de la phase de mesure afin d'établir un diagnostic factuel résumé dans un diagramme d'Ishikawa. Cette phase passe par plusieurs étapes. Il s'agit d'abord d'examiner le processus de près et d'inspecter visuellement les données. Ensuite, il faut faire un brainstorming des causes potentielles du problème et effectuer une vérification des différentes causes identifiées.

- **Improve (Innover/ Améliorer)**

Sur la base des résultats de l'analyse menée précédemment, il s'agit d'établir les solutions qui doivent permettre de mettre sous contrôle le processus afin de réduire les variabilités. Lorsque plusieurs solutions sont imaginées, elles pourront être hiérarchisées, pour leur mise en œuvre.

Cette phase particulièrement importante peut se dérouler dans certains cas précis en plusieurs étapes. Ceci afin de prendre le temps de tester et de valider les solutions les plus adéquates.

- **Control (Contrôler/ maîtriser)**

Cette dernière phase vise à pérenniser la solution définie dans la phase précédente en mettant en place des indicateurs de suivi ou de supervision de la maîtrise du processus.

6.3 Déploiement de la démarche

6.3.1 Phase D : Définir

L'étape de sciage a une part significative du coût final du module photovoltaïque, elle représente 18% du coût final du module. L'étape de découpe en plaquettes est cruciale dans le contexte de la réduction des coûts d'une part et de l'amélioration du rendement des cellules finales d'autre part. Ainsi, les principaux enjeux qui se posent au niveau de cette étape technologique sont :

- La réduction des pertes de matière au cours de la découpe ; La découpe par la scie à fil induit un trait de coupe du même ordre de grandeur d'épaisseur pour chaque plaquette. Actuellement plus de 50 % de la matière découpée est perdue et n'est pas récupérée.
- L'augmentation de la productivité ; le nombre de tranches obtenues par découpe, la durée de la découpe, le nombre de découpe par fil sont autant de paramètres qui limitent cette productivité.

L'optimisation de cette étape est d'une importance majeure pour réduire les pertes économiques en terme de coût et de temps et réduire les impacts environnementaux liés aux produits utilisés.

Pour notre étude, nous allons nous focaliser sur l'étape que nous avons jugée critique qui est celle de sciage de briquettes en plaquettes.

6.3.2 Phase M : Mesurer

Dans cette phase nous allons donner le nombre et l'épaisseur des plaquettes produites avant et après traitement de décapage chimique. L'épaisseur après traitement concerne l'épaisseur du *wafers* après le décapage cité dans le paragraphe (1.6) pour l'élimination de la zone de silicium endommagée par le sciage.

Tableau 6.1 : Résultats du sciage MWSS

Nombre	4000
Epaisseur de la plaquette avant traitement	360 μm
Epaisseur de la plaquette après traitement	280 μm
Pertes dues au traitement de décapage	7,35 kg
Temps de sciage	6 h

En plus des pertes de 46,94 kg de l'étape de sciage, le traitement des plaquettes engendre aussi une perte de 7,35 kg.

L'opération de sciage est une étape importante dans la fabrication des panneaux photovoltaïques. L'état de surface des plaquettes joue un rôle important sur le rendement sur la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique et donc sur le rendement énergétique.

Les principaux effets sur la surface des plaquettes sont la variation de l'épaisseur totale et la morphologie des plaquettes :

- **Variation de l'épaisseur totale TTV**

Le MWSS provoque une non-uniformité dans l'épaisseur de la plaquette, conduisant à une variation de l'épaisseur totale (TTV), comme le montre la figure (3.3a) le fil se déplace dans

une seule direction et l'épaisseur de la couche de suspension autour du noyau diminue, avec la diminution de la granulométrie, à mesure que le fil traverse la brique de silicium. Il en résulte des plaquettes effilées plus fines du côté où le fil est entré.

- **Morphologie de surface**

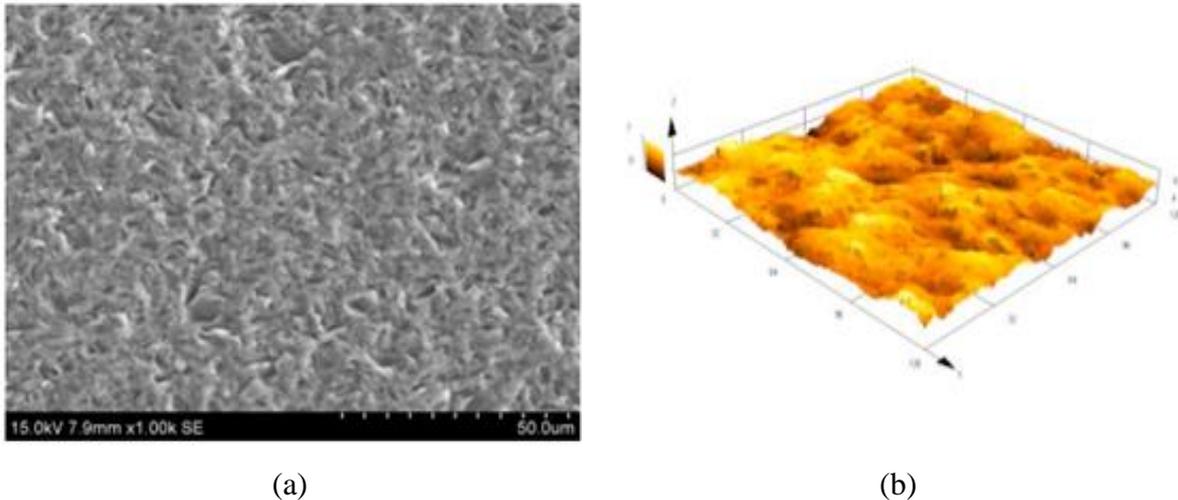


Figure 6.1 : Images MEB de la surface de la plaquette mc-Si sciée au slurry (a) et de sa correspondance topographique par microscopie confocale (b) [28]

- La topographie de surface tridimensionnelle de la plaquette sciée en suspension montre des pics et des vallées.
- Les plaquettes sciées présentent une surface rugueuse avec une texture aléatoire. Cette rugosité s'observe dans la figure (6.1) donnée par le (Microscope électronique à balayage) MEB.
- Cette rugosité est élevée et diminue le long de la direction de sciage à mesure que les tailles nominales des grains abrasifs SiC changent lorsqu'ils sont transportés à travers le canal de sciage.

6.3.3 Phase A : Analyser

Pour cette étape, nous allons d'abord appliquer la méthode des 5 pourquoi afin de déterminer les causes racines des effets recensés dans la phase mesure et nous allons, par la suite, schématiser sur un diagramme Ishikawa.

- **Les 5 pourquoi**

1) Pourquoi le procédé n'est pas performant ?

- La productivité est faible.
- Il y a une perte importante de matière première qui n'est pas récupérée.

2) Pourquoi la productivité est faible et la matière première n'est pas récupérée ?

Productivité faible :

- Nombre de plaquettes produites par lingot est faible.
- Temps de découpage est lent.
- Nombre de découpe par fil est réduit.

Matière première non récupérée :

- Le recyclage de la boue de sciage contenant la matière première est complexe, couteux et énergivore, il n'est pas applicable à l'échelle industrielle.

3) Pourquoi le nombre de plaquettes est faible, le nombre de découpe par fil est réduit et le recyclage est complexe ?

Nombre de plaquettes faible :

- Les plaquettes produites sont épaisses.
- Vitesse de découpe lente.

Nombre de découpe par fil réduit :

- La vitesse de corrosion des fils est élevée.

Recyclage complexe :

- Recyclage complexe car il y a des difficultés de séparer le silicium Si du carbure de silicium SiC donc il y a génération de grandes quantités de déchets dont le traitement est onéreux.

4) Pourquoi les plaquettes sont épaisses et la vitesse de corrosion des fils est élevée ?

Plaquette épaisses :

- Le diamètre des fils est épais.
- Le pas des guides fils utilisé est large.
- Le diamètre du carbure de silicium est gros.

Vitesse de corrosion élevée :

- L'état de surface des fils est initialement affecté par la corrosion.
- Sollicitations mécaniques des fils lors du sciage entraînent leurs corrosions.

5) Pourquoi le pas des guides fils est épais et pourquoi les fils sont corrodés avant utilisation ?

- La machine utilisée est ancienne.
- Mauvaises conditions de stockage des fils : humidité du milieu entraîne la corrosion et aucun moyen n'est mis en place pour les protéger.
-

• **Le diagramme Ishikawa**

Le diagramme Ishikawa est donné dans la figure (6.2).

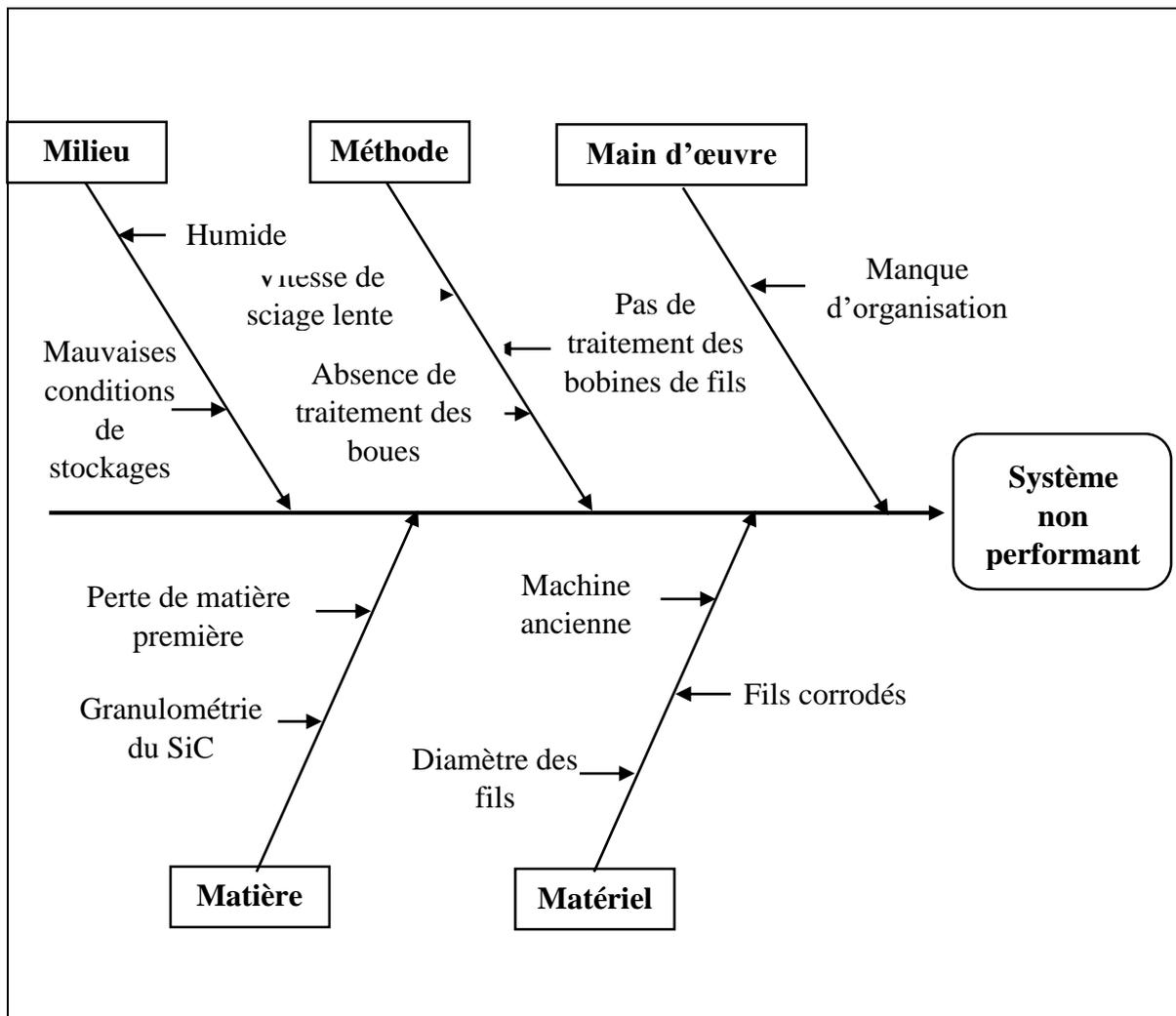


Figure 6.2 : Diagramme Ishikawa

6.3.4 Phase I : Améliorer (Improve)

Les étapes citées précédemment montrent que la méthode de sciage MWSS présente plusieurs défauts impactant considérablement la performance du procédé de sciage. Nous citons : l'épaisseur des fils et du pas des guides fils et l'utilisation des produits difficilement recyclage et nuisible à l'environnement. Actuellement, cette méthode de sciage est de moins en moins utilisée par les industriels.

Les innovations de l'industrie permettent aujourd'hui un sciage à fil diamanté à abrasif fixe, cette technique a vite remplacé celle du sciage MWSS, sa part de marché a atteint 100% en 2018 [29].

Cette technique offre plusieurs avantages incontestables, nous citons :

- Utilisation d'un fil plus fin.
- Réduction de moitié le temps de sciage.
- Utilisation d'un fluide de coupe à base d'eau.

Cette méthode permet d'augmenter considérablement la productivité en réduisant l'épaisseur des plaquettes qui sont actuellement de l'ordre de 180 μ m. Elle permet aussi de récupérer facilement la matière première perdue lors du découpage car le rejet sera constitué juste à base d'eau et de fragments de silicium. Pour une épaisseur de plaquette de 180 μ m, nous pouvons atteindre une capacité de production de 8000 plaquettes par lingot au minimum, cela dépendra essentiellement du diamètre du fil. Cette méthode de sciage à fil diamanté améliore considérablement l'épaisseur et la morphologie de la surface des plaquettes :

- **Morphologie de surface**

- La topographie de surface tridimensionnelle de la plaquette sciée au fil diamanté est dominée par de longues rainures avec des indentations réparties de manière aléatoire (Figure 6.3 b). Les profondeurs des rainures et des creux dans les plaquettes sciées au fil diamanté sont généralement plus petites que dans les plaquettes sciées en suspension, ce qui implique une meilleure finition de surface des plaquettes sciées par le DWS.
- Les plaquettes sciées au diamant présentent de nombreuses rainures de coupe lisses ou des marques de scie dans le sens de la coupe donc la surface est moins rugueuse.

6.3.5 Phase C : Contrôler

Dans cette étape, nous allons donner les résultats que nous pouvons atteindre suite à l'application du procédé de sciage DWS par rapport au sciage MWSS. Les résultats sont illustrés dans le tableau 6.2.

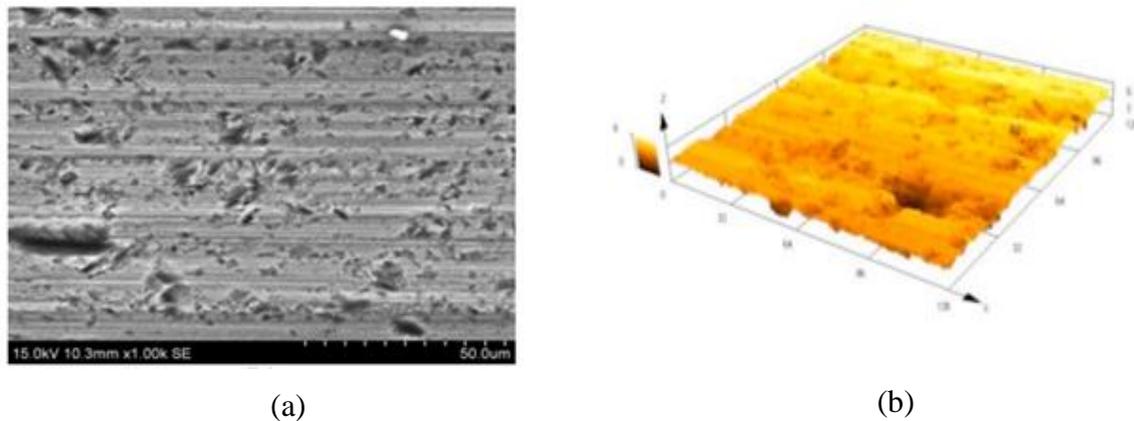


Figure 6.3 : Images MEB d'une plaquette sciée au DWS (a) et sa correspondance topographique par microscope confocale (b) [28]

Tableau 6.2 : Résultats du procédé DWS

Caractéristique	DWS	MWSS
Epaisseur	180 μm	360 μm
Nombre de plaquettes	8000 plaquettes/lingot	4000 plaquettes/lingot
Temps de sciage	3h	6h

La réduction de la perte de matière première dépendra du diamètre du fil utilisé.

Cette méthode a un fort impact économique, environnemental et social. Les principales différences entre les deux méthodes DWS et MWSS sont données dans le tableau (6.3).

Tableau 6.3 : Différences entre le sciage DWS et MWSS

	Sciage au fil diamanté (DWS)	Sciage MWSS
Environnement	<ul style="list-style-type: none"> - Rendement réduit de la perte de saignée, économisant du matériel et préservant les ressources pour l'avenir. - Utilisation d'un fluide de coupe à base d'eau réduit les déchets dangereux. 	<ul style="list-style-type: none"> - Perte de saignée plus élevée, engendrant une consommation du matériau plus importante. - L'utilisation du PEG augmente les déchets dangereux.
Société	<ul style="list-style-type: none"> - Réduit les impacts environnementaux et l'impact sur la santé publique. - Une énergie propre abordable pour une plus grande population. 	<ul style="list-style-type: none"> - Impacts environnementaux plus importants et impact sur la santé publique. - Coût comparative plus élevé, moins abordable et impact limité sur la population.
Economie	<ul style="list-style-type: none"> - Productivité plus élevée (taux de coupe 2x -3X) - Plaquettes plus résistante, cycle de vie plus long. - Réduction des coûts de traitement des déchets. - Le recyclage du silicium du fluide de coupe à base d'eau est moins cher. 	<ul style="list-style-type: none"> - Productivité plus faible. - Plaquette Plus fragile entraînant un cycle de vie réduit. - Coût plus élevé pour le traitement des déchets. - Le recyclage du silicium à partir des boues est coûteux.

6.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu faire une optimisation du procédé de sciage en appliquant la méthode DMAIC. Nous avons d'abord défini le périmètre de l'étude qui est le sciage de briquettes en plaquettes, nous avons donné par la suite les différents effets du sciage sur la perte de matière, la productivité de la technique ainsi que son impact sur l'état de surface des plaquettes.

Nous avons analysé le procédé par la méthode des 5 pourquoi pour déterminer les causes racines et nous les avons schématisés sur le diagramme Ishikawa.

A la fin nous avons proposé une solution pour améliorer le procédé en remplaçant le sciage MWSS par le sciage DWS. Ce dernier augmente considérablement la productivité du sciage par l'augmentation du nombre de plaquettes par lingot, diminue le temps de coupe, améliore l'état de surface des plaquettes donc leur rendement et facilite la récupération de la matière première qui est coûteuse.

Conclusion Générale

Ce travail a été effectué au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Énergétique (CRTSE) en collaboration avec l'École Nationale Polytechnique (ENP), il a été motivé par les problèmes rencontrés au CRTSE lors de l'étape de sciage pour la production des plaquettes de silicium servant de base pour les cellules photovoltaïques et qui engendre une quantité considérable de déchets solides de fils usagés et corrodés et des rejets liquides contenant différentes substances chimiques.

Le premier volet de l'étude concerne la caractérisation de deux types de fils de sciage, fil en acier et le fil diamanté, utilisés lors de l'opération de sciage de briquettes et de lingots afin de visualiser l'état de leurs surfaces et de déterminer les éléments qui les constituent.

La caractérisation par EPMA a montré que l'état de la surface des fils en acier est lisse, mais qui présente par endroit des protubérances dues peut-être à la formation des oxydes métalliques et qui sont accentués par les conditions de stockage et aussi par l'usure. Les résultats montrent que les fils de sciage des briquettes (fils en acier) sont constitués, en pourcentages massiques, de 80 % en Fe, 14 % en Cu et 6 % en Zn avant usage et de 99,1 % en Fe, 0,6 % en Cu et 0,3 % en Zn après usage. Ces résultats montrent le relargage de certains éléments constituant les fils en acier au cours de son utilisation.

Les fils de sciage des lingots (fils diamantés) sont constitués, en pourcentage massique, de 50 % en Cu, 48 % en Sn et des traces de Fe, Zn et Ca, avec une surface lisse, non altérée par les conditions de stockage et par l'utilisation, ce qui dénote la bonne stabilité des fils diamantés.

Après avoir pris connaissance de la composition des fils, un suivi de la corrosion sur ces derniers a été réalisé dans deux milieux différents, un milieu neutre d'électrolyte NaCl 1N et un milieu acide agressif HCl 1N. Pour cela, nous avons réalisé deux essais électrochimiques stationnaires :

- Un suivi du potentiel à l'abandon nous a permis d'observer que les fils métalliques sont plus réactifs que les fils diamantés dans un milieu corrosif,
- La polarisation potentiocinétique nous a permis aussi de déterminer les paramètres (*I_{corr}*, *E_{corr}*) et les coefficients de TAFEL qui nous ont renseigné sur le mécanisme de corrosion grâce au calcul de la résistance de corrosion et l'estimation de la vitesse de corrosion.

Cette étude nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Les fils résistent mieux à la corrosion dans le milieu neutre que dans le milieu acide.
- La résistance des fils diamantés après usure à la corrosion diminue considérablement. Ceci est dû à la disparition des grains de diamant après le sciage.
- Le phénomène de corrosion se développe plus rapidement sur les fils dans un milieu acide que dans un milieu neutre.

À la fin, nous avons proposé une solution pour améliorer la performance du procédé de sciage en déployant une démarche DMAIC. La solution à notre problématique est de comparer les résultats entre le procédé actuel et le procédé proposé. Nous avons proposé de remplacer le procédé MWSS par le DWS. Le DWS est le procédé le plus utilisé actuellement dans les industries photovoltaïques, il permet d'augmenter le nombre de plaquettes produites par lingot et de diminuer le temps de sciage d'au moins deux fois, il améliore la surface de la plaquette ce qui améliorera le rendement et l'utilisation d'un fluide de coupe à base d'eau, ce qui permettra la récupération du silicium et la réduction des déchets dangereux.

Références bibliographiques

- [1] SOUIDI, Ramzi. *Étude des propriétés physiques et chimiques de la surface des substrats de silicium après découpe dans les applications aux cellules solaires photovoltaïques*. Thèse de doctorat : Physique des matériaux. Grenoble Alpes : École Doctorale de Physique, 2016. 206 p.
- [2] Yang Liu, Jian Kong, Yanxin Zhuang, Pengfei Xing, Huayi Yin, XuetaoLuo. Recycling high purity silicon from solar grade silicon cutting slurry waste by carbothermic reduction in the electric arc furnace. *Journal of Cleaner Production* [En ligne]. 2019, vol. 224, pp. 709-718. [Consulté le 05/08/2021]
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.187>
- [3] BOUTOUCHENT-GUERFI, Nabila, BOUSSOURDI, Mohamed Amine, LAMI, Ahmed, OULDHAMOU, Malek, DROUCHE, Nadjib. Dry Magnetic Separation on the Recovery of Metal Fragments from Kerf Slurry Waste Produced during the Manufacture of Photovoltaic Solar Cells. *Silicon* [En ligne]. 2020, vol. 13, pp. 149-153. [Consulté le 05/08/2021]
DOI : <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00412-6> /
- [4] International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV), 11th edition, 2020.
- [5] William W. Emmett, Geological Survey Professional Paper. Idaho : U.S. Government Printing Office, 1975
- [6] CARTON, Louise. *Mechanical properties of thin silicon wafers for photovoltaic applications : influence of material quality and sawing process*. Thèse de doctorat : Génie Mécanique. Lyon : Institut National des Sciences Appliquées, 2020. 230 p.
- [7] DE SOUSA, Matthias. *Contribution à la purification de déchets de silicium solaire oxydé à l'aide d'un procédé assisté par plasma thermique*. Thèse de doctorat : Matériaux et traitements de surface. Limoges : École Doctorale n°522, 2014. 205 p.

- [8] SAFARIAN, Jafar, TRANELL, Gabriella, TANGSTAD, Merete. Processes for upgrading metallurgical-grade silicon to solar-grade silicon. *Energy Procedia* [En ligne]. 2012, vol. 20, pp. 88-89. [Consulté le 12/08/2021]
DOI: 10.1016/j.egypro.2012.03.011
- [9] C. Miquet et B. Gaiddon, « Systèmes photovoltaïques : fabrication et impact environnemental », *Hespul*, p. 1-35, 2009.
- [10] SANTARA, Fatoumata, Bintou. *Cristallisation du silicium photovoltaïque sous induction électromagnétique : étude d'une vanne de rétention et de la ségrégation sous brassage*. Thèse de doctorat : Mécaniques de fluides, Procédés, Énergétique. Grenoble : Institut Polytechnique de Grenoble, 2010. 193 p.
- [11] DEGOULANGE, Julien. *Purification et caractérisations physico-chimiques et électriques de silicium d'origine métallurgique destiné à la conversion photovoltaïque*. Thèse de Doctorat : Mécaniques de fluides , Énergétique et Procédés. Grenoble : Institut National Polytechnique, 2008. 188 p.
- [12] DE COLIGNY, Pierre Raoult. *Analyse et optimisation du procédé de découpe de plaques de silicium*. Thèse de doctorat : Sciences et Génie des Matériaux. Paris : École des Mines de Paris, 2002. 181 p.
- [13] MAMBRINI, Thomas. *Caractérisation de panneaux solaires photovoltaïques en conditions réelles d'implantation et en fonction des différentes technologies*. Thèse de doctorat : Physique. Paris : Université PARIS-SUD, 2014. 178 p.
- [14] International standard organization. *Corrosion of metals and alloys—Basic terms and definitions* [en ligne], ISO 8044, 1999. Geneva : ISO, 1999. [Consulté le 26/07/2021].
Disponible à l'adresse suivante : <https://www.iso.org/fr/standard/26132.html>
- [15] BENSABRA, Hakim. *Cours de Corrosion et Protection des Métaux - première année Master Génie des Matériaux* [En ligne]. Université de JIJEL, 2016, 87p.

- [Consulté le 24/05/2021]. Disponible sur : [https://www.exoco-lmd.com/corrosion-et-protection-des-metaux/cours-corrosion-et-protection-des-metaux-\(cpm\)/?action=dlattach;attach=7857](https://www.exoco-lmd.com/corrosion-et-protection-des-metaux/cours-corrosion-et-protection-des-metaux-(cpm)/?action=dlattach;attach=7857)
- [16] *Cours de corrosion et protections* [En ligne]. Toulon : Institut des Sciences de l'Ingénieur, 39 p. [Consulté le 12/07/2021]. Disponible sur : <https://www.univ-chlef.dz/ft/wp-content/uploads/2020/04/Cours-de-Corrosion-2020-1.pdf>
- [17] S. BENZAADA. *Cours de Corrosion* [En ligne]. Université de Biskra, 79p. [Consulté le 13/06/2021]. Disponible sur <https://www.univ-biskra.dz/enseignant/bensaada/corrosion.pdf>
- [18] DEBAB, Houria. *Synthèse et étude du comportement électrochimique de ligands bases de schiff et leurs complexes métalliques*. Thèse de doctorat : Chimie Appliquée. Sétif : Université FERHAT ABBAS-SETIF-1, 2018. 195 p.
- [19] DOB, Karima. *Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances vertes sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux*. Thèse de doctorat : Mécanique des matériaux et des surfaces. Skikda : Université 20 Août 1955, 2018. 192 p.
- [20] MULLER, Johanna. *Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate*. Thèse de doctorat : Chimie et Science des matériaux. Paris : Université de PARIS-EST, 2010. 270 p.
- [21] M. Stern, A.L. Geary. Electrochemical Polarization : I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. *Journal of the Electrochemical Society*. 1957, vol. 104, pp. 56-63. [Consulté le 26/07/2021].
Disponible : <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2428496/pdf>

- [22] J. B. E. Be. Un fil de scie avec des particules abrasives en partie intégrées dans un fil métallique et en partie tenue par un liant organique, « WO 2010/125085 A1 ». n° 12, 2010.
- [23] T.Y. WANG, Y.C. LIN, C.Y. TAI, R. SIVAKUMAR, D.K. RAI, C.W. LAN. A novel approach for recycling of kerf loss silicon from cutting slurry waste for solar cell applications. *Journal of crystal growth*. 2008, vol.310, pp. 3403–3406. [Consulté le 26/07/2021].
DOI : 10.1016/j.jcrysgro.2008.04.031
- [24] ARAIBIA, Hiba, GUERFI-BOUTOUCHENT, Nabila, TAZIBET, Sana, BOUKHEMIKHEM, Zahira, IZRI, Yasmine. Identification of the silica nanoparticles appeared in the slurry generated during the sawing step to manufacture the photovoltaic cells. *Silicon*, 2020, vol. 13, pp. 2763-2769. [Consulté le 12/08/2021].
DOI : <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00622-y>
- [25] MUN, Christian. *Etude du comportement du produit de fission ruthénium dans l'enceinte de confinement d'un réacteur nucléaire, en cas d'accident grave*. Thèse de doctorat : Physique. Paris : Faculté des sciences d'Orsay, 2007. 202 p.
- [26] MOY, Aurélien. *Contribution à la modélisation physique du dosage des actinides par microanalyse électronique*. Thèse de doctorat : Physique. Montpellier : Université Montpellier 2, 2014. 217 p.
- [27] VersaSTAT 3, manuel d'utilisation, Princeton Applied Research
- [28] S. N. Melkote, C. Yang, A. Kumar, and H. Wu. Wafering of Photovoltaic Silicon. International Conference on Precision, Meso, Micro, and Nano Engineering (COPEN), 2013.
- [29] International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV), 11th edition, 2020.